

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 770**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2006 PCT/US2006/020725**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2006 WO06138050**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2006 E 06771470 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 1913048**

54 Título: **Composición catalítica y proceso que usa la misma**

30 Prioridad:

14.06.2005 US 152427

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.06.2020

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

BONAPERSONA, VITTORIO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 764 770 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición catalítica y proceso que usa la misma

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición catalítica útil en la producción de isocianurato que contiene poliuretano, uretano, grupos urea y/o biuret. La composición catalítica también se puede usar en la formación de un polímero celular que es útil como aislamiento térmico.

Las espumas rígidas que contienen uretano y predominantemente grupos isocianurato (espumas PIR) se conocen desde hace algún tiempo. Los hidrocarburos, hidrocarburos parcialmente halogenados y dióxido de carbono generado químicamente se usan normalmente como agentes de expansión en la producción de espumas rígidas.

10 Los carboxilatos de metales alcalinos disueltos en polioles que tienen un alto valor de OH se usan generalmente como catalizadores en la producción de espumas rígidas. Normalmente se usa 2-etilhexanoato potásico disuelto en etileno o di-etilenglicol, con una concentración de glicol del 25 por ciento al 50 por ciento, debido a su actividad y coste relativamente bajo. Sin embargo, cuando se introducen cantidades relativamente grandes de estas composiciones catalíticas en la producción de espumas rígidas, el índice se reduce a tal punto que el nivel de propiedad de las
15 espumas se ve afectado negativamente. En particular, la estabilidad dimensional de los productos de espuma se ve seriamente afectada, y la resistencia al fuego del polímero se reduce por la presencia de grupos uretano.

En la Patente de Estados Unidos N.º 5.084.485, se usa agua para reemplazar el polirol con alto contenido de OH como disolvente para un carboxilato alcalino. Sin embargo, esta solución no es adecuada para formulaciones que emplean un bajo nivel de agua, como el uso de un poliisocianato en la formación de una espuma de aislamiento o espuma de
20 alta densidad donde la presencia de una cantidad relativamente grande de agua es perjudicial. Además, el uso de la composición catalítica descrita en la Patente de Estados Unidos N.º 5.084.485 como componente para la formación de espumas PIR da como resultado propiedades indeseables. Más particularmente, una cantidad relativamente grande de carboxilatos de metales alcalinos disueltos en al menos un 50 por ciento de agua usada como catalizadores en la producción de espumas rígidas, como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 5.084.485, da como resultado
25 una gran cantidad de agua residual y la consiguiente formación de dióxido de carbono que afecta negativamente al nivel de propiedad del producto de espuma, por ejemplo, mayor friabilidad, estabilidad dimensional más baja y factor de aislamiento térmico debido a la formación de dióxido de carbono que actúa como un agente de expansión que limita la posibilidad de utilizar otros agentes de expansión como los hidrocarburos o hidrofluorocarbonos, mayor consumo de isocianato y una disminución de la capacidad de controlar la densidad de la espuma.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de una composición catalítica que incluya un carboxilato de metal alcalino o un carboxilato de metal alcalinotérreo en una solución que pueda emplearse en la producción de una espuma rígida que mejore el nivel de propiedad, por ejemplo, resistencia al fuego y estabilidad dimensional, de la espuma rígida.

El documento US 3.705.119 desvela una composición que comprende una solución de octoato cálcico en acetato de etilo para la preparación de poliuretanos.

35 El documento US 3.634.345 desvela un proceso para la producción de resinas basadas en isocianatos usando sales de metales alcalinos de ácidos o-hidroxicarboxílicos aromáticos como catalizadores de polimerización.

El documento US 4.304.690 desvela catalizadores de espuma de isocianurato que comprenden una solución de octoato potásico en óxido de propileno y glicerina.

40 El documento US 4.719.277 desvela un proceso para la producción de poliuretanos que implica una solución de benzoato de magnesio o litio en dimetil acetamida o en gamma-butirolactato.

El documento US 4.900.776 desvela la preparación de un elastómero de poliuretano haciendo reaccionar un polirol con un poliisocianato en presencia de una cantidad catalítica de una sal potásico de un ácido carboxílico.

Breve descripción de la invención

45 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que incluye una solución de al menos un miembro de un grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo y un disolvente que no es reactivo con los grupos isocianato de un poliisocianato.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición catalítica que incluya al menos un miembro de un grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo para la producción

de altamente reticulado, espumas PIR dimensionalmente estables y resistentes en donde el disolvente para las sales catalíticas no contiene ninguna cantidad sustancial de OH, grupos funcionales NH o NH₂ que reaccionarán con un isocianato.

- 5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición catalítica líquida que incluya al menos un miembro de un grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo que puede reducir la dilución de isocianurato en uretano y mejorar la resistencia al fuego y propiedades mecánicas de una espuma rígida.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición catalítica que tenga una viscosidad adecuada para manipular a temperatura ambiente

- 10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de trimerización basado en un carboxilato metálico tal como un carboxilato de metal alcalino o un carboxilato de metal alcalinotérreo que tenga una estabilidad de almacenamiento mejorada en prepolímeros de isocianato o isocianato.

- 15 Estos objetos se logran haciendo reaccionar un poliisocianato con un compuesto que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato en presencia de una composición catalítica basada en una solución de carboxilato en donde el contenido de carboxilato es de aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 90 por ciento en peso. El disolvente en la solución de carboxilato es un disolvente sin alcohol que sustancialmente no tiene o no tiene grupos funcionales OH, NH o NH₂, evitando así la formación de enlaces de uretano con un isocianato y no consumiendo el isocianato requerido para la reacción de trimerización. Además, el carboxilato puede ser al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo.
- 20 Además, el compuesto que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato puede tener un peso molecular que varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000 en un índice mayor que aproximadamente 150.

- 25 El término índice usado en el presente documento se refiere al grado de reticulación de una espuma. Es habitual considerar una espuma en donde la cantidad de isocianato usada para producir la espuma es equivalente a la cantidad estequiométrica, o cantidad teórica, de isocianato necesario para producir la espuma que tiene un índice de 100. En consecuencia, el índice se usa para definir el grado de reticulación o sobrerreticulación. El índice se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula general: cantidad total de isocianato dividida entre la cantidad estequiométrica de isocianato necesarios para grupos funcionales OH o NH o NH₂ y agua de la formulación. La cantidad estioquiométrica de isocianato es la suma del peso de todos los componentes reactivos de la formulación, incluyendo agua, dividido entre
- 30 su peso equivalente respectivo y multiplicado por el peso equivalente del isocianato. Además, el valor OH es una medida de la cantidad de grupos hidroxilo presentes en una composición catalítica y se expresa en mg de KOH/gramo de la composición catalítica.

Descripción detallada de la invención

- 35 Una composición catalítica que tiene una solución de al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo en un disolvente que no es reactivo con los grupos isocianato de un poliisocianato.

De acuerdo con la presente invención, el disolvente está presente en una cantidad de menos de aproximadamente el 90 por ciento en peso de la composición catalítica. Además, de acuerdo con la presente invención, el agua está presente en una cantidad inferior al 25 por ciento en peso de la composición catalítica.

- 40 La composición catalítica se puede preparar mediante un proceso que incluye hacer reaccionar ácido etilhexanoico con una solución acuosa de KOH al 50 por ciento para formar una mezcla de reacción, añadir un disolvente a la mezcla de reacción y eliminar el exceso de agua de la mezcla de reacción, incluyendo el disolvente después de la reacción. Una relación molar del ácido etilhexanoico a KOH puede ser de aproximadamente 0,9:1,0 hasta aproximadamente 1,1:1,0, preferentemente de aproximadamente 1,0:1,0 hasta aproximadamente 1,05:1,0. La eliminación del exceso de
- 45 agua de la mezcla de reacción se puede realizar usando destilación al vacío. La temperatura del proceso puede mantenerse por debajo de aproximadamente 80 °C.

- De acuerdo con otra realización de la presente invención, la cantidad de agua presente en la composición catalítica final es inferior a aproximadamente 5 por ciento en peso. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la cantidad de agua presente en la composición catalítica final es inferior a aproximadamente 4,5 por ciento en peso. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la cantidad de agua presente en la composición catalítica final es inferior a aproximadamente 3,5 por ciento en peso.
- 50

La composición catalítica puede usarse para la producción de espumas rígidas que contienen uretano y predominantemente grupos isocianurato obtenidos haciendo reaccionar a) al menos un poliisocianato con b) al menos

un compuesto que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato en presencia de c) una composición catalítica que tiene una solución que comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo en un disolvente que no es reactivo con los grupos isocianato de un poliisocianato y d) un agente de expansión. Además, se pueden emplear otros auxiliares y aditivos conocidos en la producción de espumas rígidas. El agente de expansión puede ser agua, un hidrocarburo, un gas, un hidroc fluorocarbono, un hidro fluorocarbono o cualquier combinación de los mismos. Esta reacción puede realizarse a un índice superior a aproximadamente 150, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 170 a aproximadamente 400. Opcionalmente, en la composición catalítica puede estar presente un agente de extensión de cadena y/o de reticulación que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y un peso molecular de aproximadamente 32 a aproximadamente 399. El al menos un compuesto que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato puede tener un peso molecular de aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000.

De acuerdo con la presente invención, el carboxilato está presente en el intervalo de 10 por ciento a 90 por ciento en peso basado en el peso total de la solución. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el carboxilato está presente en el intervalo de 10 por ciento a aproximadamente 80 por ciento en peso basado en el peso total de la solución. Además de acuerdo con otra realización de la presente invención, el carboxilato puede ser un carboxilato sódico, un carboxilato potásico o un carboxilato cálcico.

De acuerdo con otra realización de la invención, la cantidad de carboxilato presente en la composición catalítica es de aproximadamente 50 por ciento a aproximadamente 80 por ciento en peso basado en el peso total de la solución y la cantidad de disolvente presente en la composición catalítica es de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso total de la solución. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el valor de OH de la composición catalítica es inferior a aproximadamente 20 mg de KOH/gramo de la composición catalítica final.

El carboxilato se deriva de un ácido carboxílico lineal como el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido 3-cloropropiónico, ácido píválico, ácido butírico, ácido g-aminobutírico, ácido valérico, ácido acrílico, ácido cinámico, ácido crotonico, o ácido oleico. De acuerdo con una realización de la presente invención, el ácido carboxílico contiene al menos un grupo carboxílico y tiene un peso molecular que varía de aproximadamente 46 a aproximadamente 2000.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el carboxilato es un octoato como caprilato de litio, caprilato sódico, caprilato potásico, caprilato cálcico, 2-etilhexanoato de litio, 2-etilhexanoato sódico, 2-etilhexanoato cálcico o 2-etilhexanoato potásico. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el carboxilato es 2-etilhexanoato potásico.

El disolvente usado en la solución de las realizaciones de la presente invención es un disolvente aprótico o un compuesto químico que no tiene o tiene sustancialmente grupos funcionales OH, NH y/o NH₂. Específicamente, el disolvente aprótico es un éster. Estos disolventes reemplazan a los disolventes de tipo poliol que tienen un alto grado de grupos OH generalmente usados en la producción de poliuretano o poliisocianuratos. Además, los disolventes usados en una solución, de acuerdo con la presente invención, también pueden proporcionar una solución que tenga una baja viscosidad adecuada para la producción de poliuretano o poliisocianuratos.

En consecuencia, el disolvente es un éter que no tiene grupos hidroxilo libres derivados de un ácido mono, di- o policarboxílico con un monol, diol, triol o glicol éter, o un triglicérido derivado de un ácido alifático o aromático con glicerol.

De acuerdo con la presente invención, la composición catalítica incluye el carboxilato de metal alcalino o un carboxilato de metal alcalinotérreo en una cantidad de 10 por ciento a 90 por ciento en peso basado en el peso total de la solución. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el carboxilato está presente en una cantidad de 10 por ciento a aproximadamente 80 por ciento en peso basado en el peso total de la solución. Además de acuerdo con otra realización de la presente invención, el carboxilato está presente en una cantidad de aproximadamente 50 por ciento a aproximadamente 80 por ciento en peso basado en el peso total de la solución.

De acuerdo con la presente invención, la composición catalítica incluye el disolvente en una cantidad de 10 por ciento a 90 por ciento en peso basado en el peso total de la solución. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el disolvente está presente en una cantidad de aproximadamente 20 por ciento a 90 por ciento en peso basado en el peso total de la solución. Además de acuerdo con otra realización de la presente invención, el disolvente está presente en una cantidad de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso total de la solución.

La composición catalítica de la presente invención también puede contener agua de la formación de un carboxilato, en donde el agua está presente en una cantidad inferior al 25 por ciento en peso basado en el peso total de la composición catalítica. De acuerdo con otra realización de la presente invención, La cantidad de agua presente en la composición catalítica es inferior a aproximadamente 5 por ciento en peso.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, El valor de OH de la composición catalítica es inferior a aproximadamente 20 mg de KOH/gramo. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el valor de OH de la composición catalítica es inferior a aproximadamente 10 mg/gramo de la composición catalítica.

5 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición catalítica tiene una solución de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo en agua que está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso del catalizador composición, en donde el carboxilato está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 75 a aproximadamente 90 por ciento en peso de la composición catalítica.

10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición catalítica tiene una solución de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo en un disolvente que no es reactivo con grupos isocianato de un poliisocianato, en donde el disolvente está presente en una cantidad en el intervalo de 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición catalítica, y en donde el carboxilato está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 75 a 90 por ciento en peso de la composición catalítica.

15 El agente de expansión puede ser un hidrocarburo, un gas, un hidroc fluorocarbono, un hidro fluorocarbono o cualquier combinación de los mismos. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el agente de expansión es isopentano, n-pentano, ciclopentano, isobuteno, nitrógeno, aire, dióxido de carbono, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-22, HFC-134a, HFC-152a, HFC-245fa, HFC-245ca, HFC-236ea, HFC-365mfc, y similares, tetrametilsilano o cualquier combinación de los mismos. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el agente de expansión es un perfluoroalcano, un éster, un acetal, una cetona o cualquier combinación de las mismas. Además de acuerdo con otra realización de la presente invención, el agente de expansión es isopentano, n-pentano, ciclopentano, isobutano, HCFC-141b, 245fa, HFC-365mfc, HFC-134a o cualquier combinación de los mismos.

La composición catalítica de la presente invención puede añadirse a un isocianato, un prepolímero de isocianato o un componente de polioli.

25 La composición catalítica de la presente invención también se puede emplear en una formulación de poliuretano o poliisocianurato en donde la composición catalítica está presente en una cantidad de aproximadamente 0,3 por ciento a aproximadamente 10 por ciento basado en el peso total de la formulación de poliuretano o poliisocianurato.

30 Alternativamente, el carboxilato de metal alcalino puede ser un octoato. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el carboxilato de metal alcalino es 2-etilhexanoato potásico. Además, El contenido de carboxilato de metal alcalino de la solución es de 10 por ciento a 90 por ciento en peso. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el contenido de carboxilato de metal alcalino es de 10 a aproximadamente 80 por ciento en peso. Además de acuerdo con otra realización de la presente invención, el contenido de carboxilato de metal alcalino es de aproximadamente 50 a aproximadamente 80 por ciento en peso.

35 Cualquiera de los poliisocianatos empleados convencionalmente en la técnica de preparación de espumas de poliisocianurato puede emplearse en las mezclas de reacción de espuma discutidas anteriormente. De acuerdo con otra realización de la presente invención, los poliisocianatos conocidos como polimetilfenilpolifenilpoliisocianatos se pueden emplear en las mezclas de reacción de espuma discutidas anteriormente. De acuerdo con otra realización de la presente invención, los polimetilfenilpolifenil poliisocianatos pueden incluir de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso de metilfenil (fenil isocianato) y el resto de la mezcla puede ser polimetilfenil polifenil poliisocianatos que tienen una funcionalidad mayor que aproximadamente 2,0. En la Patente de Estados Unidos N.º 3.745.133 se puede encontrar una descripción detallada de estos poliisocianatos y métodos para su preparación.

45 De acuerdo con otra realización, en el proceso se puede usar cualquier poliisocianato orgánico. Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos, heterocíclicos, aralifáticos y cicloalifáticos y cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de isocianatos útiles incluyen: diisocianatos tales como diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, isocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno y sus isómeros, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de 1-metil-fenil-2,4-fenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno y 3,3'-dimetil-difenilpropano-4,4'-diisocianato; triisocianatos tales como triisocianato de 2,4,6-tolueno; y poliisocianatos tales como 4,4'-dimetil-difenilmetano-2,2', 5,5'-tetraisocianato y los polimetilfenilpolifenilpoliisocianatos. De acuerdo con otra realización, el poliisocianato es polimetilfenilpolifenilpoliisocianato, meta o para fenilendiisocianato, hexametileno diisocianato, diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetano.

55 Los isocianatos útiles para la producción de espumas rígidas pueden ser del tipo descrito, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo los correspondientes a la fórmula $Q(NCO)_n$

en donde $n = 2$ a 4 y Q es un radical hidrocarburo alifático que contiene de 2 a 18 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático que contiene de 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático que contiene de 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático que contiene de 8 a 15 átomos de carbono. De acuerdo con una realización, n en la fórmula $Q(NCO)_n$ es igual a 2 . De acuerdo con otra realización, El radical hidrocarburo alifático contiene de 6 a 10 átomos de carbono. De acuerdo con otra realización más, El radical hidrocarburo cicloalifático contiene de 5 a 10 átomos de carbono. Además según otra realización, el radical hidrocarburo aromático contiene de 6 a 13 átomos de carbono. Además según otra realización más, El radical hidrocarburo aralifático contiene de 8 a 13 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de tales poliisocianatos se dan en German Offenlegungsschrift 2,832,253, páginas 10 a 11. Alternativamente, el poliisocianato también puede ser una mezcla de diisocianato de 2,4-tolueno o diisocianato de 2,6-tolueno ("TDI") y polifenil polimetileno poliisocianatos del tipo producido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído ("MDI bruto") y poliisocianatos que contienen grupos de carbodiimida, grupos de uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"). Los poliisocianatos modificados pueden derivarse de un diisocianato de 2,4-tolueno y/o diisocianato de 2,6-tolueno o de un diisocianato de 4,4'-difenil metano y/o diisocianato de 2,4-difenil metano.

En el proceso pueden ser útiles los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y un peso molecular de 400 a aproximadamente 10.000 . Estos compuestos pueden incluir compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol, y grupos carboxilo. De acuerdo con otra realización, los compuestos contienen grupos hidroxilo. De acuerdo con otra realización más, los compuestos incluyen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos que tienen un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 6.000 . Además según otra realización, el peso molecular está en el intervalo de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 6.000 .

Poliéteres, poliésteres, policarbonatos y poliéster amidas que contienen al menos 2 grupos hidroxilo son ejemplos de los tipos de compuestos reactivos con isocianato que pueden emplearse en el proceso de la presente invención, por ejemplo, la producción de poliuretanos homogéneos y celulares. Ejemplos específicos de estos compuestos conocidos se dan en German Offenlegungsschrift 2,832,253, páginas 11-18. De acuerdo con otra realización, los poliéteres, poliésteres, policarbonatos y poliéster amidas contienen de 2 a 8 grupos hidroxilo. De acuerdo con otra realización más, los poliéteres, poliésteres, policarbonatos y poliéster amidas contienen de 2 a 6 grupos hidroxilo. Además según otra realización, los poliéteres, poliésteres, policarbonatos y poliéster amidas tienen un valor OH de aproximadamente 28 a aproximadamente 56 . Además según otra realización más, cualquier combinación de los poliéteres, poliésteres, se pueden usar policarbonatos y poliéster amidas descritos anteriormente.

Alternativamente, durante el proceso se pueden incluir en la mezcla de reacción compuestos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y que tienen un peso molecular de aproximadamente 32 a aproximadamente 399 . Estos compuestos pueden contener grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo. De acuerdo con otra realización, estos compuestos son compuestos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación. Estos compuestos pueden contener de 2 a 8 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. De acuerdo con otra realización, estos compuestos contienen de 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. Ejemplos específicos de estos compuestos se dan en German Offenlegungsschrift 2,832,253, páginas 10-20.

Igualmente, cualquiera de los polioles empleados convencionalmente en la producción de espumas de poliisocianurato puede emplearse en la mezcla de reacción de espuma. Tales polioles incluyen poliéter y poliéster polioles que tienen funcionalidades de 2 a 6 y pesos moleculares que varían de aproximadamente 60 a aproximadamente 1000 o más. Aunque se pueden emplear polioles que tienen pesos moleculares más altos, los polioles tienden a ser sólidos o líquidos altamente viscosos y, en consecuencia, son menos deseables debido a consideraciones de manipulación y miscibilidad.

De acuerdo con otra realización, los polioles se emplean en una mezcla de reacción formadora de espuma en cantidades en el intervalo de aproximadamente $0,01$ equivalentes a aproximadamente $0,4$ equivalentes por equivalente de poliisocianato. Una descripción detallada y un ejemplo de tales polioles se proporciona en la patente de Estados Unidos N.º 3.745.133.

Los componentes de reacción, incluyendo la nueva composición catalítica, pueden reaccionar mediante cualquier proceso conocido de una sola etapa, por ejemplo, el proceso prepolimérico o el proceso semiprepolimérico. Pueden usarse máquinas tales como las descritas en la patente de Estados Unidos N.º 2.764.565. Además, cualquier proceso de laminación conocido también puede producir espumas rígidas que contienen uretano y predominantemente grupos isocianato. En Kunststoff-Handbuch se dan detalles de otras máquinas de procesamiento que también pueden usarse en la práctica de la presente invención, Vol. VII, editado por Vieweg y Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1966, por ejemplo en las páginas 121-205.

De acuerdo con otra realización, todos los componentes reaccionan a un índice superior a aproximadamente 150 . De acuerdo con otra realización más, todos los componentes reaccionan a un índice de aproximadamente 170 a

aproximadamente 300.

Se pueden usar las espumas rígidas que contienen uretano y predominantemente grupos isocianurato producidos, por ejemplo, como materiales aislantes, particularmente en la industria de la construcción.

- 5 De acuerdo con otra realización, una composición de espuma de poliuretano o poliisocianurato puede comprender además aditivos conocidos opcionales tales como activadores, catalizadores o acelerantes, colorantes, pigmentos, tintes, agentes de reticulación/extensión de cadena, tensioactivos, cargas, estabilizantes, antioxidantes, plastificantes, retardantes de llama y similares.

- 10 Por ejemplo, las cargas pueden incluir cargas y agentes de refuerzo orgánicos e inorgánicos convencionales. Ejemplos más específicos incluyen cargas inorgánicas, tales como minerales de silicato, por ejemplo, filosilicatos tales como antigorita, serpentina, hornblendas, anfíboles, crisotilo, y talco; óxidos de metal, tales como óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro; sales de metales, como tiza, barita y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc y vidrio, entre otros; caolín (arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, y minerales fibrosos naturales y sintéticos, como wollastonita, metal y fibras de vidrio de varias longitudes. Ejemplos de cargas orgánicas adecuadas son negro de humo, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo, fibras de celulosa, fibras de poliamida, fibras de poliacrilonitrilo, fibras de poliuretano y fibras de poliéster basadas en ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos y/o alifáticos, y en particular, fibras de carbono. De acuerdo con otra realización, las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse individualmente o como mezclas.

- 15 Los adyuvantes y aditivos opcionales que pueden emplearse en el proceso incluyen sustancias orgánicas fácilmente volátiles que actúan como agentes de expansión adicionales; aceleradores de reacción y retardadores de reacción conocidos; aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de espuma; reguladores celulares conocidos tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos; pigmentos; tintes; agentes ignífugos conocidos como fosfato de difenil cresilo, fosfato de tricresilo; estabilizadores contra los efectos del envejecimiento y la intemperie; plastificantes; agentes fungistáticos y bacteriostáticos; y también cargas, tales como sulfato de bario, kieselguhr, negro de carbono o merlán.

- 25 Se describen ejemplos específicos de estos auxiliares y aditivos opcionales, por ejemplo, en German Offenlegungsschrift 2,732,292, páginas 21-24. Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma, reguladores celulares, retardantes de reacción, estabilizantes, agentes ignífugos, plastificantes, tintes, cargas, agentes fungistáticos y bacteriostáticos que se pueden usar opcionalmente y los detalles sobre el uso de dichos aditivos y la forma en que funcionan se pueden encontrar en Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, editado por Vieweg y Hochtlen, Carl
30 Hanser Verlag, Munich, 1966, por ejemplo en las páginas 103 a 113.

Ejemplos de retardantes de llama adecuados son fosfato de tricresilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloropropilo) y fosfato de tris(2,3-dibromopropilo). Un retardante de llama adecuado en las composiciones de la presente invención comprende FYROL PCF®, que es un fosfato de tris(cloropropilo), disponible en Akzo Nobel Functional Chemicals.

- 35 Además de los fosfatos sustituidos con halógeno mencionados anteriormente, también es posible utilizar retardantes de llama inorgánicos u orgánicos, como fósforo rojo, óxido de aluminio hidratado, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio (EXOLIT® de Clariant) y sulfato cálcico, derivados expandibles de grafito o ácido cianúrico, por ejemplo, melamina, o mezclas de dos o más retardantes de llama, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina, y, si se desea, almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expandible y/o, si se desea, poliésteres aromáticos.

- 40 De acuerdo con otra realización, pueden incluirse mejoradores de rendimiento UV, o estabilizadores de luz UV, en forma de mezclas de reacción para evitar la descomposición y pérdida de propiedades químicas y físicas en la estructura compuesta debido a la luz UV. De acuerdo con otra realización, Los potenciadores de rendimiento UV incluyen Tinuvin® 1130 y Tinuvin® 292 de Ciba. Por supuesto, pueden incluirse otros potenciadores de rendimiento UV disponibles en Ciba o cualquier otro proveedor equivalente. Además, otros potenciadores de rendimiento UV
45 pueden incluir, pero no se limitan a, Tinuvin® 123 y Tinuvin® 900 de Ciba.

- Se pueden obtener más detalles sobre los otros asistentes y aditivos convencionales mencionados anteriormente en la bibliografía especializada, por ejemplo, en la monografía de J. H. Saunders y K. C. Frisch, High Polymers, Volumen XVI, Polyurethanes, Partes 1 y 2, Interscience Publishers 1962 y 1964, respectivamente, o Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1ra y 2da ediciones, 1966 y 1983.

Los siguientes ejemplos se exponen para ilustrar la presente invención y no debería interpretarse que limitan su alcance. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-2 Y EJEMPLOS 3-10

Los ejemplos comparativos 1-2 son composiciones catalíticas disponibles comercialmente en Pelron Corporation y Air Products and Chemical, Inc., respectivamente.

5 El ejemplo 3 se preparó usando el siguiente procedimiento: Se mezclaron 144,2 gramos de ácido 2-etilhexanoico en un matraz con 112,2 gramos de una solución acuosa de KOH al 50 por ciento y se agitó durante 10 minutos. Luego se añadieron 65,5 gramos de DMSO a la mezcla de reacción, y se eliminó el agua de la mezcla de reacción por destilación al vacío hasta que quedó aproximadamente un 3,5 por ciento de agua en la composición catalítica. La composición catalítica obtenida fue una solución transparente.

10 El ejemplo 9 se preparó usando el siguiente procedimiento: Se mezclaron 147,1 gramos de ácido 2-etilhexanoico en un matraz con 112,2 gramos de una solución acuosa de KOH al 50 por ciento y se agitó durante 10 minutos. A continuación se añadieron 65,5 gramos de adipato de diisobutilo a la mezcla de reacción, y se eliminó el agua de la mezcla de reacción, incluido el adipato de diisobutilo, por destilación al vacío hasta que quedó aproximadamente un 3,5 por ciento de agua en la composición catalítica. La composición catalítica obtenida fue una solución transparente.

15 Los Ejemplos 3-8 y 10 se prepararon usando los mismos procedimientos descritos anteriormente con respecto al Ejemplo 3, excepto que se empleó un disolvente diferente en cada uno de los ejemplos.

Las composiciones de los Ejemplos comparativos 1-2 y los Ejemplos 3-10 se enumeran en la Tabla 1 a continuación. El valor OH es la medida de la cantidad de grupos hidroxilo presentes en una composición catalítica y se expresa como mg de KOH/gramo de la composición catalítica.

Tabla 1

| Composición catalítica | Componentes |
|------------------------|---|
| Ejemplo Comparativo 1 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de etilenglicol y 3 % de agua (Pelcat® 9865 disponible en Pelron con una válvula OH de 485 y una viscosidad de 2500 cPs a 25 °C) |
| Ejemplo Comparativo 2 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de di-etilenglicol y 3 % de agua (DABCO® K-15 disponible de Air Product que tiene una válvula OH de 285 y una viscosidad de 6500 cPs a 25 °C) |
| Ejemplo 3 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de dimetilsulfóxido y 3 % de agua (valor de OH de 0 y una viscosidad de 1200 cPs @ 25 °C) |
| Ejemplo 4 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de fosfato de trietilo y 3 % de agua (valor de OH de 0,7 y viscosidad de 3500 cPs @ 25 °C) |
| Ejemplo 5 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de diisobutilcetona y 3 % de agua (valor de OH de 0 y viscosidad de 4000 cPs a 25 °C) |
| Ejemplo 6 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de acetato de butil carbitol y 3 % de agua (valor de OH de 5,3 y viscosidad de 3000 cPs a 25 °C) |
| Ejemplo 7 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de di-oleato de PEG (400) y 3 % de agua (valor de OH de 6,6 y viscosidad de 12000 cPs @ 25 °C) |
| Ejemplo 8 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de PEG (400) di-2etilhexanoato y 3 % de agua (valor de OH de 4,4 y viscosidad de 15000 cPs @ 25 °C) |
| Ejemplo 9 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, 27 % de adipato de diisobutilo y 3 % de agua (valor de OH de 3,0 y viscosidad de 5500 cPs a 25 °C) |
| Ejemplo 10 | 70 % de 2-etilhexanoato potásico, Disolvente DBE® al 27 % (ésteres dibásicos producidos a partir de los ácidos dibásicos-adípicos, glutárico y succínico, que son todos materiales naturales, disponibles en Invista) y 3 % de agua (valor de OH de 1,5 y viscosidad de 1000 cPs a 25 °C) |

20 EJEMPLO DE FORMULACIÓN COMPARATIVA 11 Y EJEMPLOS DE FORMULACIÓN 12-18

Estos ejemplos de formulación están relacionados con la fabricación de espumas rígidas. Las composiciones catalíticas específicas, los materiales y las cantidades usadas para producir las espumas rígidas y los resultados de los ensayos de las espumas se enumeran en la Tabla 2 a continuación.

25 Procedimiento: todos los ingredientes de las formulaciones, excepto el isocianato, se agitaron en un recipiente hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. El isocianato se añadió luego a la mezcla homogénea y se agitó durante 7 segundos con una hélice a 5000 r.p.m. La mezcla de reacción se vertió inmediatamente en una caja de madera de 20x20x20 cm donde tuvo lugar la expansión y el curado de las espumas. Las propiedades de la espuma se midieron después de 24 horas.

Tabla 2

| Formulación n.º | Ejemplo de formulación comparativa 11 | Ejemplo de formulación 12 | Ejemplo de formulación 13 | Ejemplo de formulación 14 | Ejemplo de formulación 15 | Ejemplo de formulación 16 | Ejemplo de formulación 17 | Ejemplo de formulación 18 |
|---|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| TERATE® 2541 (poliol poliéster aromático disponible en Invista), líneas | 82,6 | 82,6 | 82,6 | 82,6 | 82,6 | 82,6 | 82,6 | 82,6 |
| Agua, gramos | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Niax® C-5 (catalizador de amina disponible en GE advanced materials), gramos | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| TCPP® (retardante de llama disponible en Akzo), gramos | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| Niax® Silicone L-5107 (estabilizador de espuma disponible en GE advanced materials), gramos | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| Solkane® 365mfc (agente de soplado disponible en Solvay), gramos | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| Peso total, gramos | 117,2 | 117,2 | 117,2 | 117,2 | 117,2 | 117,2 | 117,2 | 117,2 |
| Composición catalítica | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 |
| composición catalítica, pep | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Voramate® M 229 (MDI polimérico disponible en DOW Chemicals) | 138 | 138 | 138 | 138 | 138 | 138 | 138 | 138 |
| Índice NCO | 2,23 | 2,36 | 2,36 | 2,36 | 2,36 | 2,36 | 2,36 | 2,36 |
| Resistencia a la compresión perpendicular al aumento de espuma kPa (normalizado a 35 kg/m3) | 92,7 | 103,4 | 103,0 | 107,0 | 108,8 | 108,8 | 111,1 | 108,9 |
| Porcentaje de peso retenido de Butler chimney | 86,6 % | 90,2 % | 92,4 % | 90,9 % | 90,9 % | 91,3 % | 90,8 % | 93,1 % |

Se observó que las espumas producidas usando las Formulaciones 12-18 con las composiciones catalíticas de los Ejemplos 3 a 9, respectivamente, presentaban un aumento de la resistencia a la compresión y retuvieron más peso después del ensayo de quemado que la espuma producida usando el Ejemplo de Formulación Comparativa 11 con la composición catalítica del Ejemplo Comparativo 1.

5 EJEMPLOS DE FORMULACIÓN COMPARATIVA 19-20 Y EJEMPLOS DE FORMULACIÓN 21-26

Se produjeron una serie de espumas usando los mismos procedimientos y reactivos que se describieron y usaron anteriormente con respecto a la formulación comparativa 11 y los ejemplos de formulación 12-18 con la excepción de un poliéster poliálcool aromático diferente, agente de expansión y, en algunos casos, una composición catalítica diferente. Las composiciones catalíticas específicas, materiales y cantidades usados para producir las espumas de los Ejemplos de formulación comparativa 19-20 y los Ejemplos de formulación 21-26 y los resultados de los ensayos de las espumas se enumeran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

| Formulación n.º | Ejemplo de formulación comparativa 19 | Ejemplo de formulación comparativa 20 | Ejemplo de formulación 21 | Ejemplo de formulación 22 | Ejemplo de formulación 23 | Ejemplo de formulación 24 | Ejemplo de formulación 25 | Ejemplo de formulación 26 |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Stepanpol® PS 2412 (poliéster poliol aromático disponible en Stepan inc), gramos | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Niax® C-5 (catalizador de amina disponible en GE advanced materials), gramos | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Agua, gramos | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| Niax® Silicone L-6900 (estabilizador de espuma disponible en GE advanced materials), gramos | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| n-pentano, gramos | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Composición catalítica | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 10 |
| composición catalítica, pep | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Voranate® M 229 (MDI polimérico disponible en DOW Chemicals), gramos | 172,0 | 172,0 | 172,0 | 172,0 | 172,0 | 172,0 | 172,0 | 172,0 |
| Índice NCO | 2,74 | 2,83 | 2,97 | 2,97 | 2,97 | 2,97 | 2,97 | 2,97 |
| Resistencia a la compresión perpendicular al aumento de espuma kPa (normalizado a 35 kg/m3) | 107,7 | 105,3 | 113,7 | 114,5 | 126,4 | 119,6 | 120,9 | 118,6 |
| Porcentaje de peso retenido de Butler chimney | 84,8 % | 85,6 % | 88,8 % | 88,2 % | 89,0 % | 87,5 % | 87,9 % | 90,0 % |

Se observó que las espumas producidas usando los Ejemplos de formulación 21-26 con las composiciones catalizadoras de los Ejemplos 3 a 7 y 10, respectivamente, presentaba un aumento de la resistencia a la compresión y retuvo más peso después del ensayo de quemado que las espumas producidas usando los Ejemplos de formulación comparativa 19-20 con las composiciones catalíticas de los Ejemplos comparativos 1-2, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende una solución de al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un carboxilato de metal alcalino y un carboxilato de metal alcalinotérreo en un disolvente que no es reactivo con los grupos isocianato de un poliisocianato;
- 5 en donde el carboxilato se deriva de un ácido carboxílico lineal;
 en donde el carboxilato está presente en una cantidad de 10 a 90 por ciento en peso basado en el peso total de la solución;
 en donde el disolvente es un éster que no tiene grupos hidroxilo libres derivados de un mono, di- o poli-carboxílico con un monol, diol, triol o glicol éter, o un triglicérido derivado de un ácido alifático o aromático con glicerol;
- 10 en donde el disolvente está presente en una cantidad de 10 a 90 por ciento en peso basado en el peso total de la solución; y
 en donde el agua está presente en una cantidad de menos del 25 por ciento en peso de la composición catalítica.
2. La composición catalítica de la reivindicación 1 en donde el carboxilato se selecciona entre el grupo que consiste en carboxilato sódico, carboxilato potásico y carboxilato cálcico.
- 15 3. La composición catalítica de la reivindicación 1 en donde el ácido carboxílico lineal se selecciona entre el grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido 3-cloropropiónico, ácido piválico, ácido butírico, ácido γ-aminobutírico, ácido valérico, ácido acrílico, ácido crotonico y ácido oleico.
4. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico lineal tiene un peso molecular que varía de 46 a 2000.
- 20 5. La composición catalítica de la reivindicación 1 en donde el carboxilato se deriva de un ácido carboxílico lineal que tiene 1 o más grupos hidroxilo y se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en lactato potásico, ricinoleato potásico y dimetilolpropionato potásico.
- 25 6. La composición catalítica de la reivindicación 1 en donde el carboxilato es un octoato y es preferentemente caprilato de litio, caprilato sódico, caprilato potásico, caprilato cálcico, 2-etilhexanoato de litio, 2-etilhexanoato sódico, 2-etilhexanoato cálcico o 2-etilhexanoato potásico.
7. La composición catalítica de la reivindicación 1 en donde el carboxilato está presente en una cantidad de 50 por ciento a 80 por ciento en peso basado en el peso total de la solución o en donde el disolvente está presente en una cantidad de 20 por ciento a 50 por ciento en peso sobre el peso total de la solución.
- 30 8. La composición catalítica de la reivindicación 1 en donde la cantidad de agua presente en la composición es inferior al 5 por ciento en peso del peso final de la composición.
9. Una formulación de poliuretano o poliisocianurato que comprende la composición catalítica de la reivindicación 1 en una cantidad de 0,3 por ciento a 10 por ciento basado en el peso total de la formulación de poliuretano o poliisocianurato.
- 35 10. Una espuma de poliuretano que contiene grupos uretano e isocianurato obtenidos haciendo reaccionar al menos un poliisocianato con al menos un compuesto que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato en presencia de una composición catalítica según la reivindicación 1.