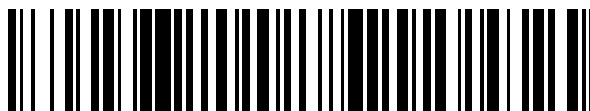


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 116**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2004** **E 04788439 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014** **EP 1669383**

54 Título: **Composición de catalizador para la producción de espuma rígida de poliuretano y espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato, y composición de materias primas que contiene la misma**

30 Prioridad:

29.09.2003 JP 2003338661

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

17.12.2014

73 Titular/es:

**TOSOH CORPORATION (100.0%)
4560, KAISEI-CHO
SHUNAN-SHI YAMAGUCHI 746-8501, JP**

72 Inventor/es:

**TOKUMOTO, KATSUMI y
TAMANO, YUTAKA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 525 116 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 de catalizador para la producción de espuma rígida de poliuretano y espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato, y composición de materias primas que contiene la misma

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de catalizador usada en la producción de una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato, a una composición de mezcla de materias primas que contiene la composición de catalizador, un componente de poliol y agua, y a un proceso de producción de una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato mediante la reacción de la composición de mezcla de materias primas con un poliisocianato.

Antecedentes de la técnica

Dado que las espumas rígidas de poliuretano y las espumas rígidas de poliuretano modificado con isocianurato son excelentes en cuanto al aislamiento térmico y la autoadhesividad, se usan ampliamente como materiales de aislamiento térmico para neveras eléctricas, materiales de construcción y similares. Las espumas rígidas de poliuretano y las espumas rígidas de poliuretano modificado con isocianurato para su uso en dichas aplicaciones se obtienen generalmente mediante un método de mezcla, con un poliisocianato, una composición de mezcla de materias primas que tiene mezclados un componente de poliol, un agente de soplado, un catalizador, un estabilizador de espuma y el resto de aditivos, y la generación de una reacción de soplado. En muchos casos, una composición de mezcla de materias primas para la producción de la espuma rígida de poliuretano y la espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato se almacena durante un período de varias semanas a tres meses, hasta su uso real tras la mezcla. En concreto, dado que la composición de mezcla de materias primas se usa tras pasar de varias semanas a tres meses desde su mezcla, la estabilidad durante el almacenamiento se convierte en un problema.

El dicloromonofluoroetano (HCFC-141b) que se usa actualmente como agente de soplado para las espumas rígidas de poliuretano o las espumas rígidas de poliuretano modificado con isocianurato presenta el problema de la destrucción de la capa de ozono. Por lo tanto, en su lugar, el hidrofluorocarbono (denominado a veces de aquí en adelante HFC), que no destruye la capa de ozono, se sitúa como sustituto como agente de soplado de próxima generación. Como HFC, hay tetrafluoroetano (HFC134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC365mfc), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea) y similares.

Por otra parte, también se considera como importante sustituto un hidrocarburo de bajo punto de ebullición (denominado a veces de aquí en adelante HC), que no destruya la capa de ozono. Como ejemplos de dicho hidrocarburo (HC), se usan los hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de -30 a 70 °C. Como ejemplos específicos de los mismos, se conocen el propano, butano, pentano, ciclopentano, hexano y sus mezclas.

Sin embargo, en el caso de usarse un catalizador convencional, se plantea el problema de que una composición de mezcla de materias primas que contiene dicho agente de soplado tiene una baja estabilidad durante el almacenamiento.

Por otra parte, para obtener una espuma de baja densidad, se usa agua como agente de soplado distinto del HC y del HFC. En el caso de usarse agua, el dióxido de carbono formado en la reacción del agua con un componente de poliisocianato se utiliza como componente de soplado. Además, también es posible usar HC o HFC en combinación con el agua.

No obstante, en el caso de que la composición de mezcla de materias primas contenga agua que genere un componente de soplado, existe el problema de una estabilidad durante el almacenamiento particularmente baja de la materia prima.

La reacción de formación de una espuma rígida de poliuretano comprende principalmente una reacción de formación de grupo uretano mediante la reacción de un poliol con un poliisocianato, reacción de gelificación y una reacción de formación de grupo urea mediante la reacción de un poliisocianato con agua (reacción de soplado). Además, la reacción de formación de una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato comprende una reacción de formación de anillo de isocianurato mediante la trimerización de un poliisocianato (reacción de isocianurato) además de los dos tipos anteriores de reacciones. El catalizador que se va a usar en dichas reacciones ejerce gran influencia no solo en la velocidad de reacción, sino también en la conductividad térmica de la espuma, la velocidad de curado de la superficie de la espuma, la fuerza adhesiva, la moldeabilidad, la estabilidad dimensional, las propiedades físicas, y similares. Desde el punto de vista industrial, la estabilidad durante el almacenamiento es particularmente importante.

En este sentido, con el motivo de mejorar la piroresistencia y las propiedades físicas, con frecuencia, se usa un poliol de poliéster aromático obtenido mediante la esterificación de un ácido dicarboxílico aromático como

componente de polioli para los productos de espuma rígida de poliuretano y/o de espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato.

Convencionalmente, como catalizador para la producción de espumas rígidas de poliuretano, se usa un compuesto que potencia particularmente la reacción de gelificación y/o de soplado. Como dicho catalizador, hasta ahora, se ha usado un compuesto organometálico o un compuesto de amina terciaria. Por ejemplo, como compuesto de amina terciaria usado como catalizador para la producción de espumas de poliuretano para un uso industrial, se conocen compuestos tales como trietilendiamina, *N,N,N',N'*-tetrametil-1,6-hexanodiamina, *N,N*-dimetilciclohexilamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter y *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilenotriamina.

Además, como catalizador para la producción de espumas rígidas de poliuretano modificado con isocianurato, se conocen catalizadores organometálicos tales como sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos, alcoholatos metálicos, fenolatos metálicos e hidróxidos metálicos, aminas terciarias, fosfinas terciarias, compuestos de sales de onio de fósforo, sales de amonio cuaternario, y similares, como catalizadores para potenciar particularmente la reacción de formación de isocianurato. Entre ellos, se usan ampliamente las sales de metales alcalinos tales como acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio, catalizadores a base de sales de amonio cuaternario tales como sal de 2-etilhexanoato de hidroxialquiltrimetilamonio cuaternario, compuestos de *S*-triazina tales como 1,3,5-tris(*N,N*-dimetilaminopropil)hexahidro-*S*-triazina y aminas terciarias específicas tales como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, debido a la alta actividad de formación de isocianurato. Además, como sales de amonio cuaternario, se conocen las sales de tetraalquilamonio tales como las sales de ácidos orgánicos de tetraalquilamonio (véase, por ejemplo, el Documento de patente 1 para las sales de ácidos orgánicos de tetraalquilamonio).

Sin embargo, en el caso de usarse dichos catalizadores para la producción de espumas rígidas de poliuretano y espumas rígidas de poliuretano modificado con isocianurato, se plantea el problema de que un polioli de poliéster de una composición de mezcla de materias primas tiende a hidrolizarse en presencia de agua o de un agente de soplado que contenga agua y un catalizador a base de amina, y, por tanto, la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de mezcla de materias primas disminuye hasta resultar imposible la preparación de productos soplados de manera normal. Para resolver el problema, se ha examinado una mejora del componente de polioli y las influencias del retardante de la llama y del catalizador, pero todavía no se ha propuesto una solución suficiente (véase, por ejemplo, el Documento no de patente 1 para la estabilidad durante el almacenamiento de composiciones de mezcla de materias primas).

Documento de patente 1: Patente japonesa N° 3012897;

Documento no de patente 1: MCADAMS *et al.*, "Stabilization of rigid Systems Containing Aromatic Polyester Polyol and Water", Polyurethane Conference 2002, *Conference Proceedings*, página 3 a 8.

El documento US-A-3.954.684 desvela una combinación de catalizador para la trimerización de poliisocianatos en poliisocianuratos, que comprende una sal de amonio cuaternario de ácido alcanoico C₁-C₈, preferentemente 2-etilhexanoato de tetrametilamonio, y un catalizador de trimerización de amina terciaria, preferentemente *N,N*-dimetilciclohexilamina.

Divulgación de la invención

Como se ha mencionado anteriormente, con frecuencia, una composición de mezcla de materias primas para la producción de espumas rígidas de poliuretano y espumas rígidas de poliuretano modificado con isocianurato se almacena durante un período de varias semanas a tres meses tras su mezcla. Sin embargo, con respecto a las composiciones de mezcla de materias primas que contienen agua, que es un agente de soplado de bajo coste y ambientalmente menos problemático, o un agente de soplado a base de un determinado hidrocarburo (HC) y/o hidrofluorocarbono (HFC), surgen problemas tales como la reducción de la estabilidad durante el almacenamiento, así como la fragilidad de la superficie deteriorada (friabilidad), una adhesividad insuficiente para recubrir materiales, la reducción de la estabilidad dimensional de las espumas y el deterioro de la piroresistencia, en los productos de espuma rígida de poliuretano y de espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato producidos a partir de las mismas.

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y los objetos de la misma son proporcionar una composición de catalizador capaz de mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de una composición de mezcla de materias primas que contiene agua o un agente de soplado compuesto de agua y un determinado HC y/o HFC, y un polioli de poliéster mediante la inhibición de la hidrólisis del polioli de poliéster en la composición de mezcla de materias primas, una composición de mezcla de materias primas que contiene la composición de catalizador, y un proceso de producción de una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato usando la composición de mezcla de materias primas.

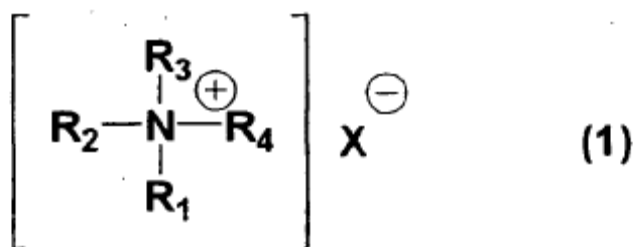
Como resultado de extensos estudios para resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han encontrado que, en la composición de mezcla de materias primas que contiene agua o un agente de soplado compuesto de agua y un determinado HC y/o HFC, se mejora notablemente, en particular, la hidrólisis de un polioli de poliéster y, por lo tanto, la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de mezcla de materias

primas se mejora mediante el uso de una composición de catalizador que contiene un compuesto de amina que tiene una estructura y propiedades específicas, así como que las propiedades físicas de la espuma rígida de poliuretano y/o espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato resultante/s son excelentes. De este modo, han completado la presente invención.

Concretamente, la presente invención se refiere a una composición de catalizador para producir una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato, una composición de mezcla de materias primas usando la misma y un proceso de producción de una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato usando la misma, como se menciona a continuación.

[1] Una composición de catalizador para producir una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que comprende al menos los siguientes compuestos de amina de (A) y (B):

(A) una sal de amonio cuaternario representada por la siguiente fórmula general (1):



donde cada uno de R_1 a R_3 representa un grupo hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R_4 representa un grupo alquilo o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y X representa un grupo ácido orgánico que tiene una constante de disociación ácida (pK_a) de 4,8 o inferior, siempre que dos cualquiera de R_1 a R_3 pueden formar juntos un anillo hetero a través de un átomo de carbono, un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno;

(B) uno o dos o más compuestos de amina hidrófobos seleccionados del grupo que consiste en *N*-metildiciclohexilamina, *N,N*-dimetiloctilamina, *N,N*-dimetilnonilamina, *N,N*-dimetildecilamina, *N,N*-dimetilundecilamina, *N,N*-dimetildodecilamina, *N,N*-dimetiltridecilamina, *N,N*-dimetiltetradecilamina, *N,N*-dimetilpentadecilamina, *N,N*-dimetilhexadecilamina, *N,N*-dimetilheptadecilamina, *N,N*-dimetiloctadecilamina, *N*-metildioctilamina, *N*-metildinonilamina, *N*-metildidecilamina, *N*-metildiundecilamina, *N*-metildidodecilamina, *N*-metilditridecilamina, *N*-metilditradecilamina, *N*-metildipentadecilamina, *N*-metildihexadecilamina, *N*-metildiheptadecilamina y *N*-metildiocadecilamina.

[2] La composición de catalizador de acuerdo con el apartado [1] anterior, donde el ácido orgánico que constituye la sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general (1) es ácido fórmico y/o ácido acético.

[3] La composición de catalizador de acuerdo con el apartado [1] anterior, donde la sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general (1) es una o dos o más sales seleccionadas del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario de acetato de tetrametilamonio, formiato de tetrametilamonio, acetato de tetraetilamonio, formiato de tetraetilamonio, acetato de tetrapropilamonio, formiato de tetrapropilamonio, acetato de tetrabutilamonio, formiato de tetrabutilamonio, acetato de metiltrietilamonio, formiato metiltrietilamonio, acetato de metiltripropilamonio, formiato metiltripropilamonio, acetato de metiltributilamonio, formiato de metiltributilamonio, formiato de trimetildodecilamonio y acetato de trimetildodecilamonio.

[4] La composición de catalizador de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [1] a [3], que contiene, además, el siguiente compuesto de amina de (C):

(C) uno o dos o más compuestos de amina terciaria heterocíclicos seleccionados del grupo que consiste en 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-(2-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxietil)imidazol, *N*-metil-*N'*-(2-hidroxietil)piperazina y *N*-(2-hidroxietil)morfolina.

[5] Una composición de mezcla de materias primas para producir una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que comprende un componente de polioliol, agua y la composición de catalizador de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [1] a [4].

[6] La composición de mezcla de materias primas de acuerdo con el apartado [5] anterior, que contiene además uno o dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano, propano, butano, pentano, ciclopentano y hexano.

[7] La composición de mezcla de materias primas de acuerdo con el apartado [5] o [6] anterior, que contiene un polioliol de poliéster aromático como componente de polioliol.

[8] Un proceso de producción de una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano

modificado con isocianurato, que comprende mezclar un poliisocianato con la composición de mezcla de materias primas de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [5] a [7] anteriores y hacerlos reaccionar.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

5

En la composición de catalizador de la presente invención, es esencial que el ácido orgánico que constituye la sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general (1) anterior sea un ácido orgánico que tenga una constante de disociación ácida (pKa) de 4,8 o inferior. El ácido orgánico que tiene una constante de disociación ácida (pKa) de 4,8 o inferior no se limita a uno en particular, pero los ejemplos del mismo incluyen ácidos orgánicos tales como

10 ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos que tienen un grupo OH ácido y ácidos carboxílicos aromáticos. En concreto, se ejemplifican ácido isovalérico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido acético, ácido cloroacético, ácido cianoacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido trimetilacético, ácido fluoroacético, ácido bromoacético, ácido metoxiacético, ácido mercatoacético, ácido yodoacético, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido 2-cloropropiónico, ácido 3-cloropropiónico,

15 ácido levulínico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido metacrílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido oxaloacético, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido d-tartárico, ácido tartárico (meso), ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido malónico, ácido ascórbico, ácido reductico, reductona, ácido o-anísico, ácido m-anísico, ácido p-anísico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido naftoico, ácido fenilacético, ácido fenoxiacético, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido mandélico, y similares. Entre ellos, se prefieren particularmente el ácido fórmico y/o el ácido acético.

20

En el caso de usarse un ácido orgánico que tenga una constante de disociación ácida (pKa) superior a 4,8 como ácido orgánico que constituye la sal de amonio cuaternario representada por el apartado (A) anterior, el componente de poliol (poliol de poliéster) contenido en la composición de mezcla de materias primas tiende a hidrolizarse y es probable que la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de mezcla de materias primas disminuya hasta hacer imposible la preparación de productos de espuma de manera normal.

25

En la presente invención, los ejemplos de sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general (1) anterior incluyen específicamente acetato de tetrametilamonio, formiato de tetrametilamonio, acetato de tetraetilamonio, formiato de tetraetilamonio, acetato de tetrapropilamonio, formiato de tetrapropilamonio, acetato de tetrabutilamonio, formiato de tetrabutilamonio, acetato de metiltrietilamonio, formiato de metiltrietilamonio, acetato de metiltripropilamonio, formiato de metiltripropilamonio, acetato de metiltributilamonio, formiato de metiltributilamonio, formiato de trimetildodecilamonio y acetato de trimetildodecilamonio, pudiéndose usar una o dos o más de las mismas.

35

En la presente invención, el compuesto de amina hidrófobo anterior de (B) es un compuesto de amina cuya solubilidad en 100 g de agua es de 0,1 g o inferior. Los ejemplos específicos del mismo incluyen *N*-metildiciclohexilamina, *N,N*-dimetiloctilamina, *N,N*-dimetilnonilamina, *N,N*-dimetildecilamina, *N,N*-dimetilundecilamina, *N,N*-dimetildodecilamina, *N,N*-dimetiltridecilamina, *N,N*-dimetiltetradecilamina, *N,N*-dimetilpentadecilamina, *N,N*-dimetilhexadecilamina, *N,N*-dimetilheptadecilamina, *N,N*-dimetiloctadecilamina, *N*-metildioctilamina, *N*-metildinonilamina, *N*-metildidecilamina, *N*-metildiundecilamina, *N*-metildidodecilamina, *N*-metilditridecilamina, *N*-metilditetradecilamina, *N*-metildipentadecilamina, *N*-metildihexadecilamina, *N*-metildiheptadecilamina y *N*-metildiocadecilamina, pudiéndose usar uno o dos o más de los mismos.

40

En la presente invención, de los compuestos anteriores, se prefieren *N*-metildiciclohexilamina, *N,N*-dimetiloctilamina, *N,N*-dimetilnonilamina, *N,N*-dimetildecilamina, *N,N*-dimetilundecilamina y *N,N*-dimetildodecilamina, prefiriéndose particularmente la *N*-metildiciclohexilamina, *N,N*-dimetiloctilamina, *N,N*-dimetildecilamina y *N,N*-dimetildodecilamina.

45

En la presente invención, en el caso de usarse un compuesto de amina cuya solubilidad en 100 g de agua supere los 0,1 g, el componente de poliol de la composición de mezcla de materias primas tiende a hidrolizarse y es probable que la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de mezcla de materias primas disminuya hasta hacer imposible la preparación de productos de espuma de una manera normal.

50

La composición de catalizador de la presente invención puede contener el compuesto heterocíclico de amina terciaria representado por el apartado (C) anterior, además de los compuestos de amina de (A) y (B) anteriores. En la composición de catalizador que los contiene, dado que es difícil que se produzca la hidrólisis del componente de poliol en el sistema donde el componente está presente junto con los compuestos de amina de (A) y (B) anteriores, se obtiene una composición de mezcla de materias primas con una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

55

Como compuesto heterocíclico de amina terciaria representado por el apartado (C) anterior, se mencionan específicamente 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-(2-hidroxietyl)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxiopropil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxietyl)imidazol, *N*-metil-*N'*-(2-hidroxietyl)piperazina, *N*-metil-*N'*-(2-hidroxiopropil)piperazina, *N*-metil-*N'*-(2-metoxietyl)piperazina, *N*-(2-hidroxietyl)morfolina, *N*-(2-hidroxiopropil)morfolina, *N*-metilmorfolina y *N*-etil morfolina, pudiéndose usar uno o dos o más de los mismos.

65

En la presente invención, de los compuestos anteriores, se prefieren 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-(2-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxietil)imidazol, *N*-metil-*N'*-(2-hidroxietil)piperazina y *N*-(2-hidroxietil)morfolina. Dado que dichos compuestos heterocíclicos de amina terciaria inhiben la hidrólisis del poliol de poliéster contenido en el líquido de mezcla de materias primas, la estabilidad durante el almacenamiento de la mezcla de materias primas se puede mejorar todavía más.

En la composición de catalizador de la presente invención, en el caso de usarse los compuestos de amina anteriores de (A) y (B) en combinación, además de la mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de mezcla de materias primas, se obtiene un efecto de mejora de la fluidez de la espuma rígida de poliuretano y de la espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que se han sometido a la reacción de soplado.

Además, en la composición de catalizador donde se usan los compuestos de amina de (A), (B) y (C) en combinación, además de la mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de mezcla de materias primas, se obtiene una adhesividad y un efecto de mejora de la fluidez de la espuma rígida de poliuretano y de la espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que se han sometido a la reacción de soplado.

La proporción de la mezcla de los compuestos de amina individuales anteriores en la composición de catalizador de la presente invención no se limita a una en particular, pero generalmente está en el intervalo de (A)/(B)/(C) = 5 a 90/5 a 90/10 a 90 (proporción en peso).

En la composición de catalizador de la presente invención, se puede usar otro catalizador en combinación dentro del intervalo que no se aparte de las ventajas de la presente invención. Como el otro catalizador, cabe mencionar, por ejemplo, aminas terciarias convencionales y similares.

Las aminas terciarias convencionales no se limitan a unas en particular, pero los ejemplos de las mismas incluyen *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, *N,N,N',N'*-tetrametilpropilendiamina, *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamina, *N,N,N',N'',N''*-pentametil-(3-aminopropil)etilendiamina, *N,N,N',N'',N''*-pentametil-dipropilentriamina, *N,N,N',N'*-tetrametilguanidina, 1,3,5-tris(*N,N*-dimetilamino-propil)hexahidro-*S*-triazina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7, *N,N'*-dimetil-piperadina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, 1-dimetilaminopropil-imidazol, y similares. Por otra parte, también se pueden usar 1,3,5-tris(*N,N*-dimetilaminopropil)hexahidro-*S*-triazina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, y similares, que tienen una alta actividad catalítica y actividad de trimerización, y por lo tanto pueden reducir la cantidad total de los catalizadores que se han de usar.

En la composición de catalizador de la presente invención, se puede usar un catalizador convencional para la formación de poliisocianurato como el otro catalizador dentro del intervalo que no se aparte de las ventajas de la presente invención. El catalizador convencional para la formación de poliisocianurato no se limita a uno en particular, pero, aparte de las aminas terciarias anteriores, se pueden usar sales de amonio cuaternario, catalizadores organometálicos, fosfinas terciarias, compuestos de sales de onio de fósforo, y similares.

Las sales de amonio cuaternario no se limitan a unas en particular, pero los ejemplos de las mismas incluyen haluros de tetraalquilamonio tales como cloruro de tetrametilamonio, hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametilamonio, sales de ácidos orgánicos de trialquilhidroxipropilamonio tales como formiato de 2-hidroxipropiltrimetilamonio y 2-etilhexanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamonio, y similares. Por otra parte, también cabe mencionar 2-etilhexanoatos de amonio cuaternario a base de trimetil-2-hidroxipropilo (véase, por ejemplo, el documento JP-A-52-17484), que tienen una alta actividad catalítica y actividad de trimerización y, por lo tanto, pueden reducir la cantidad total de los catalizadores que se ha de usar, y sales de ácidos orgánicos de amonio cuaternario a base de hidroxialquilo tales como formiato de amonio cuaternario a base de trimetil-2-hidroxipropilo, acetato de amonio cuaternario a base de trimetil-2-hidroxipropilo, sales de amonio cuaternario obtenidas mediante la reacción de *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamina/óxido de propileno/ácido 2-etilhexanoico = 1/1/1 por mol (véase, por ejemplo, el documento JP-A-10-017638), sales de ácidos orgánicos de tetraalquilamonio tales como 2-etilhexanoato de tetrametilamonio y 2-etilhexanoato de metiltriethylamonio, carbonatos de tetraalquilamonio tales como carbonatos de amonio cuaternario obtenidos mediante la reacción de *N,N,N',N'*-tetrametilhexametiletilendiamina/carbonato de dimetilo = 1/1,5 por mol (véase, por ejemplo, el documento JP-A-11-199644), y similares.

Por otra parte, el catalizador organometálico no se limita a uno en particular, pero los ejemplos del mismo incluyen sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos tales como acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio, diacetato estannoso, dioctoato estannoso, dioleato estannoso, dilaurato estannoso, óxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, octanoato de plomo, naftenato de plomo, naftenato de níquel y naftenato de cobalto, o sales de litio, sodio y potasio de ácidos carboxílicos tales como acetato de potasio y sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos tales como 2-etilhexanoato de potasio.

En la presente invención, además de los anteriores, también se pueden usar sales de ácidos orgánicos de trialquilhidroxipropilamonio tales como 2-etilhexanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamonio, sales de ácidos orgánicos de tetraalquilamonio tales como 2-etilhexanoato de metiltriethylamonio y sales de ácidos orgánicos de amonio cuaternario

a base de hidroxialquilo tales como sales de amonio cuaternario obtenidas mediante la reacción de *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilentriamina/óxido de propileno/ácido 2-etilhexanoico = 1/1/1 por mol (por ejemplo, el documento cf. JP-A-10-017638), carbonatos de tetraalquilamonio tales como carbonatos de amonio cuaternario obtenidos mediante la reacción de *N,N,N',N''*-tetrametilhexametilendiamina/carbonato de dimetilo = 1/1,5 por mol (véase, por ejemplo, el documento JP-A-11-199644), 1,3,5-tris(*N,N*-dimetil-aminopropil)hexahidro-*S*-triazina y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

La composición de mezcla de materias primas de la presente invención comprende un componente de poliol y agua, además de la composición de catalizador anterior.

La cantidad de composición de catalizador para su uso en la composición de mezcla de materias primas de la presente invención no se limita a una en particular, pero está preferentemente en el intervalo de 0,5 a 15 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de poliol. Si la cantidad es inferior a 0,5 partes en peso, la velocidad de reacción tiende a disminuir y la productividad tiende a ser baja. Si la cantidad es superior a 15 partes en peso, el poliol de poliéster tiende a hidrolizarse. En este sentido, en el caso de usarse el otro catalizador en combinación con los compuestos de amina de (A) a (C), la cantidad del otro catalizador está preferentemente en el intervalo de 0,5 a 5 partes en peso y en el intervalo de 1 a 20 partes en peso en total, incluyendo los compuestos de amina de (A) a (C), por cada 100 partes en peso del componente de poliol.

El componente de poliol para su uso en la composición de mezcla de materias primas de la presente invención es preferentemente un poliol de poliéster aromático o preferentemente contiene un poliol de poliéster aromático. Mediante el uso de un poliol de poliéster aromático como componente de poliol, se pueden obtener una espuma rígida de poliuretano y una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato muy piroresistentes.

El poliol de poliéster aromático no se limita a uno en particular, pero los ejemplos del mismo incluyen los obtenidos mediante la reacción de un ácido dibásico y un compuesto de hidroxilo (por ejemplo, un glicol, etc.), los descritos en Keiji Iwata "Polyuretano Resin Handbook" (I ed., 1987) Nikkan Kogyo Shimbunsha, Ltd., pág. 116-117, tales como residuo de DMT, polioles de poliéster que parten con anhídrido ftálico, los residuos de la producción de nylon, TMP, los residuos de pentaeritritol, los residuos de poliésteres a base de ácido ftálico, polioles de poliéster derivados de los tratamientos de dichos productos de desecho y similares.

En la presente invención, además de lo anterior, se pueden poner como ejemplo los obtenidos mediante la esterificación del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido ftálico y los residuos de los mismos, ácidos dicarboxílicos aromáticos y sus derivados de los artículos de desecho.

En la presente invención, un índice de hidroxilo preferible del poliol de poliéster aromático se encuentra en el intervalo de 150 a 450.

Los ejemplos del ácido dibásico para su uso como una materia prima del poliol de poliéster incluyen el ácido adípico, ácidos ftálicos, ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido recinoleico, y similares. Dado que se puede obtener una piroresistencia satisfactoria, se prefieren los ácidos ftálicos que contienen un anillo aromático.

Por otra parte, los ejemplos del compuesto de hidroxilo que forma el poliol de poliéster aromático incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, hexanotriol, glicerina, pentaeritritol, fenol, derivados de los mismos, y similares.

Con respecto a la proporción del poliol de poliéster aromático con respecto al componente de poliol en la composición de mezcla de materias primas de la presente invención, no se obtiene una piroresistencia suficiente cuando la cantidad es demasiado baja, de modo que el poliol de poliéster está contenido preferentemente en el componente de poliol en una cantidad del 30 % en peso o superior.

Como otros polioles distintos del poliol de poliéster para su uso en la presente invención, cabe mencionar, por ejemplo, polioles de tipo fenol tales como polioles convencionales de base de Mannich, etc., polioles de poliéster, polioles piroresistentes tales como los polioles que contienen fósforo y polioles que contienen halógeno, etc., y polioles poliméricos.

Como polioles de tipo fenol tales como los polioles de base de Mannich, se pueden usar, por ejemplo, polioles de poliéster obtenidos mediante la modificación de Mannich del fenol y/o el/los derivado/s del mismo (denominados de aquí en adelante "polioles modificados de Mannich"), en concreto, polioles de poliéster obtenidos mediante la polimerización por adición de apertura de anillo de un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno y los productos obtenidos mediante la modificación de Mannich de fenol o de un derivado de fenol, tal como nonilfenol o un alquilfenol, usando formaldehído y una amina secundaria tal como dietanolamina, amoniaco, o una amina primaria. Dado que dicho poliol modificado de Mannich tiene una alta autorreactividad y también una piroresistencia relativamente alta, la reacción se puede producir rápidamente al soplar por pulverización en espuma rígida de poliuretano de tipo soplado por pulverización sin alterar notablemente sus propiedades de piroresistencia. Sin embargo, si la proporción del poliol modificado de Mannich en el componente de poliol es superior al 70 % en

peso, es probable que empeoren las propiedades de piroresistencia. Por lo tanto, en el caso de usarse el poliol modificado de Mannich, la proporción del componente de poliol normalmente es del 70 % en peso o inferior, estando preferentemente en el intervalo del 20 al 50 % en peso.

- 5 Además, como poliol de poliéster, se pueden usar, por ejemplo, compuestos de poliol de poliéster obtenidos mediante la polimerización por adición de apertura de anillo de un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno en un iniciador diferente del poliol modificado de Mannich, tal como etilendiamina, toluilendiamina, sacarosa, un aminoalcohol o dietilenglicol. Sin embargo, si la proporción del poliol de poliéster en el componente de poliol es superior al 70 % en peso, es probable que empeoren las propiedades de piroresistencia, de manera que la
- 10 proporción del componente de poliol normalmente es del 70 % en peso o inferior, estando preferentemente en el intervalo del 20 al 50 % en peso.

Por otra parte, como polioles piroresistentes tales como los polioles que contienen fósforo y los polioles que contienen halógeno, cabe mencionar, por ejemplo, los polioles que contienen fósforo obtenidos mediante la adición de un óxido de alquileo a un compuesto de fósforo, polioles que contienen halógeno obtenidos mediante la

15 polimerización de apertura de anillo de epiclorhidrina u óxido de triclorobutileno, polioles que contienen halógeno tales como polioles de tipo pentaeritritol bromado/sacarosa y poliésteres tetrabromoftálicos, polioles de fenol tales como polioles de base de Mannich, y similares. Sin embargo, si la proporción del poliol piroresistente en el componente de poliol es superior al 70 % en peso, las propiedades de piroresistencia mejoran, pero las

20 propiedades de emisión de humo empeoran, de manera que la proporción en el componente de poliol normalmente es del 70 % en peso o inferior, estando preferentemente en el intervalo del 20 al 50 % en peso.

La composición de mezcla de materias primas de la presente invención comprende al menos agua como un componente para el soplado.

25 En la presente invención, es preferible que el soplado esté causado por el dióxido de carbono generado a partir de la reacción entre el agua y un compuesto de poliisocianato cuando se añade agua a la composición de mezcla de materias primas.

30 El agente de soplado de la presente invención puede ser solo dióxido de carbono formado por la adición de agua, pero se puede usar un determinado HC y/o HFC en combinación con el mismo.

Los ejemplos de HFC incluyen 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano, y similares. Es

35 preferible usar uno o dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en dichos compuestos. Entre ellos, se prefieren particularmente el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

Como HC, generalmente se prefiere usar un hidrocarburo que tenga un punto de ebullición de -30 a 70 °C. Como

40 ejemplos específicos de los mismos, es preferible usar uno o dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en propano, butano, pentano, ciclopentano, hexano y mezclas de los mismos.

En la presente invención, en caso de usarse un determinado HC y/o HFC en combinación, la cantidad de agua para su uso como agente de soplado normalmente está en el intervalo de 0,5 a 20 partes en peso, preferentemente en el

45 intervalo de 1 a 20 partes en peso, por cada 100 partes en peso del componente de poliol. Si la cantidad de agua por usar es inferior al intervalo, el soplado es insuficiente y, por lo tanto, no se puede alcanzar suficiente reducción de la densidad de la espuma, y además es probable que se haga difícil obtener un efecto de reducción de la cantidad de HC y/o HFC que se vaya a usar. Por otro lado, si la cantidad de agua por usar supera el intervalo anterior, se puede producir un soplado notable y, por lo tanto, se dificulta la manipulación, así como que es probable

50 que surja un problema de hidrólisis del poliol de poliéster. Por lo tanto, en el caso de usarse un determinado HC y/o HFC en combinación, por lo general, el agua se usa en una cantidad de 0,5 a 20 partes en peso y el HC y/o el HFC se usan en una cantidad de 2 a 40 partes en peso, preferentemente el agua se usa en una cantidad de 1 a 20 partes en peso, y el HC y/o el HFC se usan en una cantidad de 2 a 40 partes en peso, por cada 100 partes en peso del componente de poliol.

55 En la presente invención, en el caso de no usarse el HC y/o el HFC en combinación con agua, el agua se usa preferentemente en una cantidad de 3 a 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de poliol.

La composición de mezcla de materias primas de la presente invención puede contener otros aditivos dentro de los

60 intervalos comúnmente empleados, siempre que se puedan obtener las ventajas de la presente invención. Como dichos aditivos, cabe mencionar, por ejemplo, un estabilizador de espuma, un retardante de la llama, un agente de reticulación, un prolongador de cadena, o similares.

En la presente invención, si es necesario, se puede usar un tensioactivo como estabilizador de espuma. Como

65 tensioactivo por usar, cabe mencionar, por ejemplo, tensioactivos orgánicos a base de silicona. En concreto, sirven como ejemplo los tensioactivos no iónicos tales como copolímeros de organosiloxano-polioxilalquileo, copolímeros

de silicona-grasa o mezclas de los mismos. La cantidad por usar del mismo está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso del poliol.

Por otra parte, la composición de mezcla de materias primas de la presente invención puede contener, si es necesario, un agente retardante de la llama. El agente retardante de la llama por usar no se limita a uno en particular, pero los ejemplos del mismo incluyen retardantes de la llama reactivos tales como polioles que contienen fósforo, por ejemplo, ácido fosfórico propoxilado obtenido mediante la reacción de adición entre el ácido fosfórico y un óxido de alquileo, o dibutilpirofosfato propoxilado; ésteres de fosfato terciarios tales como fosfato de tricresilo; ésteres de fosfato terciarios que contienen halógeno tales como tris(2-cloroetil)fosfato o tris(cloropropil)fosfato; compuestos orgánicos que contienen halógeno tales como dibromopropanol, dibromoneopentilglicol o tetrabromobisfenol A; compuestos inorgánicos tales como óxido de antimonio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o fosfato de aluminio; y similares. Dado que el contenido de los mismos varía dependiendo de la piroresistencia requerida, no se limita a uno en particular, pero el contenido está preferentemente en el intervalo de 4 a 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del poliol.

En la presente invención, si es necesario, se puede usar un agente de reticulación o un prolongador de cadena. Los ejemplos de agente de reticulación o agente prolongador de cadena incluyen alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol, 1,4-butanodiol o glicerina, polioles de amina de bajo peso molecular tales como dietanolamina o trietanolamina, poliaminas tales como etilendiamina, xililendiamina o metilen-bis-ortocloroanilina, y similares.

En la presente invención, también se pueden usar un agente colorante, un agente antienviejecimiento y el resto de aditivos conocidos, según lo requiera el caso. Los tipos y las cantidades de dichos aditivos normalmente pueden estar dentro de los intervalos comúnmente empleados.

En el proceso de la presente invención, se producen una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato mezclando un poliisocianato con la composición de mezcla de materias primas anterior y, posteriormente, haciéndolos reaccionar.

En el proceso de la presente invención, el poliisocianato no se limita a uno en particular, pero como poliisocianato se pueden usar, por ejemplo, uno o dos o más compuestos del grupo que consiste en compuestos de poliisocianato aromáticos tales como diisocianato de difenilmetano o diisocianato de tolieno, poliisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de isoforona, poliisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno, y similares. En este sentido, el índice de isocianato del poliisocianato de la presente invención generalmente es de 70 o superior, y el índice está preferentemente en el intervalo de 70 a 120 en el caso de producirse productos de espuma rígida de poliuretano, y preferentemente en el intervalo de 120 a 500 en el caso de producirse productos de espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato.

En el caso de producirse una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato usando la composición de mezcla de materias primas de la presente invención, la espuma se puede producir mezclando rápidamente y agitando la composición de mezcla de materias primas anterior y el poliisocianato, y posteriormente vertiendo la mezcla resultante en un recipiente o molde apropiado para llevar a cabo el soplado de molde. La mezcla y la agitación se pueden realizar por medio de un agitador general o de una máquina exclusiva de formación de espuma de poliuretano. Como máquina de formación de espuma de poliuretano, se pueden usar instrumentos de alta presión, de baja presión y de tipo pulverización.

La espuma rígida de poliuretano y/o la espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato de la presente invención obtenida de este modo tienen preferentemente una densidad del núcleo de 10 a 100 kg/m³. Si la densidad del núcleo supera los 100 kg/m³, un componente de combustible aumenta y la piroresistencia se deteriora, aumentándose además el coste. Si la densidad del núcleo es inferior a 10 kg/m³, las propiedades de resistencia se reducen.

Los productos generados mediante el proceso de la presente invención se pueden usar en diversas aplicaciones. Como aplicaciones de los productos, cabe mencionar, por ejemplo, materiales de aislamiento térmico y materiales de estructuración del campo de la construcción y de la ingeniería civil, materiales de aislamiento térmico de congeladores, refrigeradores, vitrinas de congelación, y similares del campo de los aparatos eléctricos, materiales de aislamiento térmico para tanques y tuberías de LPG o LNG del campo de las plantas y los buques petrolíferos, y materiales de aislamiento térmico para neveras portátiles y camiones congeladores del campo de la automoción.

Ejemplos

La presente invención se describe más específicamente con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita únicamente a dichos ejemplos.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el método de medición de cada elemento de medición es el siguiente.

Elemento de medición para la reactividad

Tiempo de gelificación: se midió el tiempo requerido para el cambio de un material líquido a un material resinoso a través del progreso de la reacción.

5

Densidad del núcleo de espuma

Se cortó una parte central de una espuma sometida a formación de espuma sin elevación en un vaso de polietileno de 2 l en un tamaño de 70 mm x 70 mm x 200 mm, y se midieron con exactitud el tamaño y el peso de la misma para calcular la densidad del núcleo.

10

Fluidez de la espuma

Se vertió materia prima mezclada en una cantidad dada en un molde hecho de aluminio que tenía un tamaño de 110 x 30 x 5 cm y se formó espuma, y luego se midió la longitud (cm) de la espuma resultante. Cuanto más larga sea la espuma, mejor será la fluidez de la misma.

15

Estabilidad dimensional de la espuma

Se cortó una parte central de una espuma sometida a formación de espuma sin elevación en un vaso de polietileno de 2 l en un tamaño de 70 mm x 70 mm x 200 mm, y luego se midió el grado de cambio en la dirección del espesor en condiciones de 20 °C durante 1 mes.

20

Fuerza adhesiva de la espuma

Se llevó a cabo la formación de espuma sin elevación en un vaso de polietileno de 2 l. Se colocó una placa de SUS304 que tenía un tamaño de 5 cm x 5 cm en la superficie superior de una espuma. Tras 1 hora de formación de espuma, se midió la resistencia al pelado a 90 ° de la placa fijada hecha de SUS304. La resistencia al pelado se definió como la fuerza adhesiva de la espuma.

25

30

Ejemplo de preparación 1

Producción del catalizador A1 (solución del 50 % de acetato de tetraetilamonio y 50 % de etilenglicol)

Se cargó una solución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (1 mol) en un matraz y, mientras se enfriaba la solución para mantenerla a temperatura ambiente, se añadió ácido acético (1 mol) a la misma, obteniéndose una sal de acetato de tetraetilamonio. Tras ello, se añadió etilenglicol como disolvente para que hubiera una concentración predeterminada y, a continuación, se eliminó el agua por evaporación usando un evaporador, obteniéndose una solución del 50 % de acetato de tetraetilamonio y 50 % de etilenglicol.

35

40

Ejemplo de preparación 2

Producción del catalizador A2 (solución del 50 % de acetato de tetrametilamonio y 50 % de etilenglicol)

Se obtuvo una solución del 50 % de acetato de tetrametilamonio y 50 % de etilenglicol de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 1, a excepción de que se usó una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (1 mol) en lugar de la solución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio.

45

Ejemplo de preparación 3

Producción del catalizador A3 (solución del 50 % de formiato de tetrametilamonio y 50 % de etilenglicol)

Se obtuvo una solución del 50 % de formiato de tetrametilamonio acuoso y 50 % de etilenglicol de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 2, a excepción de que se usó ácido fórmico (1 mol) en lugar de ácido acético.

50

55

Ejemplo de preparación 4

Producción del catalizador H (solución del 50 % de 2-etilhexanoato de metiltrietilamonio y 50 % de etilenglicol)

Se cargaron trietilamina (1 mol), carbonato de dietilo (1,5 mol) y metanol (2 mol) como disolvente en un autoclave de tipo agitación, y se hizo reaccionar todo ello a la temperatura de reacción de 110 °C durante 12 horas, obteniéndose una solución en metanol de carbonato de metiltrietilamonio. Se cargó ácido 2-etilhexanoico (1 mol) al mismo y se añadió etilenglicol como disolvente de manera que hubiera una concentración predeterminada. Tras ello, se obtuvo una solución del 50 % de 2-etilhexanoato de metiltrietilamonio y 50 % de etilenglicol mediante la eliminación del dióxido de carbono y del metanol producidos como subproductos por un evaporador.

60

65

Ejemplo de preparación 5

Producción de catalizador C1 [1-(2-hidroxipropil)-2-metilimidazol]

- 5 Se cargaron 2-metilimidazol (1 mol) y metanol como disolvente en un autoclave de tipo agitación, y se hizo reaccionar óxido de propileno (1 mol) con los mismos a una temperatura de reacción de 80 °C a 140 °C. Tras ello, mediante purificación por destilación, se obtuvo 1-(2-hidroxipropil)-2-metilimidazol.

Ejemplos 1 a 10 y Ejemplos comparativos 1 a 9

- 10 Se preparó un líquido de mezcla de materias primas con una formulación mostrada en la Tabla 1 o 2. Se determinó la proporción en peso del líquido de mezcla de materias primas y un poliisocianato con el fin de dar lugar a un índice de isocianato predeterminado, y se sometieron a reacción de soplado por agitación a la temperatura del líquido de 20 °C a una velocidad de 6.000 a 9.000 rpm durante 3 segundos usando un mezclador de laboratorio para producir
15 una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato.

- Se midió el TG (tiempo de gelificación) en ese momento visualmente. Se definió el tiempo de gelificación como la reactividad inicial. Por otra parte, en la espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato resultante, se midieron la densidad del núcleo, la estabilidad dimensional y la fuerza adhesiva. Entonces, se aumentó la escala de
20 las materias primas, y se llevó a cabo la formación de espuma moldeada de la misma manera mediante la colocación de las materias primas en un molde cuya temperatura se reguló hasta 40 °C. Tras 10 minutos de haber colocado el líquido mezclado en el mismo, se retiró la espuma resultante del molde. Se evaluó la fluidez de la espuma en base a la espuma moldeada.

- 25 A continuación, se dispuso la composición de mezcla de materias primas anterior que contenía el compuesto de amina en un recipiente hermético, y se dejó reposar todo ello a 50 °C durante 7 días. Tras ello, se midió el TG en el momento en que se mezcló la composición con un isocianato a la temperatura del líquido de 20 °C para llevar a cabo la formación de la espuma de la misma manera. El TG se definió como la reactividad tras el almacenamiento. En las Tablas 1 y 2, se muestran estos resultados.

30

[Tabla 1]

		Ejemplo									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Formulación de la mezcla (parte en peso)	Poliol ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		Retardante de la llama ²⁾	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		Estabilizador de espuma ³⁾	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Compuesto de amina (A)	Catalizador A1 ⁴⁾	3,2	3,2	3,2	-	-	-	-	3,2	-
		Catalizador A2 ⁵⁾	-	-	-	3,1	4,8	3,1	-	-	3,5
		Catalizador A3 ⁶⁾	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-
	Composición de catalizador	Catalizador B1 ⁷⁾	1,7	-	-	-	-	-	1,7	0,8	-
		Catalizador B2 ⁸⁾	-	-	-	-	-	1,6	-	-	1,6
	Compuesto de amina (C)	Catalizador C1 ⁹⁾	-	1,8	1,8	1,8	1,8	-	-	0,9	-
		Catalizador C2 ¹⁰⁾	-	-	-	-	1,5	-	-	-	1,0
		Catalizador D ¹¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Líquido de mezcla de materias primas	Catalizador E ¹²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Catalizador F ¹³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Catalizador G ¹⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Catalizador H ¹⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-

			Ejemplo									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Agente de soplado A ⁽⁶⁾ Agente de soplado B ⁽⁷⁾ Agente de soplado C ⁽⁸⁾	3,0	3,0	-	-	3,0	-	3,0	3,0	3,0	-
			-	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
			3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	6,0	0	3,0	3,0	6,0
		Agua	208	208	208	208	208	299	208	208	299	
Polisocianato ⁽⁹⁾			200	200	200	200	200	200	200	200	200	
Índice de isocianato			30	31	30	30	29	32	30	32	29	33
TG de reactividad inicial (segundos)			31	31	30	30	29	32	31	33	30	35
TG de reactividad tras el almacenamiento (segundos)			3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	3,0	3,4	6,0
Proporción de cambio del TG (%)			28,1	27,9	27,8	28,4	28,0	28,6	28,1	27,4	27,6	28,9
Densidad del núcleo (kg/m ³)			82,6	74,1	73,6	73,9	74,5	77,2	81,6	83,3	80,4	78,5
Fluidez (cm)			-0,5	-0,3	-0,6	-0,2	-0,4	-0,9	-0,4	-0,6	-0,4	-0,4
Estabilidad dimensional (%)			1,5	2,1	2,2	2,4	2,5	2,0	1,6	1,6	2,2	1,8
Fuerza adhesiva (kg/cm ²)												
Los Ejemplos 2-6 no forman parte de la presente invención.												
1) Poliol de poliéster a base de residuos de PET (valor OH = 241 mg de KOH/g) fabricado por Oxid L.P.												
2) Fosfato de triscloropropilo (denominación comercial: Fyrol PCF) fabricado por Akzo Nobel K.K.												
3) Tensioactivo a base de silicona (denominación comercial: SZ-1627) fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd.												
4) Solución del 50 % de acetato de tetraetilammonio y 50 % de etilenglicol (producto sintetizado).												
5) Solución del 50 % de acetato de tetrametilammonio y 50 % de etilenglicol (producto sintetizado).												
6) Solución del 50 % de formiato de tetrametilammonio y 50 % de etilenglicol (producto sintetizado).												
7) <i>N,N</i> -Dimetildodecilamina (fabricada por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.).												
8) <i>N</i> -Metildiciclohexilamina (fabricada por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.).												
9) 1-(2-Hidroxipropil)-2-metilimidazol (producto sintetizado).												
10) 70 % de 1,2-dimetilimidazol, 30 % de etilenglicol (nombre comercial: TOYOCAT-DM70) fabricado por Tosoh Corporation												
11) 1-Isobutil-2-metilimidazol fabricado por Nippon Nyukazai Co., Ltd.												
12) 75 % de 2-etilhexanoato de <i>N,N</i> -trimetil- <i>N</i> -hidroxipropilammonio, 25 % de dietilenglicol (denominación comercial: DABCO-TMR) fabricado por Air Products and Chemicals.												
13) 75 % de 2-etilhexanoato de potasio, 25 % de dietilenglicol (denominación comercial: DABCO-K15) fabricado por Air Products and Chemicals.												
14) <i>N,N,N',N'</i> -tetrametilhexametildiamina (denominación comercial: TOYOCAT-MR) fabricada por Tosoh Corporation.												

	Ejemplo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15) 2-etilhexanoato de metiltrietilamonio (producto sintetizado).										
16) HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) fabricado por Central Glass Co., Ltd.										
17) HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano) fabricado por Solvay.										
18) Zeonolve HP (ciclopentano) fabricado por Nippon Zeon Corporation.										
19) MDI polimérico (denominación comercial: MR-200, contenido de NCO = 31,0 %) fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.										

[Tabla 2]

		Ejemplo comparativo									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Formulación de la mezcla (parte en peso)	Poliol ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		Retardante de la llama ²⁾	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		Estabilizador de espuma ³⁾	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Composición de catalizador	Compuesto de amina (A)	Catalizador A1 ⁴⁾	-	-	-	-	-	5,8	3,2	-
			Catalizador A2 ⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
			Catalizador A3 ⁶⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
		Compuesto de amina (B)	Catalizador B1 ⁷⁾	-	-	-	-	-	-	-	1,7
			Catalizador B2 ⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
		Compuesto de amina (C)	Catalizador C1 ⁹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
			Catalizador C2 ¹⁰⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
			Catalizador D ¹¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
	Líquido de mezcla de materias primas	Catalizador E ¹²⁾	-	4,2	-	-	4,2	-	-	-	4,2
		Catalizador F ¹³⁾	-	-	3,0	3,0	-	3,0	-	-	-
		Catalizador G ¹⁴⁾	-	-	-	-	1,1	1,1	-	1,1	-
		Catalizador H ¹⁵⁾	2,8	5,0	-	-	-	-	-	-	-

Ejemplo comparativo												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
	3,0	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	3,0	3,0	Agente de soplado A ⁽¹⁶⁾ Agente de soplado B ⁽¹⁷⁾ Agente de soplado C ⁽¹⁶⁾	3,0
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
	3,0	6,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	6,0	3,0	3,0	Agua	3,0
	208	299	208	208	208	208	208	299	208	208	Polisocianato ⁽⁹⁾	208
	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200		200
	30	28	30	30	28	28	28	28	28	28		28
	41	64	42	42	41	56	57	31	36	36		36
	36,7	128,6	40,0	40,0	46,4	100,0	103,6	10,7	28,6	28,6		28,6
	32,4	32,4	32,9	28,4	27,8	32,4	28,4	28,3	27,9	32,4		32,4
69,9	67,8	69,9	78,8	74,7	64,7	74,1	80,9	74,5	64,8		64,8	
Estabilidad dimensional (%)	-0,5	-4,2	-1,2	-4,3	-1,2	-1,3	-1,5	-0,9	-0,9	-0,9		-0,9
Fuerza adhesiva (kg/cm ²)	1,1	0,3	0,8	0,6	1,5	0,6	0,6	1,6	0,6	0,9		0,9
1) Poliol de poliéster a base de residuos de PET (valor OH = 241 mg de KOH/g) fabricado por Oxid L.P. 2) Fosfato de triscloropropilo (denominación comercial: Fyrol PCF) fabricado por Akzo Nobel K.K. 3) Tensioactivo a base de silicona (denominación comercial: SZ-1627) fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd. 4) Solución del 50 % de acetato de tetraetilamonio y 50 % de etilenglicol (producto sintetizado). 5) Solución del 50 % de acetato de tetraetilamonio y 50 % de etilenglicol (producto sintetizado). 6) Solución del 50 % de formiato de tetraetilamonio y 50 % de etilenglicol (producto sintetizado). 7) N,N-Dimetildodecilamina (fabricada por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.). 8) N-Metilciclohexilamina (fabricada por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.). 9) 1-(2-Hidroxipropil)-2-metilimidazol (producto sintetizado). 10) 70 % de 1,2-dimetilimidazol, 30 % de etilenglicol (nombre comercial: TOYOCAT-DM70) fabricado por Tosoh Corporation 11) 1-Isobutil-2-metilimidazol fabricado por Nippon Nyukazai Co., Ltd. 12) 75 % de 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-hidroxipropilamonio, 25 % de dietilenglicol (denominación comercial: DABCO-TMR) fabricado por Air Products and Chemicals. 13) 75 % de 2-etilhexanoato de potasio, 25 % de dietilenglicol (denominación comercial: DABCO-K15) fabricado por Air Products and Chemicals. 14) N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina (denominación comercial: TOYOCAT-MR) fabricada por Tosoh Corporation. 15) 2-etilhexanoato de metiltriethylamonio (producto sintetizado). 16) HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) fabricado por Central Glass Co., Ltd. 17) HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano) fabricado por Solvay.												

	Ejemplo comparativo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18) Zeonsolve HP (ciclopentano) fabricado por Nippon Zeon Corporation.										
19) MDI polimérico (denominación comercial: MR-200, contenido de NCO = 31,0 %) fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.										

Como se desprende de la Tabla 1, los Ejemplos 1 a 10 son los ejemplos donde se usan los compuestos de amina (A) y (B) y/o (C) en combinación como catalizadores. Los Ejemplos 2-6 no forman parte de la presente invención, y cada uno de ellos mostró una pequeña reducción de la reactividad tras el almacenamiento y también una proporción de cambio del TG del 10 % o inferior. Además, las espumas resultantes tienen densidad del núcleo, fluidez, estabilidad dimensional y fuerza adhesiva, todas ellas dentro de los intervalos preferidos.

Por el contrario, como se desprende de la Tabla 2, los Ejemplos comparativos 1 a 10 son los ejemplos donde los compuestos de amina (A) y (B) y/o (C) no se usan en combinación como catalizador, mostrando cada uno de ellos una gran reducción de la reactividad tras el almacenamiento.

Por ejemplo, los Ejemplos comparativos 1 a 4 son los ejemplos donde no se usa ningún compuesto de sal de amonio cuaternario usando un ácido orgánico que muestra una pKa de la presente invención como composición de catalizador. Cada uno de ellos mostró un TG más lento después del almacenamiento y una baja estabilidad durante el almacenamiento. En particular, en el Ejemplo comparativo 2, la proporción de cambio del TG tras el almacenamiento superó el 100 % y el tiempo requerido para el curado reactivo fue el doble que antes de su almacenamiento, por lo que el caso resultó no ser apropiado en la práctica.

Por otra parte, en los Ejemplos comparativos 6 y 7, en los que no se usó ninguno de los compuestos de amina anteriores de (A) a (C), la proporción de cambio del TG después del almacenamiento superó el 100 %, y el tiempo requerido para el curado reactivo fue el doble que antes de su almacenamiento, por lo que el caso resultó no ser apropiado en la práctica.

Además, en el Ejemplo comparativo 8, en el que se usó el compuesto de amina anterior de (A), se observaron la reducción de la reactividad y la reducción de la adhesividad después del almacenamiento.

Aunque la presente invención se ha descrito en detalle y con referencia a ejemplos específicos de la misma, será evidente para un experto en la materia que es posible realizar varios cambios y modificaciones en la misma sin apartarse del espíritu ni alcance de las reivindicaciones.

La presente solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa N° 2003-338661, presentada el 29 de septiembre de 2003.

Aplicabilidad industrial

En una composición de mezcla de materias primas para producir una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que comprende un componente de polioliol y el agua, la composición de catalizador de la presente invención puede mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de mezcla de materias primas con la inhibición de la hidrólisis del polioliol.

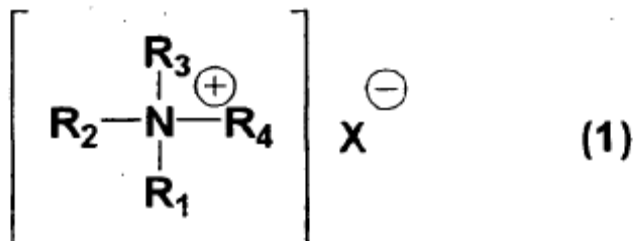
Además, de acuerdo con la presente invención, dado que es posible reducir la cantidad de HC y/o HFC que se vaya a usar como agente de soplado distinto del agua, se puede proporcionar un proceso de producción de una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que puede mejorar la seguridad ambiental y la rentabilidad económica, y donde la composición de mezcla de materias primas es excelente en cuanto a la estabilidad durante el almacenamiento, la piroresistencia y el uso práctico.

Por otra parte, la espuma rígida de poliuretano y la espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato producidas usando la composición de catalizador y la composición de mezcla de materias primas de la presente invención son excelentes en cuanto a la fluidez de la espuma y la fuerza adhesiva.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador para producir una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que comprende al menos los siguientes compuestos de amina de (A) y (B):

(A) una sal de amonio cuaternario representada por la siguiente fórmula general (1):



donde cada uno de R_1 a R_3 representa un grupo hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R_4 representa un grupo alquilo o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y X representa un grupo ácido orgánico que tiene una constante de disociación ácida (pKa) de 4,8 o inferior, siempre que dos cualquiera de R_1 a R_3 pueden formar juntos un anillo hetero a través de un átomo de carbono, un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno;

(B) uno o dos o más compuestos de amina hidrófobos seleccionados del grupo que consiste en *N*-metildiciclohexilamina, *N,N*-dimetiloctilamina, *N,N*-dimetilnonilamina, *N,N*-dimetildecilamina, *N,N*-dimetilundecilamina, *N,N*-dimetildodecilamina, *N,N*-dimetiltridecilamina, *N,N*-dimetiltetradecilamina, *N,N*-dimetilpentadecilamina, *N,N*-dimetilhexadecilamina, *N,N*-dimetilheptadecilamina, *N,N*-dimetiloctadecilamina, *N*-metildiocilamina, *N*-metildinonilamina, *N*-metildidecilamina, *N*-metildiundecilamina, *N*-metildidodecilamina, *N*-metilditridecilamina, *N*-metilditradecilamina, *N*-metildipentadecilamina, *N*-metildihexadecilamina, *N*-metildiheptadecilamina y *N*-metildiocadecilamina.

2. La composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ácido orgánico que constituye la sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general (1) es ácido fórmico y/o ácido acético.

3. La composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, donde la sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general (1) es una o dos o más sales seleccionadas del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario de acetato de tetrametilamonio, formiato de tetrametilamonio, acetato de tetraetilamonio, formiato de tetraetilamonio, acetato de tetrapropilamonio, formiato de tetrapropilamonio, acetato de tetrabutilamonio, formiato de tetrabutilamonio, acetato de metiltrietilamonio, formiato metiltrietilamonio, acetato de metiltripropilamonio, formiato metiltripropilamonio, acetato de metiltributilamonio, formiato de metiltributilamonio, formiato de trimetildodecilamonio y acetato de trimetildodecilamonio.

4. La composición de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene además el siguiente compuesto de amina de (C):

(C) uno o dos o más compuestos heterocíclicos de amina terciaria seleccionados del grupo que consiste en 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-(2-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxietil)imidazol, *N*-metil-*N'*-(2-hidroxietil)piperazina y *N*-(2-hidroxietil)morfolina.

5. Una composición de mezcla de materias primas para producir una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que comprende un componente de polioli, agua y la composición de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. La composición de mezcla de materias primas de acuerdo con la reivindicación 5, que contiene además uno o dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano, propano, butano, pentano, ciclopentano y hexano, como agente de soplado.

7. La composición de mezcla de materias primas de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, que contiene un polioli de poliéster aromático como el componente polioli.

8. Un proceso de producción de una espuma rígida de poliuretano y/o una espuma rígida de poliuretano modificado con isocianurato que comprende mezclar un poliisocianato con la composición de mezcla de materias primas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, y hacerlos reaccionar.