(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 918 853**

(51) Int. CI.:

B01J 31/02	(2006.01)	***C08J 9/14***	(2006.01)
B01J 31/04	(2006.01)		
C08G 18/22	(2006.01)		
C08G 18/09	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 10/00	(2006.01)		
C08G 101/00	(2006.01)		
C08J 9/00	(2006.01)		
C08J 9/12	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2015 PCT/US2015/017764**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15130939**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015 E 15709043 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2022 EP 3110546**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de una espuma de poliisocianurato/poliuretano**

(30) Prioridad:

26.02.2014 US 201461944717 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2022

(73) Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

HOFFMAN, ROBERT FRANCIS;
TOBIAS, JAMES DOUGLAS;
VINCENT, JEAN LOUISE y
MILLER, TIMOTHY J.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Procedimiento de fabricación de una espuma de poliisocianurato/poliuretano

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una espuma de poliisocianurato/poliuretano

Antecedentes de la invención

La espuma de poliisocianurato y poliuretano, o espuma PUR/PIR, se utiliza en aplicaciones tales como paredes estructurales, tejados, cabinas refrigeradoras y puertas de garaje. Un desafío al que se enfrentan los formuladores y fabricantes de espumas PUR/PIR es mejorar el rendimiento o la eficacia de aislamiento de la espuma PUR/PIR sin aumentar el espesor de la espuma. Mejorar la eficacia de aislamiento de la espuma PUR/PIR es beneficioso, ya que mejora la eficacia energética de la pared, el tejado u otro producto final y da como resultado que se requiera menos espuma PUR/PIR en el producto final para lograr la eficacia energética deseada.

Otro desafío al que se enfrentan los formuladores y fabricantes de espumas PUR/PIR es aumentar la tasa de producción del producto espumado. En función de las especificidades del procesamiento de aplicación y del equipo que se utiliza para producir la espuma PUR/PIR, la velocidad de fabricación del producto espumado depende del tiempo de curado total de la formulación PUR/PIR. Es beneficioso acortar el tiempo de curado total a fin de aumentar la producción comercial en un periodo de tiempo dado.

En las patentes y solicitudes de patentes siguientes se describen composiciones catalizadoras convencionales y procedimientos para fabricar espumas.

La patente de Estados Unidos Nº 4.572.865 describe un procedimiento para la producción en continuo de un panel de aislamiento que comprende un núcleo de espuma plástica rígida que tiene dos superficies principales y un material de revestimiento en una o ambas superficies principales, incluyendo el procedimiento transportar un material de revestimiento a lo largo de una línea de producción, depositar una espuma espumada parcialmente expandida de una mezcla de plástico, que contiene al menos un agente espumante, sobre el material de revestimiento, y expandir adicionalmente y curar la espuma espumada en contacto con el material de revestimiento para formar el panel de aislamiento.

La patente de Estados Unidos Nº 4.710.521 describe un procedimiento mediante el que se preparan espumas rígidas de poliisocianurato (a) juntando en una cinta transportadora de avance continuo un poliisocianato orgánico, una cantidad secundaria de un poliéster poliol, un agente de expansión y, en un disolvente orgánico, una mezcla de catalizadores que comprende: (i) una sal de un ácido carboxílico de bajo peso molecular seleccionada del grupo que consiste en una sal de metal alcalino y una sal de metal alcalinotérreo y sus mezclas, y (ii) una amina terciaria, en el que la cantidad de la sal del ácido carboxílico de bajo peso molecular es suficiente y el peso molecular del ácido carboxílico de la sal es lo suficientemente bajo como para proporcionar una espuma firme que tenga una superficie no friable y (b) espumar la mezcla formadora de espuma.

La patente de Estados Unidos Nº 3.892.687 describe catalizadores que tienen una fórmula para la producción de resinas de poliuretano.

La patente de Estados Unidos Nº 3.993.652 describe catalizadores que, cuando se preparan en ausencia de agua, son estables al calor y en almacenamiento y muestran una alta actividad en reacciones que involucran isocianatos orgánicos, tales como en la producción de resinas de poliuretano y poliisocianurato.

La patente de Estados Unidos Nº 2007/0.259.773 proporciona composiciones de catalizadores de trimerización y procedimientos para producir una espuma de poliisocianurato/poliuretano (PIR/PUR) utilizando dichas composiciones de catalizadores de trimerización. La composición de catalizadores es el producto de al menos una sal de carboxilato alfa-beta insaturado y al menos una segunda sal de carboxilato.

La patente de Estados Unidos Nº 2007/0.259.982 proporciona composiciones de catalizadores de trimerización que tienen una sal de carboxilato alfa-beta insaturado y procedimientos para producir una espuma de poliisocianurato/poliuretano utilizando dichas composiciones de catalizadores de trimerización.

La patente de Estados Unidos Nº 2007/0.259.983 proporciona composiciones de catalizadores de trimerización que tienen una sal de carboxilato estéricamente impedida y procedimientos para producir una espuma de poliisocianurato/poliuretano (PIR/PUR) utilizando dichas composiciones de catalizadores de trimerización.

La patente de Estados Unidos Nº 6.825.238 se refiere a espumas rígidas formadas mediante la reacción catalítica de un poliisocianato aromático, polioles y un agente de expansión y a un proceso para preparar dicho poliisocianato. El documento US 2012/220677 A1 divulga una composición espumable que comprende un agente de expansión de

hidrohaloolefina, uno o más polioles, uno o más tensioactivos y un sistema catalizador que comprende al menos un primer metal y al menos un segundo metal, y al menos un catalizador de amina seleccionado del grupo de catalizadores de amina que tienen un pKa no inferior a aproximadamente 10. El documento US 2012/121805 A1 divulga el uso de agentes de expansión de bajo punto de ebullición y baja presión de vapor con espumas espumadas de poliuretano o poliisocianurato para conseguir un mejor relleno de la cavidad que cuando se usan agentes de expansión convencionales de mayor presión de vapor o que agotan más la capa de ozono. El documento US 2004/147626 A1 divulga una espuma de poliuretano flexible, semiflexible o rígida formada mediante la reacción catalítica de una mezcla de reacción compuesta por un poliisocianato aromático, un catalizador organometálico, un poliol y un agente de expansión, residiendo la mejora en un carboxilato de bismuto o sulfonato de bismuto que tiene menos del 34% de ácido libre como catalizador organometálico. El documento WO 2014/066596 A1 divulga una composición catalizadora útil en la producción de espuma aislante de poliuretano o poliisocianurato, comprendiendo la composición catalizadora al menos el 10% de tetraalquilguanidina y del 10 al 90% en peso de uno o más catalizadores de amina terciaria con un grupo reactivo de isocianato. El documento US 2015/0038653 A1 divulga composiciones catalizadoras para fabricar espumas. El documento US 6 590 057 B1 divulga elastómeros de poliuretano, un proceso para su producción utilizando mezclas de catalizadores especiales que comprenden (i) al menos un compuesto orgánico de titanio y/o circonio, y (ii) al menos un carboxilato de litio orgánico, y (iii) opcionalmente al menos un carboxilato de bismuto orgánico, y adicionalmente al menos un catalizador de amina.

Breve sumario de la invención

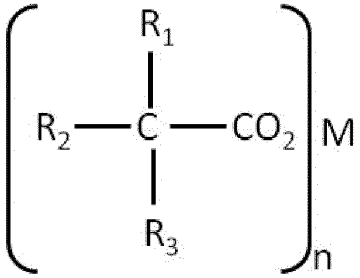
La presente invención resuelve las deficiencias y problemas anteriores proporcionando un procedimiento para el uso de una composición catalizadora que comprende una combinación de al menos una sal de carboxilato de bismuto y al menos una o más de una sal de carboxilato a base de metal alcalino y una sal de carboxilato a base de amonio cuaternario para producir una espuma de poliuretano (por ejemplo, una espuma aislante PUR/PIR) según los requerimientos de la reivindicación 1. La presente invención da como resultado productos de espuma que tienen propiedades beneficiosas que incluyen perfiles de curado más rápidos, mayores velocidades de producción, menor tamaño de celda de espuma y mayor valor R en comparación con otras espumas fabricadas con sistemas catalizadores convencionales. El valor R se notifica en (ft^2 °F h/BTU) y se mide con el medidor de flujo de calor Fox 200 de LaserComp, Inc., según la norma ASTM C518.

Otro beneficio de la presente invención es que la composición catalizadora, que se usa según los requerimientos de la reivindicación 1, es térmicamente estable a las temperaturas a las que se fabrican las espumas, produciendo así productos sin olor a amina. Por térmicamente estable, se entiende que a temperaturas de al menos 100°C, al menos 125°C y, en algunos casos, hasta 150°C, el catalizador no se descompone en subproductos de amina volátiles (por ejemplo, óxidos o hidruros de nitrógeno, tales como amoniaco), que después escapan e imparten un olor a amina indeseable al producto de espuma terminado. Estos subproductos de amina pueden detectarse mediante un análisis CG/EM.

Las espumas resultantes de la invención se pueden obtener por pulverización, moldeo y vertido continuo (por ejemplo, en una laminadora), utilizando equipos y procedimientos conocidos.

En el presente documento se divulga una composición que comprende al menos una sal de carboxilato de bismuto y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en sales de carboxilato de metal alcalino y sales de carboxilato de amonio cuaternario.

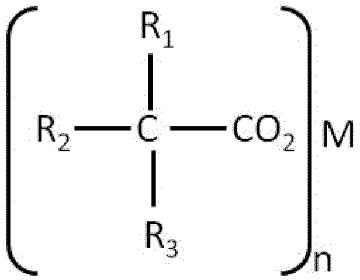
En el presente documento se divulga una composición en la que la sal de carboxilato de bismuto tiene una estructura:



en la que R_1, R_2, R_3 son independientemente H, un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_{20} o un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido, y M es bismuto, y n es 3.

En el presente documento se divulgan composiciones en las que la sal de carboxilato de bismuto comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en neodecanoato de bismuto, octoato de bismuto, versalato de bismuto, naftenato de bismuto, pivalato de bismuto, acetato de bismuto, subcarbonato de bismuto y citrato de bismuto.

En el presente documento se divulgan composiciones en las que las sales de carboxilato de metal alcalino y las sales de carboxilato de amonio cuaternario tienen una estructura:



en la que

R_1, R_2 y R_3 son H, un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_{20} o un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido, y M es un ion metálico derivado de un metal alcalino, o M es un ion tetraalquilamonio con la estructura $NR_4R_5R_6R_7$, en la que R_4 y R_5 y R_6 y R_7 son alquilo C_1-C_{18}, alquenilo o fenilo o fenilo o alquilfenilo sustituido, o

R_4 y R_5 y R_6 son grupos alquilo o alquenilo C_1-C_{18} o fenilo o fenilo sustituido o alquilfenilo y R_7 es 2-hidroxialquilo del tipo -CH_2-CH(OH)-CH_3 y n es 1.

En el presente documento se divulgan composiciones en las que la sal de carboxilato de metal alcalino comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en acetato de potasio, octoato de potasio, acrilato de potasio, pivalato de potasio, neooctanoato de potasio y mezclas de los mismos.

En el presente documento se divulgan composiciones en las que la sal de carboxilato de amonio cuaternario comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en pivalato de tetrametilamonio, pivalato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, pivalato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, pivalato de tetraetilamonio, pivalato de tetrapropilamonio, pivalato de tetrabutilamonio, trietilacetato de potasio, trietilacetato de tetrametilamonio, trietilacetato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, trietilacetato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, trietilacetato de tetraetilamonio, trietilacetato de tetrapropilamonio, trietilacetato de tetrabutilamonio, neoheptanoato de potasio, neoheptanoato de tetrametilamonio, neoheptanoato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, neoheptanoato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, neoheptanoato de tetraetilamonio, neoheptanoato de tetrapropilamonio, neoheptanoato de tetrabutilamonio, neooctanoato de tetrametilamonio, neooctanoato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, neooctanoato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, neooctanoato de tetraetilamonio, neooctanoato de tetrapropilamonio, neooctanoato de tetrabutilamonio, y mezclas de los mismos.

En el presente documento se divulgan cualquiera de las composiciones anteriores en las que la composición está sustancialmente desprovista de compuestos de estaño.

En el presente documento se divulga un procedimiento para fabricar espuma que comprende poner en contacto al menos un poliol, al menos un isocianato y al menos un agente de expansión en presencia de cualquiera de las composiciones anteriores.

En el presente documento se divulga un procedimiento en el que el poliol comprende al menos un poliéster poliol.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar una espuma de poliisocianurato/poliuretano que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con una premezcla que comprende al menos un poliol, al menos un agente de expansión y una cantidad catalítica de una composición catalizadora que comprende una solución de al menos un carboxilato de bismuto y al menos un carboxilato de metal alcalino o carboxilato de amonio cuaternario según los requerimientos de la reivindicación 1.

En otro aspecto de la invención, el isocianato comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno ("TDI") y diisocianato de 4,4'-difenilmetano ("MDI").

Se divulga una espuma obtenida a partir de cualquiera de las composiciones o procedimientos anteriores.

En un aspecto, la espuma anterior tiene un valor R de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5.

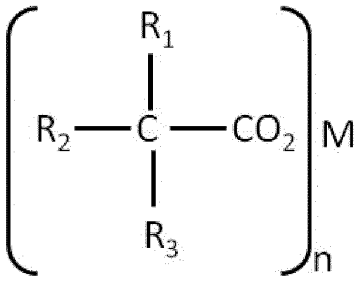
En otro aspecto, cualquiera de las espumas anteriores tiene un tamaño de celda de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 micrómetros.

Los aspectos de la presente invención divulgados en el presente documento se pueden usar solos o en combinación entre sí.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar una espuma de poliisocianurato/poliuretano según los requerimientos de la reivindicación 1. La composición de catalizador que se va a utilizar comprende al menos una sal de carboxilato de bismuto en combinación con al menos una sal de carboxilato a base de metal alcalino, o al menos al menos una sal de carboxilato de bismuto en combinación con al menos una sal de carboxilato a base de amonio cuaternario según los requerimientos de la reivindicación 1. La relación molar del carboxilato de metal alcalino o carboxilato de amonio cuaternario con respecto al carboxilato de bismuto se encuentra entre 30 a 1 y 50 a 1. Una composición catalizadora de carboxilato de bismuto que es del 20% en peso de bismuto metálico se puede utilizar en de aproximadamente el 0,10% a aproximadamente el 0,50% en peso de la resina total, de aproximadamente el 0,15% a aproximadamente el 0,35% y, en algunos casos, de aproximadamente el 0,20% a aproximadamente el 0,30% en peso de la resina total. Un catalizador de carboxilato alcalino que presenta aproximadamente el 15% en peso de potasio se puede utilizar en de aproximadamente el 1,0 a aproximadamente el 5,0% en peso de la resina total, de aproximadamente el 2,0% a aproximadamente el 4,5% y, en algunos casos, de aproximadamente el 2,25% a aproximadamente el 3,0% en peso de la resina total. Por "peso de la resina", se entiende una combinación previa o premezcla de resina que comprende todos los componentes de la espuma, excepto el poliisocianato, y normalmente se denomina "B" (por ejemplo, la parte B se pone en contacto con la parte A que comprende el poliisocianato para producir espuma).

Se divulga una sal de carboxilato de bismuto que tiene la estructura:

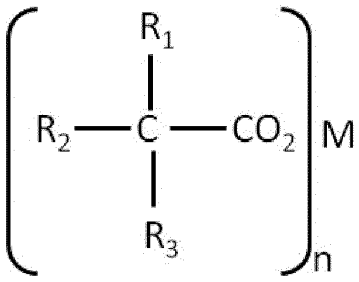


en la que

R_1, R_2, R_3 se define como a continuación, y M es bismuto, y n es 3.

Los ejemplos ilustrativos de sales de carboxilato de bismuto comprenden al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en neodecanoato de bismuto, octoato de bismuto, versalato de bismuto, naftenato de bismuto, pivalato de bismuto, acetato de bismuto, carbonato de bismuto y citrato de bismuto.

Las sales de carboxilato a base de metal alcalino o a base de amonio cuaternario tienen una estructura:



en la que

R_1, R_2 y R_3 son H, un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_{20} o un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido, y M es un ion metálico derivado de un metal alcalino, o M es un ion tetraalquilamonio con la estructura $NR_4R_5R_6R_7$, en la que R_4 y R_5 y R_6 y R_7 son alquilo C_1-C_{18}, alquenilo o fenilo o fenilo o alquilfenilo sustituido, o R_4 y R_5 y R_6 son grupos alquilo o alquenilo C_1-C_{18} o fenilo o fenilo sustituido o alquilfenilo y R_7 es 2-hidroxialquilo del tipo -CH_2-CH(OH)-CH_3 y n es 1.

En algunos aspectos de la invención, las estructuras de carboxilato de metal o de amonio comprenden al menos uno de:

$R_1 = CH_3$ o C_2H_5 o C_3H_7 o C_4H_9,

$R_2 = CH_3$ o C_2H_5 o C_3H_7 o C_4H_9,

$R_3 = CH_3$ o C_2H_5 o C_3H_7 o C_4H_9 y

R_4 y R_5 y R_6 y $R_7 = CH_3$ o C_2H_5 o C_3H_7 o C_4H_9.

Los ejemplos ilustrativos de estructuras de carboxilato de metal alcalino y carboxilato de amonio pueden comprender al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en pivalato de potasio, pivalato de tetrametilamonio, octoato de potasio, acetato de potasio, acrilato de potasio, pivalato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, pivalato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, pivalato de tetraetilamonio, pivalato de tetrapropilamonio, pivalato de tetrabutilamonio, trietilacetato de potasio, trietilacetato de tetrametilamonio, trietilacetato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, trietilacetato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, trietilacetato de tetraetilamonio, trietilacetato de tetrapropilamonio, trietilacetato de tetrabutilamonio, neoheptanoato de potasio, neoheptanoato de tetrametilamonio, neoheptanoato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, neoheptanoato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, neoheptanoato de tetraetilamonio, neoheptanoato de tetrapropilamonio, neoheptanoato de tetrabutilamonio, neooctanotato de potasio, neooctanoato de tetrametilamonio, neooctanoato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, neooctanoato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, neooctanoato de tetraetilamonio, neooctanoato de tetrapropilamonio, neooctanoato de tetrabutilamonio, y mezclas de los mismos.

Los componentes de la composición catalizadora se pueden combinar con uno o más materiales tales como los enumerados en la tabla siguiente. Los nombres de productos de la tabla siguiente se utilizan en la presente descripción y en los ejemplos. Los componentes de la composición catalizadora se pueden combinar en equipos convencionales y mediante cualquier procedimiento adecuado tal como mediante dosificación de las masas apropiadas en algún recipiente de mezcla/retención adecuado y agitación utilizando cualquiera de diversos medios mecánicos hasta lograr una mezcla homogénea.

Nombre del producto	Descripción del producto
Dabco® K-15	Un catalizador trimérico comercialmente disponible de Air Products, Inc. que comprende octoato de potasio, 15% en peso de potasio.
Polycat® 46	Un catalizador trimérico comercialmente disponible de Air Products, Inc. que comprende acetato de potasio, 18% en peso de potasio.
Catalizador A	Un catalizador trimérico que comprende pivalato de potasio, 14% en peso de potasio, fabricado según las publicaciones de patente de Estados Unidos Nº 2007/0.259.773, 2007/0.259.982 y 2007/0.259.983.
Catalizador B	Un catalizador trimérico que comprende pivalato de amonio, 50% activo, fabricado según las publicaciones de patente de Estados Unidos Nº 2007/0.259.773, 2007/0.259.982 y 2007/0.259.983.
Catalizador C	Un catalizador metálico que comprende pivalato de bismuto, 16% de bismuto en peso, preparado mediante reacción de trióxido de bismuto con ácido neopentanoico, según el procedimiento descrito en el documento US 4.584.362.
Catalizador D	Un catalizador metálico que comprende neodecanoato de bismuto, 20% en peso de bismuto, preparado según el procedimiento descrito en el documento US 6.825.238.
Catalizador E	Un catalizador metálico que comprende octoato de bismuto, 27% en peso de bismuto, preparado según el procedimiento descrito en el documento US 6.825.238.
Catalizador F	Un catalizador metálico que comprende octoato de bismuto, 10% en peso de bismuto, preparado según el procedimiento descrito en el documento US 6.825.238.
Polycat® 5	Un catalizador de amina terciaria, comercialmente disponible de Air Products, Inc.
Polycat® 36	Un catalizador de amina terciaria, comercialmente disponible de Air Products, Inc.
Dabco® DC5585	Un tensioactivo de poliéter de silicio, comercialmente disponible de Air Products, Inc.

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar espuma según los requerimientos de la reivindicación 1. Un procedimiento según la invención se puede llevar a cabo utilizando equipos convencionales para fabricar espumas (por ejemplo, espumas rígidas, espumas moldeadas, espumas laminadas y espumas en aerosol). Se utiliza una cantidad catalíticamente eficaz de la composición catalizadora de la invención en una formulación de poliuretano/poliisocianurato que comprende al menos un poliisocianato, al menos un poliéter o poliéster poliol, agua u otros agentes de expansión adecuados y estabilizadores de celda tales como tensioactivos de silicio. Los ejemplos de isocianatos adecuados comprenden al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno ("TDI") y diisocianato de 4,4'-difenilmetano ("MDI"). Son especialmente adecuados los diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolueno individualmente o juntos en forma de sus mezclas disponibles comercialmente. Otras mezclas adecuadas de diisocianatos son las conocidas comercialmente como "MDI polimérico", que contiene aproximadamente el 60% de diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos. También son adecuados los "prepolímeros" de estos poliisocianatos que comprenden una mezcla parcialmente prerreaccionada de poliisocianatos y poliéter y poliéster poliol. La cantidad de poliisocianato normalmente varía de aproximadamente el 100% a aproximadamente el 200% en peso de la resina, de aproximadamente el 115% a aproximadamente el 170% en peso de la resina y, en algunos casos, de aproximadamente el 120% a aproximadamente el 150% en peso de la resina.

Los polioles adecuados comprenden los polioles que se utilizan normalmente en la técnica para fabricar, por ejemplo, espuma PIR rígida que incluye polialquilenéter y poliéster polioles. El polialquilenéter poliol incluye polímeros de poli(óxido de alquileno) tales como polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihidroxílicos que incluyen dioles y trioles, por ejemplo, entre otros, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, ciclohexanodiol, azúcares tales como sacarosa y polioles de bajo peso molecular. También son útiles los poliéter polioles de amina que pueden prepararse cuando una amina, tal como etilendiamina, dietilentriamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina, trietanolamina o similares, se hace reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno. La cantidad de poliol puede variar de aproximadamente el 65% a aproximadamente el 85% en peso de la resina, de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 80% en peso de la resina y, en algunos casos, de aproximadamente el 72% a aproximadamente el 75% en peso de la resina.

En un aspecto de la invención, puede utilizarse un solo poliéter poliol de alto peso molecular. También, pueden utilizarse mezclas de poliéter polioles de alto peso molecular tales como mezclas de diferentes materiales multifuncionales y/o materiales de diferente peso molecular o diferente composición química.

Los poliéster polioles útiles incluyen los producidos cuando un ácido dicarboxílico se hace reaccionar con un exceso de un diol, por ejemplo ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico con etilenglicol o butanodiol o haciendo reaccionar una lactona con un exceso de un diol tal como caprolactona con propilenglicol.

Los agentes de expansión que se pueden emplear en la presente composición pueden comprender al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en agua, cloruro de metileno, acetona, clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC) tales como HCFC-141b (disponible comercialmente como Genetron® 141b), HCFC-22, HCFC-123, hidrofluorocarbonos tales como HFC-245fa (disponible comercialmente como Enovate® 3000), HFC-134a (disponible comercialmente como Formacel® Z-4), HFC-365mfc (disponible comercialmente como Solkane® 365mfc), hidrocarburos tales como n-pentano, isopentano, ciclopentano y sus mezclas, hidrofluoroolefinas (HFO) tales como FEA-1100 (Formacel® 1100), hidroclorofluroolefinas (HFCO) tales como HFCO-1233zd (Solstice® LBA) y HFCO-1234ze (Solstice® GBA). En un aspecto de la invención, el agente de expansión comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en agua, hidrofluorocarbono, dióxido de carbono, hidrohaloolefina e hidrocarburo. La cantidad de agente de expansión normalmente varía de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 25% en peso de la resina, de aproximadamente el 8% a aproximadamente el 18% en peso de la resina y, en algunos casos, de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 15% en peso de la resina.

Si se desea, la presente composición puede comprender al menos un estabilizador de celda tal como tensioactivos de organopolisiloxano; materiales ignífugos tales como compuestos organofosforados halogenados; y extensores de cadena tales como etilenglicol y butanodiol. La cantidad de los anteriores normalmente varía de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 10% en peso de la resina, de aproximadamente el 1,0% a aproximadamente el 8% en peso de la resina y, en algunos casos, de aproximadamente el 1,5% a aproximadamente el 7% en peso de la resina.

En un aspecto de la invención, la composición catalizadora, la premezcla y la espuma están sustancialmente desprovistas de compuestos de estaño, incluidos compuestos orgánicos de estaño. Por "sustancialmente desprovistas" se entiende que las anteriores contienen menos del 5% en peso de la resina, normalmente menos del 3% en peso de la resina y en algunos casos el 0% en peso de la resina de compuestos de estaño.

En otro aspecto de la invención, la composición catalizadora se combina con al menos un diluyente. Los ejemplos de diluyentes adecuados comprenden al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, así como polietilenglicoles o polipropilenglicoles en el intervalo de peso molecular de 100-1000. La cantidad de diluyente puede variar de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 20%

en peso de la combinación catalizadora, de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 25% en peso de la combinación catalizadora y, en algunos casos, de aproximadamente el 35% a aproximadamente el 25% en peso de la combinación catalizadora.

Si se desea, se puede preparar una combinación previa, una premezcla o una resina que comprenda todos o algunos de los componentes de la espuma, excepto el poliisocianato, utilizando equipos y procedimientos convencionales, mediante dosificación de las masas apropiadas en un recipiente de mezcla/retención adecuado y agitación utilizando cualquiera de distintos medios mecánicos hasta lograr una mezcla homogénea. La premezcla se pone después en contacto con los ingredientes restantes y el poliisocianato para producir una espuma

Las espumas obtenidas por la presente invención se pueden utilizar para una amplia gama de aplicaciones, incluidas aislamiento de electrodomésticos (por ejemplo aislamiento de refrigeradores o calentadores de agua), aislamiento estructural (por ejemplo espumas en aerosol o espumas laminadas para aislamiento comercial o residencial), entre otros usos conocidos. El índice de isocianato se puede adaptar para el uso previsto de la espuma y se determina mediante un cálculo estequiométrico. Esto se puede describir como la cantidad de isocianato requerida para hacerla reaccionar con el poliol y cualquier otro aditivo reactivo, tal como se describe en Polyurethane Foam Basic Chemistry and Polyurethane Foam Polymerization Reaction (según se publica en "Flexible Polyurethane Foams" por Dow Chemical Co.) en términos de equivalentes estequiométricos. El índice de isocianato puede variar de aproximadamente 100 a aproximadamente 400, de aproximadamente 120 a aproximadamente 300 y, en algunos casos, de aproximadamente 150 a aproximadamente 250.

Si bien se puede emplear cualquier formulación de espuma adecuada, en la tabla 1 se muestra un ejemplo de una formulación de espuma, incluida la cantidad relativa de diferentes componentes.

Tabla 1

COMPONENTE	% en peso de la combinación de resina
Poliuretano poliol	65-85
Material ignífugo	0-10
Tensioactivo	1-3
Agua	0-5
Agente de expansión	0-25
Catalizadores de amina	0,1-7
Catalizadores de sal de carboxilato	0-4

Los componentes anteriores de la resina se ponen en contacto con una cantidad de MDI polimérico para proporcionar un índice NCO de 100 - 400.

El tamaño de celda se refiere al diámetro de las burbujas que componen la estructura interna de la muestra de espuma PUR/PIR curada. El tamaño de celda se puede medir utilizando microscopía electrónica de barrido. Las muestras se preparan utilizando una cuchilla de afeitar nueva de un solo filo para cada muestra. Se montó una pieza delgada en cinta adhesiva de carbono conductora de dos caras y después, para el recubrimiento, se aplicaron por pulverización catódica 5 nm de oro/paladio (Anatech Hummer V) sobre las muestras para hacerlas conductoras para la obtención de imágenes. La obtención de imágenes se realizó a un voltaje de aceleración de 5 kV con un aumento de X100 utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 5910LV. Las imágenes se importaron al programa informático de análisis de imágenes AnalySIS y se realizaron mediciones de los diámetros de las celdas en su dimensión más larga. Se analizaron veinticinco celdas por imagen. Los datos se colocaron en una hoja de cálculo Excel y después se realizó un análisis estadístico para obtener las medidas del diámetro de celda medio y mínimo para cada muestra. Las espumas producidas por el presente procedimiento pueden tener un diámetro de celda que varía de aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, de aproximadamente 70 a aproximadamente 250 micrómetros y en algunos casos de aproximadamente 90 a aproximadamente 150 micrómetros.

El mezclado mecánico de los componentes de isocianato y resina durante el proceso de fabricación de la espuma produce un determinado número de celdas en las etapas iniciales de reacción de la espuma. La coalescencia celular se refiere a una aglomeración de celdas pequeñas (finas) para formar celdas grandes (gruesas), lo que reduce el número total de celdas en una mezcla espumante. Una vez que la reacción química ha progresado hasta un determinado punto, la viscosidad de la mezcla espumante se vuelve lo suficientemente alta como para que ya no pueda producirse coalescencia celular.

El valor R se puede utilizar para caracterizar numéricamente el rendimiento de aislamiento de un material. El valor R mide la resistencia a la conductividad térmica, lo que indica el rendimiento de aislamiento. El valor R se notifica en (ft^2 °F h/BTU). Los valores R más altos significan un mayor rendimiento de aislamiento. El valor R se puede medir con

un medidor de flujo de calor LaserComp según la norma ASTM C518. Las espumas producidas mediante el presente procedimiento normalmente tienen un valor R de aproximadamente 6 a aproximadamente 6,9, de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5 y, en algunos casos, de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5. Un cambio significativo en el valor R sería un cambio positivo o negativo del 5% o superior.

Sin desear vincularse a ninguna teoría o explicación, se cree que la coalescencia celular se correlaciona con la velocidad de polimerización o el periodo de tiempo requerido para que la espuma se “cure”; el periodo de tiempo para la polimerización completa. Cuanto más lentamente progrese la polimerización, más extensa se vuelve la coalescencia celular. También se cree que la coalescencia tiene un efecto negativo sobre el rendimiento de aislamiento. En particular, la coalescencia de la espuma puede generar celdas más grandes y las celdas más grandes pueden generar un valor R más reducido. Como consecuencia, la coalescencia, el tamaño de celda y el valor R pueden correlacionarse, ya que, a medida que avanza la coalescencia, aumenta el tamaño de celda y disminuye el valor R y, si se inhibe la coalescencia, disminuye el tamaño de celda y aumenta el valor R.

La presente invención puede producir espumas tales como espumas PIR/PUR con velocidades de reacción más rápidas (polimerización más rápida) y tiempos de polimerización transcurridos de aproximadamente la mitad de los de las formulaciones convencionales (por ejemplo, ejemplo 1, a continuación). Estas velocidades de reacción más rápidas pueden restringir o retardar la coalescencia de las celdas, lo que da lugar a tamaños de celda de espuma más pequeños, tal como se ha explicado anteriormente. Los tamaños de celda más pequeños, a su vez, dan lugar a valores R más altos y mejores propiedades de aislamiento.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar determinados aspectos de la invención y no limitarán el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Ejemplo 1: ***Evaluación del catalizador de control en una formulación PIR.***

La evaluación de la reactividad del catalizador en un sistema PIR se llevó a cabo usando muestras de espuma en copa de expansión libre con un dispositivo de tasa de expansión de sonar FOMAT (en lo sucesivo, "ROR"). El dispositivo FOMAT comprende un sensor de sonar que mide y registra la altura en milímetros (mm) de la muestra de espuma en expansión frente al tiempo en segundos (s), directamente después de mezclar todos los componentes de la formulación. El programa informático estándar de FOMAT genera gráficos de altura frente al tiempo y gráficos de velocidad frente al tiempo. Estos gráficos son útiles para comparar la reactividad relativa de diferentes formulaciones catalizadoras. A continuación, en la tabla 2, se describe una formulación adecuada para producir muestras de espuma PIR para la medición de ROR mediante FOMAT, incluida la cantidad relativa de diferentes componentes.

Tabla 2

COMPONENTE (porcentaje en masa en la resina)	CONTROL (Ejemplo 1)
Poliéster poliol	70-75
Fosfato de tricloropropilo	7-10
Dabco® DC5585	1,5-2,0
Agua	0,0-0, 50
n-Pentano	15-20
Polycat® 36	0,15-0,30
Dabco® K-15	2-5
Polycat® 46	0-1,0

El experimento de control utiliza el 2,25% en peso de Dabco® K15 y el 0,50% en peso de Polycat® 46 en la combinación total de resina, y en lo sucesivo se denominará "control". La cantidad porcentual de cada catalizador se proporciona en porcentaje en peso de la combinación total de resina, que incluye el poliol, el material ignífugo, el tensioactivo, el agua, el catalizador de amina, los catalizadores metálicos y el agente de expansión. Para todos los ejemplos, la proporción de poliol, material ignífugo, tensioactivo, agua, catalizador de amina, agente de expansión e isocianato se mantienen constantes, y solo se varían los catalizadores de carboxilato metálico o de amonio.

El poliéster poliol, el material ignífugo fosfato de tricloropropilo, el tensioactivo Dabco® DC5585, el agua y el agente de expansión n-pentano se combinaron en un recipiente Nalgene y se agitaron manualmente hasta que la mezcla se combinó satisfactoriamente para producir una combinación previa de poliol. El catalizador de amina Polycat® 36 y los catalizadores triméricos Dabco® K15 y Polycat® 46 se combinaron en un recipiente Nalgene separado y se agitaron con un depresor de lengua hasta que se combinaron satisfactoriamente para producir una combinación previa de catalizadores.

Para producir una muestra de espuma para las mediciones de reactividad ROR, se combinaron 97 gramos de la combinación previa de poliol y los 123 gramos de MDI polimérico en una copa de papel de 64 oz y se mezclaron durante 10 segundos a 3000 rpm utilizando un agitador de cabeza equipado con una paleta agitadora de 4 pulgadas (10 cm) de diámetro. A continuación, se añadieron a la copa 3,0 gramos de la combinación previa de catalizadores y se volvió a mezclar toda la composición durante 4 segundos a 3.000 rpm utilizando el mismo mezclador y la misma paleta. Después, la copa se dispone debajo del sensor FOMAT. El tiempo de inicio para la medición de ROR está automatizado para FOMAT y comienza directamente después de concluir el mezclado final.

Una vez que la copa se dispone debajo del ROR, la mezcla química comienza a polimerizarse. Dado que las paredes de la copa restringen la expansión en todas las direcciones excepto en la vertical, esta expansión se manifiesta en este experimento como un aumento de altura con el transcurso del tiempo. Este aumento de altura también se puede mostrar como una tasa de cambio de altura (una velocidad) frente al tiempo. Se pueden hacer comparaciones útiles sobre la velocidad de la reacción de formación de espuma registrando el tiempo requerido después del mezclado para que la espuma alcance alturas estándar de 50 mm y 300 mm, así como la velocidad máxima de expansión de la espuma registrada y el tiempo requerido después del mezclado para alcanzar la velocidad máxima. En el ejemplo 1 (control), la espuma alcanzó una altura de 50 mm aproximadamente 12 segundos después del mezclado, una altura de 300 mm aproximadamente 24 segundos después del mezclado y una velocidad máxima de expansión de la espuma de 37 mm/s aproximadamente 15 segundos después del mezclado, tal como se muestra en la tabla 3.

Además de las mediciones de reactividad de la copa de expansión libre con el equipo FOMAT, se prepararon paneles de espuma en un molde de aluminio para generar muestras adecuadas para medir el valor R y el tamaño de celda. El molde utilizado para estos estudios medía 70 x 35 x 7 cm y se calentó a una temperatura de superficie de 60°C. En una preparación típica de una muestra de espuma moldeada, se combinaron 291 gramos de la combinación previa de poliol (preparada tal como se ha descrito anteriormente) y los 369 gramos de MDI polimérico en una copa de papel de 64 oz y se mezclaron durante 10 segundos a 3000 rpm utilizando un agitador de cabeza equipado con una paleta agitadora de 4 pulgadas (10 cm) de diámetro. A continuación, se añadieron a la copa 9,0 gramos de la combinación previa de catalizadores (preparada tal como se ha descrito anteriormente) y se volvió a mezclar toda la composición durante 4 segundos a 3.000 rpm utilizando el mismo mezclador y la misma paleta. A continuación, se vertió rápidamente el contenido de la copa en el molde abierto y la tapa del molde se cerró y se fijó inmediatamente. El tiempo de desmoldeo, o el tiempo que la muestra espumante permaneció en el molde cerrado, fue de 5 minutos. Las muestras de espuma se dejaron envejecer a temperatura ambiente fuera del molde durante 24 horas antes de cortarlas para realizar las mediciones del valor R o del tamaño de celda. El valor R y el tamaño de celda se midieron tal como se ha descrito anteriormente y se muestran en la tabla 3 siguiente.

Ejemplo 2: ***Evaluación de la combinación de catalizadores de la invención de un carboxilato de bismuto y un carboxilato de potasio***

Se preparó una espuma según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de tal forma que la combinación total de resina contenía el 0,25% en peso de Catalizador D, el 2,25% en peso de Dabco® K15 y el 0,5% en peso de Polycat® 46. La relación de moles de bismuto con respecto a moles de potasio utilizada en este ejemplo es de 1 mol de bismuto con respecto a aproximadamente 40 moles de potasio. Los tamaños de celda y el valor R se midieron a partir de piezas moldeadas según el ejemplo 1 y que se proporcionan en la tabla 3.

La espuma producida a partir de la formulación de control alcanza una altura de 50 mm aproximadamente 12 segundos después del mezclado y alcanza una altura de 300 mm aproximadamente 24 segundos después del mezclado. Por el contrario, la espuma producida a partir del ejemplo 2 con la combinación catalizadora de la invención alcanza una altura de 50 mm aproximadamente 7 segundos después del mezclado y una altura de 300 mm aproximadamente 14 segundos después del mezclado. Esto representa una reducción significativa en el tiempo requerido para que tenga lugar la reacción de formación de espuma en el ejemplo 2 con respecto al ejemplo 1.

La velocidad de expansión de la espuma alcanza un máximo de 37 mm/s para la formulación de control aproximadamente 15 segundos después del mezclado. Por el contrario, la velocidad de expansión de la espuma para la formulación del ejemplo 2 alcanza una velocidad máxima de 60 mm/s aproximadamente 8 segundos después del mezclado. Tanto el aumento en la velocidad máxima como la disminución en el tiempo requerido para obtener la velocidad máxima ilustran la aceleración significativa en el perfil de reacción obtenido al combinar un catalizador de potasio trimérico con un catalizador de carboxilato de bismuto. Como también se muestra en la tabla 3, esta combinación de catalizadores también dio como resultado tamaños de celda más pequeños en la espuma PIR (una reducción del 21% en el tamaño medio de las celdas en comparación con el control del ejemplo 1) y un valor R más alto (un aumento del 6,5% en el valor R frente al ejemplo 1). Sin desear vincularse a ninguna teoría, se cree que el tamaño de celda más pequeño es el resultado del perfil de reacción acelerado en la formulación del ejemplo 2 que da lugar a una menor coalescencia de celdas durante las etapas iniciales de la reacción.

Tabla 3

Ejemplo	Porcentaje en peso de catalizador en la combinación total de resina	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)	Diámetro de celda medio, mínimo (µm)	Valor R por pulgada
1	2,25% de Dabco® K-15 + 0,50% de Polycat® 46	12, 24	37	15	194, 93	6,50
2	2,25% de Dabco® K15 +0,50% de Polycat® 46 +0,25% de Catalizador D	7, 14	60	8	152, 56	6,92

Ejemplo 3: ***Evaluación adicional de la combinación de catalizadores de la invención de un carboxilato de bismuto y un carboxilato de potasio***

Se preparó un primer conjunto de espumas según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de tal forma que la combinación total de resina contenía el 2,75% en peso de Dabco® K15 (ejemplo 3a), el 2,75% en peso de Catalizador A (ejemplo 3b) o el 3,30% en peso de Polycat® 46 (ejemplo 3c). Se preparó un segundo conjunto de espumas mediante el mismo procedimiento, y además comprendía el 0,25% en peso de Catalizador D en la combinación total de resina para cada una de las mismas (ejemplos 3d, 3e, 3f). El porcentaje en peso de catalizadores para cada espuma se muestra en la tabla 4. Para las tres formulaciones que contenían Catalizador D, la relación molar de bismuto con respecto a potasio era de aproximadamente 40 moles de potasio por cada mol de bismuto. El tiempo después del mezclado para que las espumas alcancen 50 mm y 300 mm de altura, la velocidad máxima de expansión de la espuma y el tiempo después del mezclado que tardó en alcanzar la velocidad máxima se muestran en la tabla 4. Los valores R se midieron a partir de piezas moldeadas según el ejemplo 1 y también se proporcionan en la tabla 4.

Tal como se muestra en la tabla 4, la adición del catalizador de carboxilato de bismuto tuvo un efecto significativo sobre la reactividad de los tres sistemas. En cada caso, el tiempo requerido después del mezclado de la formulación para que la espuma alcanzara una altura de 50 mm o 300 mm disminuyó al menos el 30%, y en algunos casos hasta el 50%, la velocidad máxima de expansión de la espuma según medición por medio del instrumento ROR aumenta en aproximadamente el 40%, y el tiempo que tardó la reacción en progresar hasta la velocidad máxima disminuyó en aproximadamente el 50%. Posteriormente, el valor R de las muestras de espuma preparadas con la combinación de catalizadores de carboxilato de potasio y carboxilato de bismuto aumentó en aproximadamente del 6% al 10%, lo que representa una mejora significativa de las propiedades de aislamiento de las espumas producidas utilizando la combinación de un carboxilato de potasio y un catalizador de carboxilato de bismuto.

Tabla 4

Ejemplo	Porcentaje en peso de catalizador en la combinación total de resina	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)	Valor R por pulgada
3a	2,75% de Dabco® K-15	14, 28	30	18	6,00
3d	2,75% de Dabco® K-15 + 0,25% de Catalizador D	8, 19	47	9	6,60
3b	2,75% de Catalizador A	15, 23	40	20	6,44
3e	2,75% de Catalizador A + 0,25% de Catalizador D	6, 11	56	7	7,03
3c	2,75% de Polycat® 46	14, 25	34	20	6,14
3f	2,75% de Polycat® 46 + 0,25% de Catalizador D	7, 14	48	9	6,51

Ejemplo 4: Demostración del efecto sinérgico (no aditivo) de la combinación de catalizadores de carboxilato de bismuto/carboxilato de potasio

Se prepararon dos muestras de espuma según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de tal modo que la combinación total de resina contenía el 6,13% de Catalizador A (ejemplo 4a) o el 0,25% de Catalizador D (ejemplo 4b). La espuma del ejemplo 4b no era estable debido a una polimerización insuficiente y colapsó. Los datos de

reactividad se resumen en la tabla 5. El diámetro de celda y los valores R se midieron a partir de piezas moldeadas según el ejemplo 1 y se proporcionan en la tabla 5. Estos datos se comparan con los obtenidos para las muestras del ejemplo 3b con el 2,75% de Catalizador A, o el ejemplo 3e con la combinación del 2,75% de Catalizador A y el 0,25% de Catalizador D en la combinación total de resina.

Tabla 5

Ejemplo	Porcentaje en peso de catalizador en la combinación total de resina	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)	Diámetro de celda medio, mínimo (µm)	Valor R por pulgada
3b	2,75% de Catalizador A	15, 23	40	20	172, 89	6,44
4a	6,13% de Catalizador A	8, 12	80	10	175, 70	6,54
4b	0,25% de Catalizador D	colapso de espuma, reacción insuficiente				
3e	2,75% de Catalizador A + 0,25% de Catalizador D	6, 11	56	7	154, 59	7,03

La espuma preparada utilizando el 6,13% de Catalizador A en la combinación total de resina, o más del doble de catalizador de carboxilato de potasio que el control, mostró un perfil de reactividad aumentado con una reducción de aproximadamente el 50% en el tiempo que le llevó a la espuma alcanzar una altura de 300 mm después del mezclado, la velocidad máxima de expansión de la espuma aumentó el 100% y el tiempo necesario para alcanzar la velocidad máxima de expansión disminuyó el 50%. Esto es similar a la aceleración observada para la espuma preparada con el 2,75% de Catalizador A en combinación con el 0,25% de Catalizador D. Sin embargo, el valor R para la espuma preparada con el 6,13% de Catalizador A fue solo el 1,6% superior al valor R de la espuma preparada en el ejemplo 3b (sin cocatalizador de bismuto), y no representa una mejora significativa en el valor R. Además, el diámetro medio de celda de la muestra preparada con el 6,13% de Catalizador A no se redujo significativamente en comparación con la muestra preparada con el 2,75% de Catalizador A, en ausencia del catalizador de bismuto Catalizador D.

El Catalizador D era un catalizador ineficaz cuando se utilizaba en ausencia de un cocatalizador de sal de carboxilato de potasio, lo que daba como resultado el colapso de la espuma. Este ejemplo ilustra la sinergia obtenida cuando se utiliza una combinación de un catalizador de carboxilato de potasio y un catalizador de carboxilato de bismuto para proporcionar una espuma PIR con un diámetro de celda de espuma pequeño y un valor R mejorado.

Ejemplo 5: Variación de la relación de potasio/bismuto

Se prepararon dos muestras de espuma según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de tal modo que la combinación total de resina contenía una combinación del 1,12% de Dabco® K15, el 0,50% de Polycat® 46 y el 0,25% de Catalizador D (ejemplo 5a), o una combinación del 0,56% de Dabco® K15, el 0,50% de Polycat® 46 y el 0,25% de Catalizador D (ejemplo 5b) en la combinación total de resina. Estas muestras se compararon con una combinación del 2,25% de Dabco® K15 y el 0,5% Polycat® 46 (ejemplo 1), o una combinación del 2,25% de Dabco® K15, el 0,50% de Polycat® 46 y el 0,25% de Catalizador D (ejemplo 2) en la combinación total de resina. Los datos de reactividad de los perfiles ROR y la relación molar aproximada de potasio con respecto a bismuto metálico se resumen en la tabla 6.

Tal como se ha demostrado en ejemplos anteriores, la adición del catalizador de bismuto Catalizador D en una relación de aproximadamente 40 moles de potasio con respecto a 1 mol de bismuto da como resultado una reducción significativa en el tiempo después del mezclado requerido para que la espuma alcance una altura de 50 mm. Este ejemplo muestra que incluso cuando la cantidad de catalizador de carboxilato de potasio se reduce hasta en el 60% en comparación con el control, el tiempo necesario para alcanzar la altura de la espuma de 50 mm sigue siendo muy bajo. Estos datos sugieren que la sinergia entre el catalizador de carboxilato de bismuto y el catalizador de carboxilato de potasio tiene el mayor efecto en las etapas iniciales de la reacción de polimerización. Las relaciones molares aproximadas de potasio con respecto a bismuto (K/Bi) en los ejemplos 2, 5a y 5b son 40/1, 25/1 y 15/1, respectivamente, y no hay catalizador de bismuto en el ejemplo 1.

Tabla 6

Ejemplo Nº	Porcentaje en peso de catalizador en la combinación total de resina	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)	Relación molar de K/Bi
1	2,25% de Dabco® K-15 + 0,50% de Polycat® 46	12, 24	37	15	No se utilizó Bi
2	2,25% de Dabco® K15 +0,50% de Polycat® 46 +0,25% de Catalizador D	7, 14	60	8	~ 40/1
5a	1,12% de Dabco® K15 +0,50% de Polycat® 46 +0,25% de Catalizador D	7, 22	36	10	~ 25/1
5b	0,56% de Dabco® K15 +0,50% de Polycat® 46 +0,25% de Catalizador D	8, 34	25	12	~ 15/1

Ejemplo 6: Demostración del efecto sinérgico de la combinación de catalizadores de sal de carboxilato de amonio/carboxilato de bismuto

Se prepararon dos muestras de espuma según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, de tal modo que la combinación total de resina contenía una combinación del 2,75% de la sal de carboxilato de amonio Catalizador B en la combinación total de resina (ejemplo 6a), o una combinación del 2,75% de Catalizador B y el 0,25% de Catalizador D en la combinación total de resina (ejemplo 6b), de tal modo que la relación molar de amonio con respecto a bismuto era de aproximadamente 35/1 para el ejemplo 6b. Los datos de reactividad de los perfiles ROR se resumen en la tabla 7. Los valores R se midieron a partir de piezas moldeadas según el ejemplo 1 y se muestran en la tabla 7.

El efecto de utilizar el trímero de carboxilato de amonio Catalizador B en combinación con el catalizador de carboxilato de bismuto fue una reducción de más del 50% en el tiempo requerido después del mezclado para que la espuma alcanzara alturas de 50 mm y 300 mm, un aumento del 50% en la velocidad de expansión de espuma máxima, una disminución del 60% en el tiempo requerido para alcanzar la velocidad máxima y un aumento del 15% en el valor R. Esta mejora en el valor R es significativa y coherente con un efecto sinérgico de la combinación de un catalizador de carboxilato de amonio y un catalizador de carboxilato de bismuto para una formulación PUR/PIR.

Tabla 7

Ejemplo	Porcentaje en peso de catalizador en la combinación total de resina	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)	Valor R por pulgada
6a	2,75% de Catalizador B	21, 31	30	26	5,85
6b	2,75% de Catalizador B + 0,25% de Catalizador D	7, 14	45	10	6,85

Ejemplo 7: ***Demostración del efecto sinérgico con carboxilatos de bismuto alternativos***

Se preparó una muestra de espuma según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, de tal modo que la combinación total de resina contenía la combinación de 2,75% del carboxilato de potasio Catalizador A y 0,32% del Catalizador C basado en pivalato de bismuto, de tal modo que la relación molar de potasio con respecto a bismuto era de aproximadamente 40/1. Los datos de reactividad de los perfiles ROR se resumen en la tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo	Porcentaje en peso de catalizador en la combinación total de resina	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)
3b	2,75% de Catalizador A	15, 23	40	20
3e	2,75% de Catalizador A + 0,25% de Catalizador D	8,12	56	7

Ejemplo	Porcentaje en peso de catalizador en la combinación total de resina	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)
7	2,75% de Catalizador A + 0,32% de Catalizador C	7, 15	37	8

El efecto de usar el carboxilato de potasio Catalizador A en combinación con el carboxilato de bismuto Catalizador C fue una reducción de más del 50% en el tiempo requerido después del mezclado para que la espuma alcanzara alturas de 50 mm y 300 mm, y una disminución del 50% en el tiempo requerido para alcanzar la máxima velocidad de expansión de la espuma. Estos resultados son similares a los observados en el ejemplo 3e con la combinación de los cocatalizadores Catalizador A y Catalizador D, e ilustran que el efecto sinérgico se extiende a catalizadores de bismuto distintos del Catalizador D.

Ejemplo 8: ***Demostración adicional del efecto sinérgico con carboxilatos de bismuto alternativos, así como concentración de bismuto***

Se prepararon tres muestras de espuma según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de tal modo que la combinación total de resina contenía el 2,00% de Catalizador A y el 0,20% de una sal de carboxilato que contenía bismuto. Para el ejemplo 8a, la relación molar de bismuto con respecto a potasio fue de aproximadamente 40 moles de potasio por cada mol de bismuto. Para el ejemplo 8b, la relación molar de bismuto con respecto a potasio fue de aproximadamente 30 moles de potasio por cada mol de bismuto. Para el ejemplo 8c, la relación molar de bismuto con respecto a potasio fue de aproximadamente 75 moles de potasio por cada mol de bismuto. Los datos de reactividad se resumen en la tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo	Porcentaje en peso de catalizador en la mezcla de resina total	Tiempo ROR hasta 50, 300 mm (s)	Velocidad máxima ROR (mm/s)	Tiempo ROR hasta velocidad máxima (s)
8a	2,00% de Catalizador A + 0,20% de Catalizador D	9,20	31	12
8b	2,00% de Catalizador A + 0,20% de Catalizador E	8,16	38	9
8c	2,00% de Catalizador A + 0,20% de Catalizador F	13,23	32	17

La espuma preparada con el Catalizador E reacciona más rápidamente que la espuma preparada con el Catalizador D. La espuma preparada con el Catalizador F reacciona más lentamente que la espuma preparada con el catalizador D. Sin pretender vincularse a ninguna teoría, estos datos sugieren que otros ligandos además de neo-decanoato (por ejemplo, los mencionados en los párrafos 0019 y 0033) también pueden utilizarse según la presente invención, y que una mayor concentración de bismuto da lugar a tiempos de reacción más cortos/reactividad más rápida y, por lo tanto, como ya se ha demostrado anteriormente, a un diámetro de celda mínimo medio más pequeño y mayor valor R por pulgada.

Los diversos aspectos descritos en el presente documento se pueden utilizar solos o en combinaciones singulares o múltiples entre sí. Por lo tanto, se pretende que la invención no se limite a la forma de realización particular descrita como el mejor modo contemplado para llevar a cabo la presente invención, sino que la invención incluirá todas las formas de realización y combinaciones de las mismas que se encuentre dentro del alcance de la reivindicación 1.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una espuma de poliisocianurato/poliuretano que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con una premezcla que comprende al menos un poliol, al menos un agente de expansión y una cantidad catalítica de una composición catalizadora que comprende una solución de al menos un elemento seleccionado del grupo de neodecanoato de bismuto, octoato de bismuto, naftenato de bismuto y pivalato de bismuto; y al menos un elemento seleccionado del grupo de pivalato de potasio, pivalato de tetrametilamonio, octoato de potasio, acetato de potasio, acrilato de potasio, pivalato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, pivalato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, pivalato de tetraetilamonio, pivalato de tetrapropilamonio, pivalato de tetrabutilamonio, trietilacetato de potasio, trietilacetato de tetrametilamonio, trietilacetato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, trietilacetato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, trietilacetato de tetraetilamonio, trietilacetato de tetrapropilamonio, trietilacetato de tetrabutilamonio, neoheptanoato de potasio, neoheptanoato de tetrametilamonio, neoheptanoato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, neoheptanoato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, neoheptanoato de tetraetilamonio, neoheptanoato de tetrapropilamonio, neoheptanoato de tetrabutilamonio, neooctanoato de potasio, neooctanoato de tetrametilamonio, neooctanoato de 2-hidroxilpropiltrimetilamonio, neooctanoato de 2-hidroxilpropiltrietilamonio, neooctanoato de tetraetilamonio, neooctanoato de tetrapropilamonio y neooctanoato de tetrabutilamonio,
y en el que la relación molar del carboxilato de metal alcalino o carboxilato de amonio cuaternario con respecto al carboxilato de bismuto se encuentra entre 30 a 1 y 50 a 1.