

SOLICITUD PUBLICADA**CATALIZADORES DE PIRROLIDINA BLOQUEADOS CON ÁCIDO
PARA ESPUMA DE POLIURETANO****REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA**

[0001] La presente solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. No 62/875,629 presentada el 18 de julio de 2019. La solicitud indicada se incorpora aquí por referencia.

DECLARACIÓN SOBRE**INVESTIGACIÓN O DESARROLLO PATROCINADO FEDERALMENTE**

[0002] No aplica.

CAMPO DE LA INVENCION

[0003] La presente divulgación se relaciona en general con catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido para su uso en la producción de espuma de poliuretano rígida y flexible y otros materiales de poliuretano.

ANTECEDENTES

[0004] Las espumas de poliuretano son ampliamente conocidas y utilizadas en una variedad de aplicaciones, como en la industria automotriz y de viviendas. Estas espumas se producen por reacción de un poliisocianato con un polirol en presencia de varios aditivos. Uno de estos aditivos es un catalizador de amina que se utiliza para acelerar la expansión (la reacción del agua con poliisocianato para generar CO₂) y la gelificación (la reacción de un polirol con poliisocianato).

[0005] Las desventajas del uso de catalizadores de amina convencionales (por ejemplo, bisdimetilaminoetiléter) en la producción de espuma de poliuretano incluyen: la aparición de problemas de seguridad y toxicidad debido a su alta volatilidad, lo que genera vapores en el aire que se piensa contribuyen a la glaucopsia, también conocida

como neblina azul o halovisión, que es una perturbación temporal para la claridad de la visión; empañamiento de parabrisas de automóviles debido a espumas interiores de automóviles producidas a partir de estos catalizadores; y propiedades malolientes.

[0006] Además, muchos catalizadores de amina también son inestables con ciertos agentes de expansión y, en particular, con los nuevos agentes de expansión de olefinas halogenadas de bajo potencial de calentamiento global (GWP) como el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (conocido como 1233zd(E)) o cis-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-buteno (conocido como 1366mzz(Z)) debido a sus dobles enlaces activados que pueden reaccionar con las aminas. Se han realizado varios intentos para mejorar la vida útil de las mezclas que contienen aminas y los agentes de expansión de olefinas halogenadas sin afectar su capacidad para catalizar la formulación de espuma de poliuretano a una proporción razonable. La mayoría de estos intentos se centran en el uso de aminas que están desactivadas de una forma u otra (por ejemplo, obstaculizadas estéricamente o unidas con grupos atractores de electrones) o mediante la inclusión de aditivos para evitar su reacción con el agente de expansión de olefina halogenada (véase, por ejemplo, US10023681, US20150266994A1, US20160130416A1, US9550854, US9556303B2, US10308783B2, US9868837B2, US20190177465A1). Sin embargo, tales intentos aún tienen que lograr mezclas que tengan estabilidad de vida útil y actividad catalítica que sea comparable a las mezclas que contienen aminas y agentes de expansión no halogenados estándar.

[0007] Por lo tanto, existe una necesidad continua para el desarrollo de nuevos catalizadores de amina para su uso en la producción de espuma de poliuretano rígida o flexible y otros materiales de poliuretano que pueden combinarse con los nuevos agentes de expansión de olefina halogenada de bajo potencial de calentamiento global (GWP) antes mencionados para formar una mezcla que tenga una actividad catalítica

aceptable y una vida útil mejorada con respecto a los catalizadores de amina convencionales en la actualidad.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0008] La presente descripción proporciona una formulación de poliuretano que comprende un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido, un compuesto de olefina halogenada, un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional y un compuesto que contiene hidrógeno activo.

[0009] Según otra realización, se proporciona un paquete catalizador para usar, por ejemplo, pero no se limita, en la formación de un material de poliuretano que comprende un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y un compuesto de olefina halogenada.

[0010] En otra realización, se proporciona un método para formar un material de poliuretano que comprende poner en contacto un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo y componentes auxiliares opcionales en presencia de un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y un compuesto de olefina halogenada.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[0011] La Figura 1 muestra los tiempos libres de adhesión antes y después del almacenamiento a 50° C para espumas de poliuretano producidas con el uso de catalizadores bloqueados con ácido de estándar común, así como los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA

[0012] Los siguientes términos tendrán los siguientes significados:

[0013] El término “que comprende” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, paso o procedimiento adicional, se divulgue o no en el presente

documento. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo o compuesto adicional, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término “que consiste esencialmente en” si aparece aquí, excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, paso o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad y el término “que consiste en”, si se usa, excluye cualquier componente, paso o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado. El término “o”, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los elementos enumerados de manera individual, así como en cualquier combinación.

[0014] Los artículos “un” y “una” se utilizan en este documento para hacer referencia a uno o más de uno (es decir, al menos uno) de los objetos gramaticales del artículo. A modo de ejemplo, “un catalizador” significa un catalizador o más de un catalizador. Las frases “en una realización”, “según una realización” y similares generalmente significan que la característica, estructura o característica particular que sigue a la frase está incluida en al menos una realización de la presente divulgación y puede estar incluida en más de una realización de la presente divulgación. Es importante destacar que estas frases no necesariamente se refieren al mismo aspecto. Si la especificación establece que un componente o característica “puede” o “podría” estar incluido o tener una característica, no es necesario que ese componente o característica en particular esté incluido o tenga la característica.

[0015] El término “aproximadamente” como se usa en este documento puede permitir un grado de variabilidad en un valor o rango, por ejemplo, puede estar dentro del 10 %, dentro del 5 % o dentro del 1 % de un valor establecido o de un límite establecido de un rango.

[0016] Los valores expresados en un formato de rango deben interpretarse de manera flexible para incluir no solo los valores numéricos expresados explícitamente como los límites del rango, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o subrangos incluidos dentro de ese rango como si cada valor numérico y subrango se recitara explícitamente. Por ejemplo, un rango como de 1 a 6, debe considerarse que tiene subrangos específicamente descritos, como, de 1 a 3, de 2 a 4, de 3 a 6, etc., así como números individuales dentro de ese rango, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Esto se aplica independientemente de la amplitud del rango.

[0017] Los términos “preferido” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones que pueden proporcionar ciertos beneficios, bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, también se pueden preferir otras realizaciones, bajo la misma u otras circunstancias. Además, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no pretende excluir otras realizaciones del alcance de la presente divulgación.

[0018] El término “sustancialmente libre” se refiere a una composición en la que un compuesto o fracción particular está presente en una cantidad que no tiene ningún efecto material sobre la composición. En algunas realizaciones, “sustancialmente libre” puede referirse a una composición en la que el compuesto o fracción particular está presente en la composición en una cantidad de menos del 2 % en peso, o menos del 1 % en peso, o menos del 0,5 % en peso, o menos del 0,1 % en peso, o menos del 0,05 % en peso, o incluso menos del 0,01 % en peso con base en el peso total de la composición, o que no hay ninguna cantidad de ese compuesto o fracción particular presente en la respectiva composición.

[0019] Cuando los grupos sustituyentes se especifican mediante su fórmula química convencional, escrita de izquierda a derecha, abarcan igualmente los sustituyentes

químicamente idénticos que resultarían de escribir la estructura de derecha a izquierda, por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{O}-$ es equivalente a $-\text{OCH}_2-$.

[0020] El término “alquilo” se refiere a grupos hidrocarbonados saturados de cadena lineal o cadena ramificada que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los sustituyentes alquilo pueden ser grupos alquilo inferiores. El término “inferior” se refiere a grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de “grupos alquilo inferiores” incluyen, entre otros, grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo y pentilo.

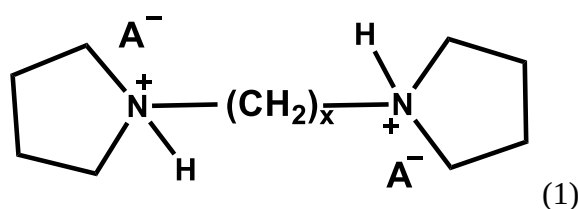
[0021] El término “olefina halogenada” se refiere a un compuesto o una fracción de olefina que puede incluir flúor, cloro, bromo o yodo.

[0022] El término “opcional” u “opcionalmente” significa que el evento o circunstancia descrito posteriormente puede ocurrir o no, y que la descripción incluye casos en los que dicho evento o circunstancia ocurre y casos en los que no.

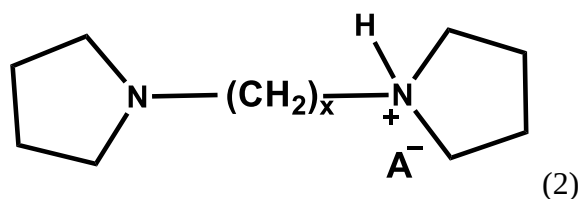
[0023] La presente descripción se refiere generalmente a nuevos catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido y su uso en formulaciones de poliuretano que pueden incluir un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo y un compuesto de olefina halogenada como agente de expansión. La presente divulgación también está dirigida a la espuma de poliuretano rígida o flexible u otro material de poliuretano elaborado a partir de una formulación que comprende un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido como se describe en el presente documento, un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo y un compuesto de olefina halogenada como agente de expansión. Se entiende que el término “poliuretano” como se usa en el presente documento abarca poliuretano puro, poliuretano poliurea y poliurea pura. Sorprendentemente, se ha descubierto que la combinación de un agente de expansión

de un compuesto de olefina halogenada con un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido según la presente divulgación, en lugar de una parte sustancial o en lugar de todos los catalizadores de amina convencionales, conduce a una mezcla que tiene estabilidad de vida útil y actividad catalítica.

[0024] Según una realización, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido es uno o más catalizadores representados por al menos uno de la fórmula (1)



o la fórmula (2)



donde x es un número entero de 1 a 10 y A es un ion de un compuesto ácido, en donde el compuesto ácido tiene una fórmula $(\text{OH})_n\text{-R-(COOH)}_m$ donde R es hidrógeno, un alquilo, alquenilo, un grupo cicloalifático, aromático o alquilaromático, n y m son números enteros entre 0 y 3 con la condición de que $n+m \geq 1$ y cuando $n=1$ y $m=0$, R sea aromático o alquilaromático.

[0025] Según una realización, x es un número entero de 1 a 9 o de 1 a 8 o de 1 a 7 o de 1 a 6 o de 1 a 5 o de 1 a 4. En una realización particular, x es 2, 3 o 4. En otra realización, x es un número entero de modo que el grupo $(\text{CH}_2)_x$ es un grupo alquilo inferior.

[0026] Según otra realización de la presente divulgación, cada A tiene de 1 a 10 átomos de carbono y A es un ion de un ácido carboxílico, un ácido dicarboxílico, un ácido

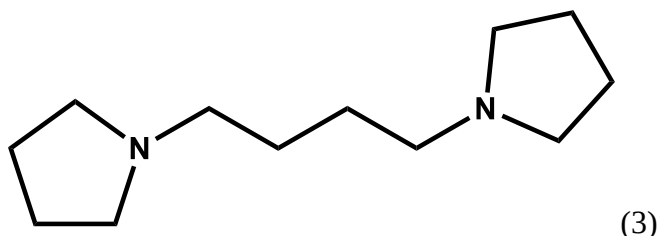
tricarboxílico, un ácido fenólico, un ácido fenólico sustituido o su derivado sustituido con hidroxilo.

[0027] Ejemplos de grupos alquilo R incluyen, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, propilo, butilo, iso-butilo, fenilo, etilenilo, n-amilo, n-decilo o 2-etilhexilo. Si bien los grupos alquilo antes mencionados pueden comprender dos sitios de sustitución disponibles, se contempla que los hidrógenos adicionales en el hidrocarburo podrían reemplazarse con grupos carboxilo y/o hidroxilo adicionales.

[0028] Compuestos particulares que se pueden usar como componente A incluyen, entre otros, un ácido hidroxicarboxílico, un ácido dicarboxílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido 2-hidroxibutírico, ácido cítrico, ácido AGS, fenol, cresol, hidroquinona o sus combinaciones. El ácido AGS es una mezcla de ácidos dicarboxílicos (es decir, ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico) que se obtiene como subproducto de la oxidación de ciclohexanol y/o ciclohexanona en el proceso de fabricación del ácido adípico. El ácido AGS adecuado que se puede usar como componente A incluye el grado técnico del ácido RHODIACID® (disponible de Solvay SA), ácido DIBASIC (disponible de Invista S.a.r.l), ácido FLEXATRAC™-AGS-200 (disponible de Ascend Performance Materials LLC) y ácido glutárico (AGS) (disponible de Lanxess A.G.).

[0029] En una realización, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de fórmula (1) y (2) se pueden preparar in situ en la formulación de poliuretano al añadir por separado la pirrolidina y el compuesto que tiene una fórmula $(OH)_n-R-(COOH)_m$ a la formulación de poliuretano, mientras que en otras realizaciones, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido que se mencionan anteriormente pueden prepararse antes de la adición a la formulación de poliuretano.

[0030] Según otra realización, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) o (2) pueden combinarse con un catalizador de pirrolidina que tiene la fórmula (3) para formar una mezcla de catalizadores.



[0031] El catalizador de pirrolidina que tiene la fórmula (3) se puede combinar con los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) o (2) (o (1) y (2)) en cantidades que oscilan entre aproximadamente el 0,1 % en peso y aproximadamente el 99,9 % en peso con base en el peso total de la mezcla de catalizadores. En otra realización, el catalizador de pirrolidina que tiene la fórmula (3) se puede combinar con los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) o (2) (o (1) y (2)) en cantidades que oscilan entre aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente el 90 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso hasta aproximadamente el 80 % en peso, o de aproximadamente 20 % en peso hasta aproximadamente el 70 % en peso o de aproximadamente 30 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso o de aproximadamente 40 % en peso hasta aproximadamente el 50 % en peso, con base en el peso total de la mezcla de catalizadores.

[0032] Según algunas realizaciones, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) (y opcionalmente el catalizador de pirrolidina de la fórmula (3)) pueden usarse solos para formar la espuma o el material de poliuretano. En otras realizaciones, los catalizadores que se mencionan anteriormente se pueden combinar con un catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina

terciaria y/o un catalizador no amínico para formar la espuma o el material de poliuretano. En las realizaciones en las que los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido (1) y/o (2) se combinan con un catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina terciaria y/o un catalizador no amínico, la relación en peso de los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) con el catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina y/o el catalizador no amínico es al menos 1:1, y en algunas realizaciones, al menos 1,5:1 y en otras realizaciones al menos 2:1 y en realizaciones adicionales al menos 5:1, mientras que en otras realizaciones al menos 10:1. En otras realizaciones, la relación en peso del catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) y/o (2) con el catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina y/o el catalizador no amínico es de 0,1:99,9 a 99,9:0,1, y en otras realizaciones de 1:99 a 99:1, y en otras realizaciones de 5:95 a 95:5, y en otras realizaciones de 10:90 a 90:10, mientras que en otras realizaciones de 25:75 a 75:25.

[0033] Catalizadores de amina representativos que contienen al menos un grupo terciario incluyen, entre otros, bis-(2-dimetilaminoetil)éter (catalizador JEFFCAT® ZF-20), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetiléter (catalizador JEFFCAT® ZF-10), N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina (catalizador JEFFCAT® DPA), N,N-dimetiletanolamina (catalizador JEFFCAT® DMEA), trietilendiamina (catalizador JEFFCAT® TEDA), mezclas de N,N-dimetiletanolamina etilendiamina (como catalizador JEFFCAT® TD-20), N,N-dimetilciclohexilamina (catalizador JEFFCAT® DMCHA), benzildimetilamina (catalizador JEFFCAT® BDMA), pentametildietilentriamina (catalizador JEFFCAT® PMDETA), N,N,N',N'',N''-pentametildipropilentriamina (catalizador JEFFCAT® ZR-40), N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina (catalizador JEFFCAT® ZR-50), N'-(3-

(dimetilamino)propil-N,N-dimetil-1,3-propanediamina (catalizador JEFFCAT® Z-130), 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol (catalizador JEFFCAT® ZR-70), N,N,N-trimetilaminoetil-etanolamina (catalizador JEFFCAT® Z-110), N-etilmorfolina (catalizador JEFFCAT® NEM), N-metilmorfolina (catalizador JEFFCAT® NMM), 4-metoxietilmorfolina, N,N'-dimetilpiperzina (catalizador JEFFCAT® DMP), 2,2'-dimorfolinodietiléter (catalizador JEFFCAT® DMDEE), 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina (catalizador JEFFCAT® TR-90), 1-propanamina, 3-(2-(dimetilamino)etoxi), imidazoles sustituidos como 1,2-dimetilimidazol y 1-metil-2-hidroxietilimidazol, N,N'-dimetilpiperazinas o piperazinas bis-sustituidas como aminoetilpiperazina, N,N',N'-trimetil aminoetilpiperazina o bis-(N-metil piperazina)urea, N-metilpirrolidinas y metilpirrolidinas sustituidas como 2-aminoetil-N-metilpirrolidina o bis-(N-metilpirrolidina)etil urea, 3-dimetilaminopropilamina, N,N,N'',N''-tetrametildipropilentriamina, tetrametilguanidina, 1,2-bis-diisopropanol. Otros ejemplos de catalizadores de amina incluyen N-alquilmorfolinas, como N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-butilmorfolina y dimorfolinodietiléter, N,N'-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilamino etoxietanol, bis-(dimetilaminopropil)-amino-2-propanol, bis-(dimetilamino)-2-propanol, bis-(N,N-dimetilamino)etiléter; N,N,N'-trimetil-N'hidroxietil-bis-(aminoetil)éter, N,N-dimetil amino etil-N'-metil amino etanol y tetrametiliminobispropilamina. Los catalizadores JEFFCAT® que se mencionan anteriormente están disponibles de Huntsman Petrochemical LLC, The Woodlands, Texas.

[0034] Otros catalizadores de amina que se pueden usar en la presente divulgación se pueden encontrar en el Apéndice D en "Dow Polyurethanes Flexible Foams" de Herrington et al. en las páginas D.1-D.23 (1997), que se incorpora aquí por referencia.

Se pueden encontrar más ejemplos en “JEFFCAT® Amine Catalysts for the Polyurethane Industry” versión JCT-0910 que se incorpora aquí por referencia.

[0035] El catalizador no amínico es un compuesto (o su mezcla) que tiene actividad catalítica para la reacción de un grupo isocianato con un poliol o agua, pero no es un compuesto que caiga dentro de la descripción del catalizador de amina que se menciona anteriormente. Ejemplos de tales catalizadores no amínicos adicionales incluyen, por ejemplo:

fosfinas terciarias, tales como trialquilfosfinas y dialquibencilfosfinas;

quelatos de diversos metales, como los que se pueden obtener a partir de acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetilacetona, acetoacetato de etilo y similares, con metales como Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co y Ni;

carboxilatos metálicos tales como acetato de potasio y acetato de sodio;

sales de metales ácidos de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato de bismuto y cloruro de bismuto;

bases fuertes, tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos;

alcoholatos y fenolatos de varios metales, como $Ti(OR^6)_4$, $Sn(OR^6)_4$ y $Al(OR^6)_3$ donde R^6 es alquilo o arilo, y los productos de reacción de los alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y alcoholes de 2- (N,N-dialquilamino);

sales de carboxilato de metales alcalinotérreos, Bi, Pb, Sn o Al; y compuestos de estaño tetravalentes, y compuestos arsénicos, de antimonio o de bismuto tri o pentavalentes.

[0036] Los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) pueden usarse en una cantidad catalíticamente eficaz para catalizar la reacción entre un

compuesto que contiene un grupo isocianato funcional y un compuesto que contiene hidrógeno activo para fabricar espuma de poliuretano rígida o flexible u otros materiales de poliuretano. Una cantidad catalíticamente eficaz de los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) puede oscilar entre aproximadamente 0,01-15 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo y, en algunas realizaciones, entre aproximadamente 0,05-12,5 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo, e incluso en realizaciones adicionales entre aproximadamente 0,1-7,5 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo, y en realizaciones adicionales entre aproximadamente 0,5-5 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo.

[0037] En una realización, el compuesto que contiene un grupo isocianato funcional es un poliisocianato y/o un prepolímero terminado en isocianato.

[0038] Los poliisocianatos incluyen aquellos representados por la fórmula general $Q(NCO)_a$ donde a es un número de 2-5, como 2-3 y Q es un grupo hidrocarbonado alifático que contiene de 2-18 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado cicloalifático que contiene de 5-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aralifático que contiene de 8-13 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático que contiene de 6-15 átomos de carbono.

[0039] Ejemplos de poliisocianatos incluyen, entre otros, diisocianato de etileno; diisocianato de 1,4-tetrametileno; diisocianato de 1,6-hexametileno; diisocianato de 1,12-dodecano; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato, y mezclas de estos isómeros; diisocianato de isoforona; diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno y mezclas de estos isómeros; dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato (MDI hidrogenado o HMDI); diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno; diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y mezclas de estos isómeros (TDI); difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-

diisocianato (MDI); naftaleno-1,5-diisocianato; trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato; polifenil-polimetileno-poliisocianatos del tipo que puede obtenerse por condensación de anilina con formaldehído, seguido de fosgenación (MDI crudo); diisocianatos de norbornano; sulfonilisocianatos de m- y p-isocianatofenil; poliisocianatos de arilo perclorados; poliisocianatos modificados que contienen grupos de carbodiimida, grupos de uretano, grupos alofnatos, grupos de isocianurato, grupos de urea, o grupos biruret; poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización; poliisocianatos que contienen grupos éster; y poliisocianatos que contienen grupos de ácidos grasos poliméricos. Los expertos en la materia reconocerán que también es posible utilizar mezclas de los poliisocianatos que se describen anteriormente.

[0040] También se pueden emplear prepolímeros terminados en isocianato en la preparación del poliuretano. Los prepolímeros terminados en isocianato se pueden preparar al hacer reaccionar un exceso de poliisocianato o su mezcla con una cantidad menor de un compuesto que contiene hidrógeno activo según se determina mediante el conocido ensayo de Zerewitinoff.

[0041] En otra realización, el compuesto que contiene hidrógeno activo es un poliol. Los polioles adecuados para usar en la presente divulgación incluyen, entre otros, polioles de polialquilenéter, polioles de poliéster, polioles poliméricos, un poliol no inflamable tal como un poliol que contiene fósforo o un poliol que contiene halógeno. Dichos polioles se pueden usar solos o en una combinación adecuada como una mezcla.

[0042] Los polioles de polialquileno éter incluyen polímeros de poli(óxido de alquileno) tales como polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y (óxido de polipropileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos, incluidos dioles y trioles; por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-

hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano y polioles de bajo peso molecular similares.

[0043] Los polioles poliéster incluyen, entre otros, los producidos por reacción de un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol, por ejemplo, ácido adípico con etilenglicol o butanodiol, o reacción de una lactona con un exceso de un diol tal como caprolactona con propilenglicol.

[0044] Además de los polioles polialquilen éter y polioles poliéster, los polioles poliméricos también son adecuados para su uso en la presente divulgación. Los polioles poliméricos se utilizan en materiales de poliuretano para aumentar la resistencia a la deformación, por ejemplo, mejorar las propiedades de soporte de carga de la espuma o el material. Ejemplos de polioles poliméricos incluyen, entre otros, polioles de injerto o polioles modificados con poliurea (polioles de dispersión de Polyharnstoff). Los polioles de injerto comprenden un triol en el que los monómeros de vinilo se copolimerizan por injerto. Los monómeros de vinilo adecuados incluyen, por ejemplo, estireno o acrilonitrilo. Un poliol modificado con poliurea es un poliol que contiene una dispersión de poliurea formada por la reacción de una diamina y un diisocianato en presencia de un poliol. Una variante de los polioles modificados con poliurea son los polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA), que se forman mediante la reacción in situ de un isocianato y una alcanolamina en un poliol.

[0045] El poliol no inflamable puede ser, por ejemplo, un poliol que contiene fósforo que se puede obtener al añadir un óxido de alquileo a un compuesto de ácido fosfórico. Un poliol que contiene halógeno puede ser, por ejemplo, aquel que se obtiene mediante polimerización con apertura de anillo de epiclorhidrina u óxido de triclorobutileno.

[0046] La formulación de poliuretano también puede contener uno o más compuestos de olefina halogenada que sirven como agente de expansión. El compuesto de olefina

halogenada comprende al menos un haloalqueno (por ejemplo, fluoroalqueno o clorofluoroalqueno) que comprende de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace de carbono-carbono. Los compuestos adecuados pueden incluir hidrohaloolefinas tales como trifluoropropenos, tetrafluoropropenos (por ejemplo, tetrafluoropropeno (1234)), pentafluoropropenos (por ejemplo, pentafluoropropeno (1225)), clorotrifluoropropenos (por ejemplo, clorotrifluoropropeno (1233)), clorodifluoropropenos, clorotrifluoropropenos, clorotetrafluoropropenos, hexafluorobutenos (por ejemplo, hexafluorobuteno (1336)), o sus combinaciones. En determinadas realizaciones, los compuestos de tetrafluoropropeno, pentafluoropropeno y/o clorotrifluoropropeno no tienen más de un sustituyente de flúor o cloro conectado al átomo de carbono terminal de la cadena de carbono no saturada (por ejemplo, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze); 1,1,3,3-tetrafluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye), 1,1,1-trifluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno (1225zc), 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (1225yc), (Z)- 1,1, 1,2,3-pentafluoropropeno (1225yez), 1-cloro-3, 3,3-trifluoropropeno (1233zd), 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzzm), o sus combinaciones).

[0047] Otros agentes de expansión que se pueden usar en combinación con los compuestos de olefina halogenada que se describen anteriormente incluyen aire, nitrógeno, dióxido de carbono, hidrofluorocarbonos (“HFC”), alcanos, alquenos, sales de ácidos monocarboxílicos, cetonas, éteres o sus combinaciones. Los HFC adecuados incluyen 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC- 245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) o sus combinaciones. Los alcanos y alquenos adecuados incluyen n-butano, n-pentano, isopentano, ciclopentano, 1-penteno o sus combinaciones. Las sales de ácido monocarboxílico adecuadas incluyen formato de

metilo, formato de etilo, acetato de metilo o sus combinaciones. Las cetonas y éteres adecuados incluyen acetona, dimetil éter o sus combinaciones.

[0048] Además, la formulación de poliuretano puede incluir opcionalmente uno o más componentes auxiliares. Ejemplos de componentes auxiliares incluyen, entre otros, estabilizadores celulares, tensioactivos, extensores de cadena, pigmentos, rellenos, retardantes de llama, microesferas térmicamente expandibles, agua, agentes espesantes, supresores de humo, refuerzos, antioxidantes, estabilizadores UV, agentes antiestáticos, absorbedores de radiación infrarroja, colorantes, agentes de desmoldeo, agentes antifúngicos, biocidas o cualquiera de sus combinaciones.

[0049] Los estabilizadores celulares pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos de silicio o tensioactivos aniónicos. Ejemplos de tensioactivos de silicio adecuados incluyen, entre otros, polialquilsiloxano, dimetilpolisiloxano modificado con polioxialquilen poliol, dimetilpolisiloxano modificado con alquilen glicol o cualquiera de sus combinaciones.

[0050] Los tensioactivos (o agentes tensoactivos) adecuados incluyen emulsionantes y estabilizadores de espuma, como tensioactivos de silicona conocidos en el arte, por ejemplo, polisiloxanos, así como diversas sales de amina de ácidos grasos, como oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina, así como sales de sodio de ácidos ricinoleicos.

[0051] Ejemplos de extensores de cadena incluyen, entre otros, compuestos que tienen grupos funcionales de hidroxilo o amino, tales como glicoles, aminas, dioles y agua. Otros ejemplos no limitantes de extensores de cadena incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, hidroquinona etoxilada, 1,4-ciclohexanodiol, N-

metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, 4-aminociclo-hexanol, 1,2-diaminoetano o cualquiera de sus mezclas.

[0052] Los pigmentos se pueden usar para codificar por color los materiales de poliuretano durante la fabricación, para identificar el grado del producto o para ocultar el amarillamiento. Los pigmentos pueden incluir cualquier pigmento orgánico o inorgánico adecuado. Por ejemplo, los pigmentos o colorantes orgánicos incluyen, entre otros, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas o negro carbón. Ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen, entre otros, dióxido de titanio, óxidos de hierro u óxido de cromo.

[0053] Los rellenos se pueden usar para aumentar la densidad y las propiedades de soporte de carga de la espuma o el material de poliuretano. Los rellenos adecuados incluyen, entre otros, sulfato de bario, negro carbón o carbonato de calcio.

[0054] Los retardantes de llama se pueden utilizar para reducir la inflamabilidad. Por ejemplo, tales retardadores de llama incluyen, entre otros, ésteres de fosfato clorado, parafinas cloradas o polvos de melamina.

[0055] Las microesferas expandibles térmicamente incluyen aquellas que contienen un hidrocarburo (ciclo)alifático. Tales microesferas son generalmente microesferas secas, no expandidas o parcialmente no expandidas que consisten en pequeñas partículas esféricas con un diámetro promedio normalmente de 10 a 15 micras. La esfera está formada por una cubierta polimérica a prueba de gases (por ejemplo, que consiste en acrilonitrilo o PVDC), que encapsula una gota diminuta de un hidrocarburo (ciclo)alifático, por ejemplo, isobutano líquido. Cuando estas microesferas se someten a calor a un nivel elevado de temperatura (por ejemplo, de 150° C a 200° C) suficiente para ablandar la cubierta termoplástica y volatilizar el hidrocarburo (ciclo)alifático encapsulado en ellas, el gas resultante expande la cubierta y aumenta el volumen de las

microesferas. Cuando están expandidas, las microesferas tienen un diámetro de 3,5 a 4 veces su diámetro original como consecuencia de lo cual su volumen expandido es aproximadamente 50 a 60 veces mayor que su volumen inicial en estado no expandido. Ejemplos de dichas microesferas son las microesferas EXPANCEL®-DU comercializadas por AKZO Nobel Industries de Suecia.

[0056] Los métodos para producir un material de poliuretano a partir de una formulación de poliuretano según la presente divulgación son bien conocidos por los expertos en la materia y pueden encontrarse, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. No. 5.420.170, 5.648.447, 6.107.359, 6.552.100, 6.737.471 y 6.790.872, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia. Se pueden fabricar varios tipos de materiales de poliuretano, como espumas rígidas, espumas flexibles, espumas semiflexibles, elastómeros microcelulares, respaldos para textiles, elastómeros en aerosol, elastómeros fundidos, espumas de poliuretano-isocianurato, polímeros moldeados por inyección de reacción, polímeros moldeados por inyección de reacción estructural y similares.

[0057] Un ejemplo no limitante de una formulación general de espuma de poliuretano flexible que tiene una densidad de 15-150 kg/m³ (por ejemplo, asientos de automóviles) que contiene el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) y (2) puede comprender los siguientes componentes en partes por peso (pbw):

Formulación de espuma flexible	pbw
Poliol	20-100
Tensioactivos	0,3-3
Agente de expansión	1-6
Reticulante	0-3
Catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido	0,2-2,5

Índice de isocianato	70-115
----------------------	--------

[0058] Un ejemplo no limitante de una formulación general de espuma de poliuretano rígida que tiene una densidad de 15-70 kg/m³ que contiene el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) o (2) puede comprender los siguientes componentes en partes por peso (pbw):

Formulación de espuma rígida	Pbw
Poliol	100
Tensoactivos	1-3
Agente de expansión	20-40
Agua	0-3
Catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido	0,5-3
Índice de isocianato	80-400

[0059] La cantidad del compuesto que contiene un grupo isocianato funcional no está limitada, pero generalmente estará dentro de los rangos conocidos por los expertos en la materia. Un rango de ejemplo que se proporciona anteriormente se indica con referencia al índice de isocianato que se define como el número de equivalentes de isocianato dividido por el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100.

[0060] Por lo tanto, en otra realización, la presente divulgación proporciona un método para producir un material de poliuretano que comprende poner en contacto el compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo, olefina halogenada y componentes auxiliares opcionales en presencia de catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido según la presente divulgación.

[0061] En una realización particular, el material de poliuretano es una espuma rígida o flexible preparada al juntar al menos un poliol y al menos un poliisocianato en presencia del catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) y/o (2) y el compuesto de olefina halogenada para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a condiciones suficientes para hacer que el poliol reaccione con el poliisocianato. El poliol, el poliisocianato, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y el compuesto de olefina halogenada se pueden calentar antes de mezclarlos y formar la mezcla de reacción. En otras realizaciones, el poliol, el poliisocianato, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y el compuesto de olefina halogenada se mezclan a temperatura ambiente (por ejemplo, entre aproximadamente 15° C y 40° C) y se puede aplicar calor a la mezcla de reacción, pero en algunas realizaciones, puede que no sea necesario aplicar calor. La espuma de poliuretano puede fabricarse en un proceso de elevación libre (*slabstock*) en el que la espuma puede ascender libremente con restricciones verticales mínimas o nulas. Alternativamente, la espuma moldeada se puede fabricar al introducir la mezcla de reacción en un molde cerrado y al dejar que forme espuma dentro del molde. El poliol y el poliisocianato particulares se seleccionan con las características deseadas de la espuma resultante. También se pueden incluir otros componentes auxiliares útiles en la fabricación de espumas de poliuretano, como los descritos anteriormente, para producir un tipo particular de espuma.

[0062] Según otra realización, se puede producir un material de poliuretano en un proceso de un solo paso en el que un reactivo del lado A se hace reaccionar con un reactivo del lado B. El reactivo del lado A puede comprender un poliisocianato, mientras que el reactivo del lado B puede comprender un poliol, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y el compuesto de olefina halogenada. En algunas

realizaciones, el lado A y/o el lado B también pueden contener opcionalmente otros componentes auxiliares como los descritos anteriormente.

[0063] Los materiales de poliuretano producidos se pueden usar en una variedad de aplicaciones, como una precapa; un material de respaldo para alfombras; mezclas para construcción; aislamiento; aislamiento de espuma en aerosol; aplicaciones que requieren el uso de pistolas pulverizadoras de mezcla por impacto; elastómeros híbridos de uretano/urea; partes interiores y exteriores de vehículos tales como plataformas de carga, tableros, paneles de puertas y volantes; espumas flexibles (tales como espumas para muebles y espumas para componentes de vehículos); espumas de piel integral; espumas rígidas en aerosol; espumas rígidas para verter en el lugar; revestimientos; adhesivos; selladores; devanado de filamentos; y otras aplicaciones de mezclas de poliuretano, espumas, elastómeros, resinas y moldeo por inyección de reacción (RIM)

[0064] La presente divulgación se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1.

[0065] Las espumas de poliuretano se fabricaron a partir de MDI y mezclas de resina de polioliol (como se establece en la Tabla 1), en donde el catalizador en las mezclas de resina de polioliol se seleccionó de varios catalizadores de amina del estado de la técnica (JEFFCAT® ZF-10, ZF-20, Z- 110, Z-130, ZR-70, como se describió anteriormente, que se han mezclado con ácido glutárico o ácido fórmico) o un ejemplo del catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la invención como se establece en el presente documento (“XP CAT”), que se representa mediante una mezcla de catalizadores de las fórmulas 1 y 2 en donde ambas fórmulas poseen $x = 4$. En una muestra de XP CAT, A (como se representa en las fórmulas 1 y 2) es un ion de ácido fórmico. En una segunda

muestra de XP CAT, A (como se representa en las fórmulas 1 y 2) es un ion de ácido glutárico.

Tabla 1

Componente	Porcentaje
TEROL® 649	40,84
JEFFOL® R-425-X	14,78
JEFFOL® SG-522	7,88
Retardante de llama A	6,80
Retardante de llama B	11,00
Tensioactivo de silicona	1,00
Agua	1,70
Catalizador	5,00
Agente de expansión	11,00
Total	100,00

[0066] Como se indica, la Tabla 1 muestra los componentes de las mezclas de resinas de polioles. El poliol TEROL® 649 es un poliol modificado de poliéster aromático. El poliol de poliéter JEFFOL® R-425-X es un poliol de poliéter a base de amina. El poliol JEFFOL® SG-522 es un poliol a base de sacarosa. Los productos de poliol de poliéter JEFFOL® y los productos de poliol de poliéster aromáticos TEROL® están disponibles en el comercio en Huntsman Corporation (The Woodlands, Texas). El retardante de llama A era un diol de tetrabromoftalato, disponible en el comercio como retardante de llama halogenado reactivo PHT4-Diol™ de LANXESS AG (Colonia, Alemania). El retardante de llama B era un éster de fosfato clorado. El tensioactivo de silicona utilizado fue el tensioactivo de silicona Dabco® DC-193 que está disponible en el comercio en Evonik Industries AG (Essen, Alemania). El agente de expansión utilizado fue un agente de expansión olefínico halogenado fabricado por Honeywell Corporation con el nombre de agente de expansión SOLSTICE® LBA.

[0067] Siguiendo un procedimiento como el de la norma ASTM D7487-18, las espumas se mezclaron vigorosamente durante 4 segundos en una taza usando 50 g de

mezcla de resina de poliol y 50 g de MDI y luego se midió el perfil de la espuma con el uso de un cronómetro. El “tiempo libre de adhesión” de las espumas, tal como se formaron, se midió inicialmente y después de 6 semanas de almacenamiento como indicador de la estabilidad del sistema, cuyos resultados se presentan en la Figura 1. Una mezcla de polioles que es inestable producirá inherentemente espumas con tiempos libres de adhesión más lentos a medida que el agente de expansión y/o los catalizadores se desactivan al reaccionar juntos. Como se evidencia en la Figura 1, las mezclas que contenían el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido (“XP CAT”) de la invención eran mucho más estables que las mezclas de catalizadores del estado de la técnica y el ácido fórmico o glutárico. Esto fue inesperado, ya que el nitrógeno de pirrolidinilo del XP CAT tiene un pKa similar o superior al de las fracciones de aminometilo de los catalizadores estándar (Tabla 2) y se espera que las aminas con valores de pKa más altos sean más reactivas con los agentes de expansión olefínicos halogenados. De hecho, dada la alta nucleofilicidad del grupo de pirrolidinilo que fue medida experimentalmente por Mayr et. Alabama. (J. Org. Chem. 2007, 72, 3679-3688), es completamente inesperado que estos compuestos de la invención sean más estables con los agentes de expansión olefínicos halogenados que sus análogos de alquilamino lineales.

Tabla 2

Amina	pKa	ref
JEFFCAT® ZF-20	9,12 ± 0,28	1
PMDETA	9,1	3
1,XP CAT	10,8 ± 0,20	1
dimetilciclohexilamina	10,1	4
JEFFCAT® Z-130	10.4 ± 0.19	1
JEFFCAT® ZR-70	9,1	3
N-metilpirrolidina	10,46	2
JEFFCAT® Z-110	9,18	5

1 Calculado con el software de Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V11.02 (© 1994-2019 ACD/Labs)

- 2 CRC Manual de química y física
- 3 US9051442
- 4 J. Org. Chem.1961, 26, 3, 779-782
- 5 J. Chem. Eng. Data 2016, 61, 247-254

Ejemplo 2

[0068] Muchos catalizadores de amina bloqueados con ácido no son compatibles en presencia de agentes de expansión olefínicos halogenados cuando se almacenan con cocatalizadores metálicos que se usan comúnmente en la espuma de poliuretano en aerosol, que normalmente forman precipitados sólidos en la mezcla de resina de polioli e inhiben la reactividad de la espuma. Se usó la formulación de la Tabla 1 para evaluar las espumas de poliuretano, en donde el catalizador de la Tabla 1 comprendía XP CAT y ácido fórmico con y sin un cocatalizador de bismuto. Siguiendo un procedimiento como el de la norma ASTM D7487-18, se midieron el tiempo de formación de crema y el tiempo de gelificación hilada de las espumas de poliuretano producidas inmediatamente después de mezclar dichas formulaciones (con y sin bismuto) y nuevamente después de que dichas formulaciones se envejecieran durante 6 semanas a 50° C (con y sin bismuto). En los sistemas con bismuto, se utilizó BiCat® 8842 de Shepherd Chemical al 0,5 % en peso con respecto al peso total de la formulación de la Tabla 1.

[0069] Las mediciones del tiempo de formación de crema y del tiempo de gelificación hilada se tomaron al seguir un procedimiento como el de la norma ASTM D7487-18.

[0070] La Figura 2 muestra que con y sin bismuto, la estabilidad de la espuma de poliuretano es buena, con solo una pequeña variación en la reactividad después de envejecer la formulación durante 6 semanas a 50° C.

Ejemplo 3:

[0071] Con el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se evaluó la estabilidad de almacenamiento del XP CAT en combinación con varios ácidos (es decir,

ácido fórmico, ácido 2-etilhexanoico, ácido glutárico, ácido cítrico y ácido málico) como la “A” en las fórmulas 1 y 2 al medir el cambio en el tiempo de formación de crema y gelificación hilada para formulaciones de poliuretano preparadas con el uso de mezclas de polioles de XP CAT y ácidos (como se establece en la Tabla 1) poco después de la preparación de las mezclas de polioles y también después del envejecimiento de las mezclas de polioles durante 6 semanas a 50° C. Como se ve en la Figura 3, la variación (es decir, el cambio en el tiempo de formación de crema y gelificación hilada) no fue superior al 60 % después de 6 semanas de almacenamiento a 50° C. Esto demuestra la estabilidad inesperadamente superior de los catalizadores bloqueados con ácido actualmente reivindicados como catalizador de poliuretano para sistemas que utilizan agentes de expansión olefínicos halogenados.

Ejemplo 4:

[0072] Con el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se evaluó la estabilidad de almacenamiento de un catalizador comparativo, JEFFCAT® LE-30, en combinación con varios ácidos (es decir, ácido fórmico, ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico, ácido propiónico y ácido acético) al medir el cambio en el tiempo de formación de crema y gelificación hilada para formulaciones de poliuretano preparadas con el uso de mezclas de polioles de XP CAT y ácidos como catalizador (como se establece en la Tabla 1) poco después de la preparación de las mezclas de polioles y también después del envejecimiento de las mezclas de polioles durante 6 semanas a 50° C. Como se ve en la Figura 3, la variación fue tan alta como 260 % después de 6 semanas de almacenamiento a 50° C. Esto demuestra además la estabilidad inesperadamente superior de los catalizadores bloqueados con ácido actualmente reivindicados como catalizador de poliuretano para sistemas que usan agentes de

expansión olefínicos halogenados en comparación con los catalizadores actuales del estado de la técnica.

HOJAS MODIFICADAS DE LA DESCRIPCIÓN ESCRITA**CATALIZADORES DE PIRROLIDINA BLOQUEADOS CON ÁCIDO
PARA ESPUMA DE POLIURETANO****REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA**

[0073] La presente solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. No 62/875,629 presentada el 18 de julio de 2019. La solicitud indicada se incorpora aquí por referencia.

DECLARACIÓN SOBRE**INVESTIGACIÓN O DESARROLLO PATROCINADO FEDERALMENTE**

[0074] No aplica.

CAMPO DE LA INVENCION

[0075] La presente divulgación se relaciona en general con catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido para su uso en la producción de espuma de poliuretano rígida y flexible y otros materiales de poliuretano.

ANTECEDENTES

[0076] Las espumas de poliuretano son ampliamente conocidas y utilizadas en una variedad de aplicaciones, como en la industria automotriz y de viviendas. Estas espumas se producen por reacción de un poliisocianato con un polirol en presencia de varios aditivos. Uno de estos aditivos es un catalizador de amina que se utiliza para acelerar la expansión (la reacción del agua con poliisocianato para generar CO₂) y la gelificación (la reacción de un polirol con poliisocianato).

[0077] Las desventajas del uso de catalizadores de amina convencionales (por ejemplo, bisdimetilaminoetiléter) en la producción de espuma de poliuretano incluyen: la aparición de problemas de seguridad y toxicidad debido a su alta volatilidad, lo que genera vapores en el aire que se piensa contribuyen a la glaucopsia, también conocida

como neblina azul o halovisión, que es una perturbación temporal para la claridad de la visión; empañamiento de parabrisas de automóviles debido a espumas interiores de automóviles producidas a partir de estos catalizadores; y propiedades malolientes.

[0078] Además, muchos catalizadores de amina también son inestables con ciertos agentes de expansión y, en particular, con los nuevos agentes de expansión de olefinas halogenadas de bajo potencial de calentamiento global (GWP) como el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (conocido como 1233zd(E)) o cis-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-buteno (conocido como 1366mzz(Z)) debido a sus dobles enlaces activados que pueden reaccionar con las aminas. Se han realizado varios intentos para mejorar la vida útil de las mezclas que contienen aminas y los agentes de expansión de olefinas halogenadas sin afectar su capacidad para catalizar la formulación de espuma de poliuretano a una proporción razonable. La mayoría de estos intentos se centran en el uso de aminas que están desactivadas de una forma u otra (por ejemplo, obstaculizadas estéricamente o unidas con grupos atractores de electrones) o mediante la inclusión de aditivos para evitar su reacción con el agente de expansión de olefina halogenada (véase, por ejemplo, US10023681, US20150266994A1, US20160130416A1, US9550854, US9556303B2, US10308783B2, US9868837B2, US20190177465A1). Sin embargo, tales intentos aún tienen que lograr mezclas que tengan estabilidad de vida útil y actividad catalítica que sea comparable a las mezclas que contienen aminas y agentes de expansión no halogenados estándar.

[0079] Por lo tanto, existe una necesidad continua para el desarrollo de nuevos catalizadores de amina para su uso en la producción de espuma de poliuretano rígida o flexible y otros materiales de poliuretano que pueden combinarse con los nuevos agentes de expansión de olefina halogenada de bajo potencial de calentamiento global (GWP) antes mencionados para formar una mezcla que tenga una actividad catalítica

aceptable y una vida útil mejorada con respecto a los catalizadores de amina convencionales en la actualidad.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0080] La presente descripción proporciona una formulación de poliuretano que comprende un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido, un compuesto de olefina halogenada, un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional y un compuesto que contiene hidrógeno activo.

[0081] Según otra realización, se proporciona un paquete catalizador para usar, por ejemplo, pero no se limita, en la formación de un material de poliuretano que comprende un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y un compuesto de olefina halogenada.

[0082] En otra realización, se proporciona un método para formar un material de poliuretano que comprende poner en contacto un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo y componentes auxiliares opcionales en presencia de un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y un compuesto de olefina halogenada.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[0083] La Figura 1 muestra los tiempos libres de adhesión antes y después del almacenamiento a 50° C para espumas de poliuretano producidas con el uso de catalizadores bloqueados con ácido de estándar común, así como los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la invención. La Figura 2 muestra que la estabilidad de la espuma de poliuretano producida con el uso de los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la invención es buena, con solo una pequeña variación en la reactividad después de envejecer la formulación durante 6 semanas a 50° C. La Figura 3 ilustra que la variación (es decir, el cambio en el tiempo de formación de crema y

gelificación hilada) de la espuma de poliuretano producida con el uso de los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la invención no fue superior al 60 % después de 6 semanas de almacenamiento a 50° C, lo que demuestra la estabilidad inesperadamente superior de los catalizadores bloqueados con ácido que se reivindican actualmente como un catalizador de poliuretano. La Figura 4 ilustra que la variación de la espuma de poliuretano producida con el uso del catalizador comparativo fue de hasta un 260 % después de 6 semanas de almacenamiento a 50° C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0084] Los siguientes términos tendrán los siguientes significados:

[0085] El término “que comprende” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, paso o procedimiento adicional, se divulgue o no en el presente documento. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo o compuesto adicional, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término “que consiste esencialmente en” si aparece aquí, excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, paso o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad y el término “que consiste en”, si se usa, excluye cualquier componente, paso o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado. El término “o”, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los elementos enumerados de manera individual, así como en cualquier combinación.

[0086] Los artículos “un” y “una” se utilizan en este documento para hacer referencia a uno o más de uno (es decir, al menos uno) de los objetos gramaticales del artículo. A modo de ejemplo, “un catalizador” significa un catalizador o más de un catalizador. Las frases “en una realización”, “según una realización” y similares generalmente

significan que la característica, estructura o característica particular que sigue a la frase está incluida en al menos una realización de la presente divulgación y puede estar incluida en más de una realización de la presente divulgación. Es importante destacar que estas frases no necesariamente se refieren al mismo aspecto. Si la especificación establece que un componente o característica “puede” o “podría” estar incluido o tener una característica, no es necesario que ese componente o característica en particular esté incluido o tenga la característica.

[0087] El término “aproximadamente” como se usa en este documento puede permitir un grado de variabilidad en un valor o rango, por ejemplo, puede estar dentro del 10 %, dentro del 5 % o dentro del 1 % de un valor establecido o de un límite establecido de un rango.

[0088] Los valores expresados en un formato de rango deben interpretarse de manera flexible para incluir no solo los valores numéricos expresados explícitamente como los límites del rango, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o subrangos incluidos dentro de ese rango como si cada valor numérico y subrango se recitara explícitamente. Por ejemplo, un rango como de 1 a 6, debe considerarse que tiene subrangos específicamente descritos, como, de 1 a 3, de 2 a 4, de 3 a 6, etc., así como números individuales dentro de ese rango, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Esto se aplica independientemente de la amplitud del rango.

[0089] Los términos “preferido” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones que pueden proporcionar ciertos beneficios, bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, también se pueden preferir otras realizaciones, bajo la misma u otras circunstancias. Además, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no pretende excluir otras realizaciones del alcance de la presente divulgación.

[0090] El término “sustancialmente libre” se refiere a una composición en la que un compuesto o fracción particular está presente en una cantidad que no tiene ningún efecto material sobre la composición. En algunas realizaciones, “sustancialmente libre” puede referirse a una composición en la que el compuesto o fracción particular está presente en la composición en una cantidad de menos del 2 % en peso, o menos del 1 % en peso, o menos del 0,5 % en peso, o menos del 0,1 % en peso, o menos del 0,05 % en peso, o incluso menos del 0,01 % en peso con base en el peso total de la composición, o que no hay ninguna cantidad de ese compuesto o fracción particular presente en la respectiva composición.

[0091] Cuando los grupos sustituyentes se especifican mediante su fórmula química convencional, escrita de izquierda a derecha, abarcan igualmente los sustituyentes químicamente idénticos que resultarían de escribir la estructura de derecha a izquierda, por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{O}-$ es equivalente a $-\text{OCH}_2-$.

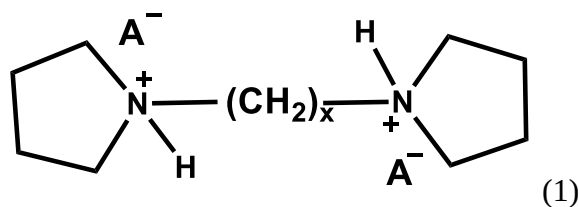
[0092] El término “alquilo” se refiere a grupos hidrocarbonados saturados de cadena lineal o cadena ramificada que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los sustituyentes alquilo pueden ser grupos alquilo inferiores. El término “inferior” se refiere a grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de “grupos alquilo inferiores” incluyen, entre otros, grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo y pentilo.

[0093] El término “olefina halogenada” se refiere a un compuesto o una fracción de olefina que puede incluir flúor, cloro, bromo o yodo.

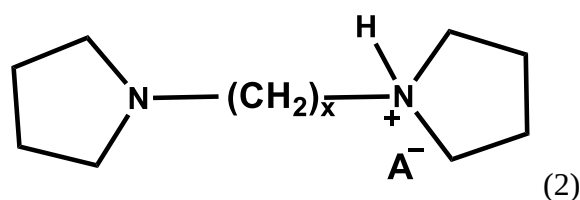
[0094] El término “opcional” u “opcionalmente” significa que el evento o circunstancia descrito posteriormente puede ocurrir o no, y que la descripción incluye casos en los que dicho evento o circunstancia ocurre y casos en los que no.

[0095] La presente descripción se refiere generalmente a nuevos catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido y su uso en formulaciones de poliuretano que pueden incluir un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo y un compuesto de olefina halogenada como agente de expansión. La presente divulgación también está dirigida a la espuma de poliuretano rígida o flexible u otro material de poliuretano elaborado a partir de una formulación que comprende un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido como se describe en el presente documento, un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo y un compuesto de olefina halogenada como agente de expansión. Se entiende que el término “poliuretano” como se usa en el presente documento abarca poliuretano puro, poliuretano poliurea y poliurea pura. Sorprendentemente, se ha descubierto que la combinación de un agente de expansión de un compuesto de olefina halogenada con un catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido según la presente divulgación, en lugar de una parte sustancial o en lugar de todos los catalizadores de amina convencionales, conduce a una mezcla que tiene estabilidad de vida útil y actividad catalítica.

[0096] Según una realización, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido es uno o más catalizadores representados por al menos uno de la fórmula (1)



o la fórmula (2)



donde x es un número entero de 1 a 10 y A es un ion de un compuesto ácido, en donde el compuesto ácido tiene una fórmula $(OH)_n-R-(COOH)_m$ donde R es hidrógeno, un alquilo, alquenilo, un grupo cicloalifático, aromático o alquilaromático, n y m son números enteros entre 0 y 3 con la condición de que $n+m \geq 1$ y cuando $n=1$ y $m=0$, R sea aromático o alquilaromático.

[0097] Según una realización, x es un número entero de 1 a 9 o de 1 a 8 o de 1 a 7 o de 1 a 6 o de 1 a 5 o de 1 a 4. En una realización particular, x es 2, 3 o 4. En otra realización, x es un número entero de modo que el grupo $(CH_2)_x$ es un grupo alquilo inferior.

[0098] Según otra realización de la presente divulgación, cada A tiene de 1 a 10 átomos de carbono y A es un ion de un ácido carboxílico, un ácido dicarboxílico, un ácido tricarboxílico, un ácido fenólico, un ácido fenólico sustituido o su derivado sustituido con hidroxilo.

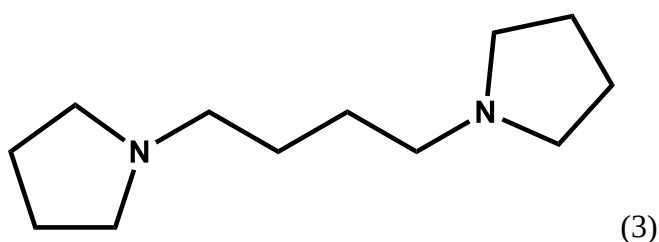
[0099] Ejemplos de grupos alquilo R incluyen, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, propilo, butilo, iso-butilo, fenilo, etilenilo, n-amilo, n-decilo o 2-etilhexilo. Si bien los grupos alquilo antes mencionados pueden comprender dos sitios de sustitución disponibles, se contempla que los hidrógenos adicionales en el hidrocarburo podrían reemplazarse con grupos carboxilo y/o hidroxilo adicionales.

[0100] Compuestos particulares que se pueden usar como componente A incluyen, entre otros, un ácido hidroxicarboxílico, un ácido dicarboxílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido 2-hidroxibutírico, ácido cítrico, ácido AGS, fenol, cresol, hidroquinona o sus combinaciones. El ácido AGS es una mezcla de ácidos dicarboxílicos (es decir, ácido

adípico, ácido glutárico y ácido succínico) que se obtiene como subproducto de la oxidación de ciclohexanol y/o ciclohexanona en el proceso de fabricación del ácido adípico. El ácido AGS adecuado que se puede usar como componente A incluye el grado técnico del ácido RHODIACID® (disponible de Solvay SA), ácido DIBASIC (disponible de Invista S.a.r.l), ácido FLEXATRAC™-AGS-200 (disponible de Ascend Performance Materials LLC) y ácido glutárico (AGS) (disponible de Lanxess A.G.).

[0101] En una realización, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de fórmula (1) y (2) se pueden preparar in situ en la formulación de poliuretano al añadir por separado la pirrolidina y el compuesto que tiene una fórmula $(OH)_n-R-(COOH)_m$ a la formulación de poliuretano, mientras que en otras realizaciones, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido que se mencionan anteriormente pueden prepararse antes de la adición a la formulación de poliuretano.

[0102] Según otra realización, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) o (2) pueden combinarse con un catalizador de pirrolidina que tiene la fórmula (3) para formar una mezcla de catalizadores.



[0103] El catalizador de pirrolidina que tiene la fórmula (3) se puede combinar con los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) o (2) (o (1) y (2)) en cantidades que oscilan entre aproximadamente el 0,1 % en peso y aproximadamente el 99,9 % en peso con base en el peso total de la mezcla de catalizadores. En otra realización, el catalizador de pirrolidina que tiene la fórmula (3) se puede combinar con los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) o (2) (o (1) y

(2)) en cantidades que oscilan entre aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente el 90 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso hasta aproximadamente el 80 % en peso, o de aproximadamente 20 % en peso hasta aproximadamente el 70 % en peso o de aproximadamente 30 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso o de aproximadamente 40 % en peso hasta aproximadamente el 50 % en peso, con base en el peso total de la mezcla de catalizadores.

[0104] Según algunas realizaciones, los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) (y opcionalmente el catalizador de pirrolidina de la fórmula (3)) pueden usarse solos para formar la espuma o el material de poliuretano. En otras realizaciones, los catalizadores que se mencionan anteriormente se pueden combinar con un catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina terciaria y/o un catalizador no amínico para formar la espuma o el material de poliuretano. En las realizaciones en las que los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido (1) y/o (2) se combinan con un catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina terciaria y/o un catalizador no amínico, la relación en peso de los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) con el catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina y/o el catalizador no amínico es al menos 1:1, y en algunas realizaciones, al menos 1,5:1 y en otras realizaciones al menos 2:1 y en realizaciones adicionales al menos 5:1, mientras que en otras realizaciones al menos 10:1. En otras realizaciones, la relación en peso del catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) y/o (2) con el catalizador de amina que contiene al menos un grupo de amina y/o el catalizador no amínico es de 0,1:99,9 a 99,9:0,1, y en otras realizaciones de 1:99 a 99:1, y en otras

realizaciones de 5:95 a 95:5, y en otras realizaciones de 10:90 a 90:10, mientras que en otras realizaciones de 25:75 a 75:25.

[0105] Catalizadores de amina representativos que contienen al menos un grupo terciario incluyen, entre otros, bis-(2-dimetilaminoetil)éter (catalizador JEFFCAT® ZF-20), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetiléter (catalizador JEFFCAT® ZF-10), N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina (catalizador JEFFCAT® DPA), N,N-dimetiletanolamina (catalizador JEFFCAT® DMEA), trietilendiamina (catalizador JEFFCAT® TEDA), mezclas de N,N-dimetiletanolamina etilendiamina (como catalizador JEFFCAT® TD-20), N,N-dimetilciclohexilamina (catalizador JEFFCAT® DMCHA), benzildimetilamina (catalizador JEFFCAT® BDMA), pentametildietilentriamina (catalizador JEFFCAT® PMDETA), N,N,N',N'',N''-pentametildipropilentriamina (catalizador JEFFCAT® ZR-40), N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina (catalizador JEFFCAT® ZR-50), N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanediamina (catalizador JEFFCAT® Z-130), 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol (catalizador JEFFCAT® ZR-70), N,N,N-trimetilaminoetil-etanolamina (catalizador JEFFCAT® Z-110), N-etilmorfolina (catalizador JEFFCAT® NEM), N-metilmorfolina (catalizador JEFFCAT® NMM), 4-metoxietilmorfolina, N,N'dimetilpiperzina (catalizador JEFFCAT® DMP), 2,2'-dimorfolinodietiléter (catalizador JEFFCAT® DMDEE), 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina (catalizador JEFFCAT® TR-90), 1-propanamina, 3-(2-(dimetilamino)etoxi), imidazoles sustituidos como 1,2-dimetilimidazol y 1-metil-2-hidroxietilimidazol, N,N'-dimetilpiperazinas o piperazinas bis-sustituidas como aminoetilpiperazina, N,N',N'-trimetil aminoetilpiperazina o bis-(N-metil piperazina)urea, N-metilpirrolidinas y metilpirrolidinas sustituidas como 2-aminoetil-N-metilpirrolidina o bis-(N-metilpirrolidina)etil urea, 3-

dimetilaminopropilamina, N,N,N'',N''-tetrametildipropilentriamina, tetrametilguanidina, 1,2-bis-diisopropanol. Otros ejemplos de catalizadores de amina incluyen N-alquilmorfolinas, como N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-butilmorfolina y dimorfolinodietiléter, N,N'-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilaminoetoxietanol, bis-(dimetilaminopropil)-amino-2-propanol, bis-(dimetilamino)-2-propanol, bis-(N,N-dimetilamino)etiléter; N,N,N'-trimetil-N'hidroxietil-bis-(aminoetil)éter, N,N-dimetil amino etil-N'-metil amino etanol y tetrametiliminobispropilamina. Los catalizadores JEFFCAT® que se mencionan anteriormente están disponibles de Huntsman Petrochemical LLC, The Woodlands, Texas.

[0106] Otros catalizadores de amina que se pueden usar en la presente divulgación se pueden encontrar en el Apéndice D en “Dow Polyurethanes Flexible Foams” de Herrington et al. en las páginas D.1-D.23 (1997), que se incorpora aquí por referencia. Se pueden encontrar más ejemplos en “JEFFCAT® Amine Catalysts for the Polyurethane Industry” versión JCT-0910 que se incorpora aquí por referencia.

[0107] El catalizador no amínico es un compuesto (o su mezcla) que tiene actividad catalítica para la reacción de un grupo isocianato con un poliol o agua, pero no es un compuesto que caiga dentro de la descripción del catalizador de amina que se menciona anteriormente. Ejemplos de tales catalizadores no amínicos adicionales incluyen, por ejemplo:

fosfinas terciarias, tales como trialquilfosfinas y dialquibencilfosfinas;

quelatos de diversos metales, como los que se pueden obtener a partir de acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetilacetona, acetoacetato de etilo y similares, con metales como Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co y Ni;

carboxilatos metálicos tales como acetato de potasio y acetato de sodio;

sales de metales ácidos de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato de bismuto y cloruro de bismuto;

bases fuertes, tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos;

alcoholatos y fenolatos de varios metales, como $Ti(OR^6)_4$, $Sn(OR^6)_4$ y $Al(OR^6)_3$ donde R^6 es alquilo o arilo, y los productos de reacción de los alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y alcoholes de 2- (N,N-dialquilamino);

sales de carboxilato de metales alcalinotérreos, Bi, Pb, Sn o Al; y compuestos de estaño tetravalentes, y compuestos arsénicos, de antimonio o de bismuto tri o pentavalentes.

[0108] Los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) pueden usarse en una cantidad catalíticamente eficaz para catalizar la reacción entre un compuesto que contiene un grupo isocianato funcional y un compuesto que contiene hidrógeno activo para fabricar espuma de poliuretano rígida o flexible u otros materiales de poliuretano. Una cantidad catalíticamente eficaz de los catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido de la fórmula (1) y/o (2) puede oscilar entre aproximadamente 0,01-15 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo y, en algunas realizaciones, entre aproximadamente 0,05-12,5 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo, e incluso en realizaciones adicionales entre aproximadamente 0,1-7,5 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo, y en realizaciones adicionales entre aproximadamente 0,5-5 partes por 100 partes del compuesto que contiene hidrógeno activo.

[0109] En una realización, el compuesto que contiene un grupo isocianato funcional es un poliisocianato y/o un prepolímero terminado en isocianato.

[0110] Los poliisocianatos incluyen aquellos representados por la fórmula general $Q(NCO)_a$ donde a es un número de 2-5, como 2-3 y Q es un grupo hidrocarbonado alifático que contiene de 2-18 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado cicloalifático que contiene de 5-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aralifático que contiene de 8-13 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático que contiene de 6-15 átomos de carbono.

[0111] Ejemplos de poliisocianatos incluyen, entre otros, diisocianato de etileno; diisocianato de 1,4-tetrametileno; diisocianato de 1,6-hexametileno; diisocianato de 1,12-dodecano; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato, y mezclas de estos isómeros; diisocianato de isoforona; diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno y mezclas de estos isómeros; diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (MDI hidrogenado o HMDI); diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno; diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y mezclas de estos isómeros (TDI); difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato (MDI); naftaleno-1,5-diisocianato; trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato; polifenil-polimetileno-poliisocianatos del tipo que puede obtenerse por condensación de anilina con formaldehído, seguido de fosgenación (MDI crudo); diisocianatos de norbornano; sulfonilisocianatos de m- y p-isocianatofenil; poliisocianatos de arilo perclorados; poliisocianatos modificados que contienen grupos de carbodiimida, grupos de uretano, grupos alofnatos, grupos de isocianurato, grupos de urea, o grupos biruret; poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización; poliisocianatos que contienen grupos éster; y poliisocianatos que contienen grupos de ácidos grasos poliméricos. Los expertos en la materia reconocerán que también es posible utilizar mezclas de los poliisocianatos que se describen anteriormente.

[0112] También se pueden emplear prepolímeros terminados en isocianato en la preparación del poliuretano. Los prepolímeros terminados en isocianato se pueden

preparar al hacer reaccionar un exceso de poliisocianato o su mezcla con una cantidad menor de un compuesto que contiene hidrógeno activo según se determina mediante el conocido ensayo de Zerewitinoff.

[0113] En otra realización, el compuesto que contiene hidrógeno activo es un poliol. Los polioles adecuados para usar en la presente divulgación incluyen, entre otros, polioles de polialquilenéter, polioles de poliéster, polioles poliméricos, un poliol no inflamable tal como un poliol que contiene fósforo o un poliol que contiene halógeno. Dichos polioles se pueden usar solos o en una combinación adecuada como una mezcla.

[0114] Los polioles de polialquileno éter incluyen polímeros de poli(óxido de alquilen) tales como polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y (óxido de polipropileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos, incluidos dioles y trioles; por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano y polioles de bajo peso molecular similares.

[0115] Los polioles poliéster incluyen, entre otros, los producidos por reacción de un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol, por ejemplo, ácido adípico con etilenglicol o butanodiol, o reacción de una lactona con un exceso de un diol tal como caprolactona con propilenglicol.

[0116] Además de los polioles polialquilen éter y polioles poliéster, los polioles poliméricos también son adecuados para su uso en la presente divulgación. Los polioles poliméricos se utilizan en materiales de poliuretano para aumentar la resistencia a la deformación, por ejemplo, mejorar las propiedades de soporte de carga de la espuma o el material. Ejemplos de polioles poliméricos incluyen, entre otros, polioles de injerto o polioles modificados con poliurea (polioles de dispersión de Polyharnstoff). Los polioles de injerto comprenden un triol en el que los monómeros de vinilo se

copolimerizan por injerto. Los monómeros de vinilo adecuados incluyen, por ejemplo, estireno o acrilonitrilo. Un poliol modificado con poliurea es un poliol que contiene una dispersión de poliurea formada por la reacción de una diamina y un diisocianato en presencia de un poliol. Una variante de los polioles modificados con poliurea son los polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA), que se forman mediante la reacción in situ de un isocianato y una alcanolamina en un poliol.

[0117] El poliol no inflamable puede ser, por ejemplo, un poliol que contiene fósforo que se puede obtener al añadir un óxido de alquileo a un compuesto de ácido fosfórico. Un poliol que contiene halógeno puede ser, por ejemplo, aquel que se obtiene mediante polimerización con apertura de anillo de epiclorhidrina u óxido de triclorobutileno.

[0118] La formulación de poliuretano también puede contener uno o más compuestos de olefina halogenada que sirven como agente de expansión. El compuesto de olefina halogenada comprende al menos un haloalqueno (por ejemplo, fluoroalqueno o clorofluoroalqueno) que comprende de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace de carbono-carbono. Los compuestos adecuados pueden incluir hidrohaloolefinas tales como trifluoropropenos, tetrafluoropropenos (por ejemplo, tetrafluoropropeno (1234)), pentafluoropropenos (por ejemplo, pentafluoropropeno (1225)), clorotrifluoropropenos (por ejemplo, clorotrifluoropropeno (1233)), clorodifluoropropenos, clorotrifluoropropenos, clorotetrafluoropropenos, hexafluorobutenos (por ejemplo, hexafluorobuteno (1336)), o sus combinaciones. En determinadas realizaciones, los compuestos de tetrafluoropropeno, pentafluoropropeno y/o clorotrifluoropropeno no tienen más de un sustituyente de flúor o cloro conectado al átomo de carbono terminal de la cadena de carbono no saturada (por ejemplo, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze); 1,1,3,3-tetrafluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye), 1,1,1-trifluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, 1,1,1,3,3-

pentafluoropropeno (1225zc), 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (1225yc), (Z)- 1,1, 1,2,3-pentafluoropropeno (1225yez), 1-cloro-3 , 3,3-trifluoropropeno (1233zd), 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzzm), o sus combinaciones).

[0119] Otros agentes de expansión que se pueden usar en combinación con los compuestos de olefina halogenada que se describen anteriormente incluyen aire, nitrógeno, dióxido de carbono, hidrofluorocarbonos (“HFC”), alcanos, alquenos, sales de ácidos monocarboxílicos, cetonas, éteres o sus combinaciones. Los HFC adecuados incluyen 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC- 245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) o sus combinaciones. Los alcanos y alquenos adecuados incluyen n-butano, n-pentano, isopentano, ciclopentano, 1-penteno o sus combinaciones. Las sales de ácido monocarboxílico adecuadas incluyen formato de metilo, formato de etilo, acetato de metilo o sus combinaciones. Las cetonas y éteres adecuados incluyen acetona, dimetil éter o sus combinaciones.

[0120] Además, la formulación de poliuretano puede incluir opcionalmente uno o más componentes auxiliares. Ejemplos de componentes auxiliares incluyen, entre otros, estabilizadores celulares, tensioactivos, extensores de cadena, pigmentos, rellenos, retardantes de llama, microesferas térmicamente expandibles, agua, agentes espesantes, supresores de humo, refuerzos, antioxidantes, estabilizadores UV, agentes antiestáticos, absorbedores de radiación infrarroja, colorantes, agentes de desmoldeo, agentes antifúngicos, biocidas o cualquiera de sus combinaciones.

[0121] Los estabilizadores celulares pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos de silicio o tensioactivos aniónicos. Ejemplos de tensioactivos de silicio adecuados incluyen, entre otros, polialquilsiloxano, dimetilpolisiloxano modificado con

polioxialquilen polioliol, dimetilpolisiloxano modificado con alquilen glicol o cualquiera de sus combinaciones.

[0122] Los tensioactivos (o agentes tensoactivos) adecuados incluyen emulsionantes y estabilizadores de espuma, como tensioactivos de silicona conocidos en el arte, por ejemplo, polisiloxanos, así como diversas sales de amina de ácidos grasos, como oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina, así como sales de sodio de ácidos ricinoleicos.

[0123] Ejemplos de extensores de cadena incluyen, entre otros, compuestos que tienen grupos funcionales de hidroxilo o amino, tales como glicoles, aminas, dioles y agua. Otros ejemplos no limitantes de extensores de cadena incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, hidroquinona etoxilada, 1,4-ciclohexanodiol, N-metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, 4-aminociclo-hexanol, 1,2-diaminoetano o cualquiera de sus mezclas.

[0124] Los pigmentos se pueden usar para codificar por color los materiales de poliuretano durante la fabricación, para identificar el grado del producto o para ocultar el amarillamiento. Los pigmentos pueden incluir cualquier pigmento orgánico o inorgánico adecuado. Por ejemplo, los pigmentos o colorantes orgánicos incluyen, entre otros, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas o negro carbón. Ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen, entre otros, dióxido de titanio, óxidos de hierro u óxido de cromo.

[0125] Los rellenos se pueden usar para aumentar la densidad y las propiedades de soporte de carga de la espuma o el material de poliuretano. Los rellenos adecuados incluyen, entre otros, sulfato de bario, negro carbón o carbonato de calcio.

[0126] Los retardantes de llama se pueden utilizar para reducir la inflamabilidad. Por ejemplo, tales retardadores de llama incluyen, entre otros, ésteres de fosfato clorado, parafinas cloradas o polvos de melamina.

[0127] Las microesferas expandibles térmicamente incluyen aquellas que contienen un hidrocarburo (ciclo)alifático. Tales microesferas son generalmente microesferas secas, no expandidas o parcialmente no expandidas que consisten en pequeñas partículas esféricas con un diámetro promedio normalmente de 10 a 15 micras. La esfera está formada por una cubierta polimérica a prueba de gases (por ejemplo, que consiste en acrilonitrilo o PVDC), que encapsula una gota diminuta de un hidrocarburo (ciclo)alifático, por ejemplo, isobutano líquido. Cuando estas microesferas se someten a calor a un nivel elevado de temperatura (por ejemplo, de 150° C a 200° C) suficiente para ablandar la cubierta termoplástica y volatilizar el hidrocarburo (ciclo)alifático encapsulado en ellas, el gas resultante expande la cubierta y aumenta el volumen de las microesferas. Cuando están expandidas, las microesferas tienen un diámetro de 3,5 a 4 veces su diámetro original como consecuencia de lo cual su volumen expandido es aproximadamente 50 a 60 veces mayor que su volumen inicial en estado no expandido. Ejemplos de dichas microesferas son las microesferas EXPANCEL®-DU comercializadas por AKZO Nobel Industries de Suecia.

[0128] Los métodos para producir un material de poliuretano a partir de una formulación de poliuretano según la presente divulgación son bien conocidos por los expertos en la materia y pueden encontrarse, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. No. 5.420.170, 5.648.447, 6.107.359, 6.552.100, 6.737.471 y 6.790.872, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia. Se pueden fabricar varios tipos de materiales de poliuretano, como espumas rígidas, espumas flexibles, espumas semiflexibles, elastómeros microcelulares, respaldos para textiles, elastómeros en

aerosol, elastómeros fundidos, espumas de poliuretano-isocianurato, polímeros moldeados por inyección de reacción, polímeros moldeados por inyección de reacción estructural y similares.

[0129] Un ejemplo no limitante de una formulación general de espuma de poliuretano flexible que tiene una densidad de 15-150 kg/m³ (por ejemplo, asientos de automóviles) que contiene el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) y (2) puede comprender los siguientes componentes en partes por peso (pbw):

Formulación de espuma flexible	pbw
Poliol	20-100
Tensioactivos	0,3-3
Agente de expansión	1-6
Reticulante	0-3
Catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido	0,2-2,5
Índice de isocianato	70-115

[0130] Un ejemplo no limitante de una formulación general de espuma de poliuretano rígida que tiene una densidad de 15-70 kg/m³ que contiene el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) o (2) puede comprender los siguientes componentes en partes por peso (pbw):

Formulación de espuma rígida	Pbw
Poliol	100
Tensoactivos	1-3
Agente de expansión	20-40
Agua	0-3
Catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido	0,5-3

Índice de isocianato	80-400
----------------------	--------

[0131] La cantidad del compuesto que contiene un grupo isocianato funcional no está limitada, pero generalmente estará dentro de los rangos conocidos por los expertos en la materia. Un rango de ejemplo que se proporciona anteriormente se indica con referencia al índice de isocianato que se define como el número de equivalentes de isocianato dividido por el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100.

[0132] Por lo tanto, en otra realización, la presente divulgación proporciona un método para producir un material de poliuretano que comprende poner en contacto el compuesto que contiene un grupo isocianato funcional, un compuesto que contiene hidrógeno activo, olefina halogenada y componentes auxiliares opcionales en presencia de catalizadores de pirrolidina bloqueados con ácido según la presente divulgación.

[0133] En una realización particular, el material de poliuretano es una espuma rígida o flexible preparada al juntar al menos un polioliol y al menos un poliisocianato en presencia del catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la fórmula (1) y/o (2) y el compuesto de olefina halogenada para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a condiciones suficientes para hacer que el polioliol reaccione con el poliisocianato. El polioliol, el poliisocianato, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y el compuesto de olefina halogenada se pueden calentar antes de mezclarlos y formar la mezcla de reacción. En otras realizaciones, el polioliol, el poliisocianato, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y el compuesto de olefina halogenada se mezclan a temperatura ambiente (por ejemplo, entre aproximadamente 15° C y 40° C) y se puede aplicar calor a la mezcla de reacción, pero en algunas realizaciones, puede que no sea necesario aplicar calor. La espuma de poliuretano puede fabricarse en un

proceso de elevación libre (*slabstock*) en el que la espuma puede ascender libremente con restricciones verticales mínimas o nulas. Alternativamente, la espuma moldeada se puede fabricar al introducir la mezcla de reacción en un molde cerrado y al dejar que forme espuma dentro del molde. El polioli y el poliisocianato particulares se seleccionan con las características deseadas de la espuma resultante. También se pueden incluir otros componentes auxiliares útiles en la fabricación de espumas de poliuretano, como los descritos anteriormente, para producir un tipo particular de espuma.

[0134] Según otra realización, se puede producir un material de poliuretano en un proceso de un solo paso en el que un reactivo del lado A se hace reaccionar con un reactivo del lado B. El reactivo del lado A puede comprender un poliisocianato, mientras que el reactivo del lado B puede comprender un polioli, el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido y el compuesto de olefina halogenada. En algunas realizaciones, el lado A y/o el lado B también pueden contener opcionalmente otros componentes auxiliares como los descritos anteriormente.

[0135] Los materiales de poliuretano producidos se pueden usar en una variedad de aplicaciones, como una precapa; un material de respaldo para alfombras; mezclas para construcción; aislamiento; aislamiento de espuma en aerosol; aplicaciones que requieren el uso de pistolas pulverizadoras de mezcla por impacto; elastómeros híbridos de uretano/urea; partes interiores y exteriores de vehículos tales como plataformas de carga, tableros, paneles de puertas y volantes; espumas flexibles (tales como espumas para muebles y espumas para componentes de vehículos); espumas de piel integral; espumas rígidas en aerosol; espumas rígidas para verter en el lugar; revestimientos; adhesivos; selladores; devanado de filamentos; y otras aplicaciones de mezclas de poliuretano, espumas, elastómeros, resinas y moldeo por inyección de reacción (RIM)

[0136] La presente divulgación se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1.

[0137] Las espumas de poliuretano se fabricaron a partir de MDI y mezclas de resina de polioliol (como se establece en la Tabla 1), en donde el catalizador en las mezclas de resina de polioliol se seleccionó de varios catalizadores de amina del estado de la técnica (JEFFCAT® ZF-10, ZF-20, Z- 110, Z-130, ZR-70, como se describió anteriormente, que se han mezclado con ácido glutárico o ácido fórmico) o un ejemplo del catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido de la invención como se establece en el presente documento (“XP CAT”), que se representa mediante una mezcla de catalizadores de las fórmulas 1 y 2 en donde ambas fórmulas poseen $x = 4$. En una muestra de XP CAT, A (como se representa en las fórmulas 1 y 2) es un ion de ácido fórmico. En una segunda muestra de XP CAT, A (como se representa en las fórmulas 1 y 2) es un ion de ácido glutárico.

Tabla 1

Componente	Porcentaje
TEROL® 649	40,84
JEFFOL® R-425-X	14,78
JEFFOL® SG-522	7,88
Retardante de llama A	6,80
Retardante de llama B	11,00
Tensioactivo de silicona	1,00
Agua	1,70
Catalizador	5,00
Agente de expansión	11,00
Total	100,00

[0138] Como se indica, la Tabla 1 muestra los componentes de las mezclas de resinas de polioles. El polioliol TEROL® 649 es un polioliol modificado de poliéster aromático. El

poliol de poliéter JEFFOL® R-425-X es un poliol de poliéter a base de amina. El poliol JEFFOL® SG-522 es un poliol a base de sacarosa. Los productos de poliol de poliéter JEFFOL® y los productos de poliol de poliéster aromáticos TEROL® están disponibles en el comercio en Huntsman Corporation (The Woodlands, Texas). El retardante de llama A era un diol de tetrabromoftalato, disponible en el comercio como retardante de llama halogenado reactivo PHT4-Diol™ de LANXESS AG (Colonia, Alemania). El retardante de llama B era un éster de fosfato clorado. El tensioactivo de silicona utilizado fue el tensioactivo de silicona Dabco® DC-193 que está disponible en el comercio en Evonik Industries AG (Essen, Alemania). El agente de expansión utilizado fue un agente de expansión olefínico halogenado fabricado por Honeywell Corporation con el nombre de agente de expansión SOLSTICE® LBA.

[0139] Siguiendo un procedimiento como el de la norma ASTM D7487-18, las espumas se mezclaron vigorosamente durante 4 segundos en una taza usando 50 g de mezcla de resina de poliol y 50 g de MDI y luego se midió el perfil de la espuma con el uso de un cronómetro. El “tiempo libre de adhesión” de las espumas, tal como se formaron, se midió inicialmente y después de 6 semanas de almacenamiento como indicador de la estabilidad del sistema, cuyos resultados se presentan en la Figura 1. Una mezcla de polioles que es inestable producirá inherentemente espumas con tiempos libres de adhesión más lentos a medida que el agente de expansión y/o los catalizadores se desactivan al reaccionar juntos. Como se evidencia en la Figura 1, las mezclas que contenían el catalizador de pirrolidina bloqueado con ácido (“XP CAT”) de la invención eran mucho más estables que las mezclas de catalizadores del estado de la técnica y el ácido fórmico o glutárico. Esto fue inesperado, ya que el nitrógeno de pirrolidinilo del XP CAT tiene un pKa similar o superior al de las fracciones de aminometilo de los catalizadores estándar (Tabla 2) y se espera que las aminas con

valores de pKa más altos sean más reactivas con los agentes de expansión olefínicos halogenados. De hecho, dada la alta nucleofilicidad del grupo de pirrolidinilo que fue medida experimentalmente por Mayr et. Alabama. (J. Org. Chem. 2007, 72, 3679-3688), es completamente inesperado que estos compuestos de la invención sean más estables con los agentes de expansión olefínicos halogenados que sus análogos de alquilamino lineales.

Tabla 2

Amina	pKa	ref
JEFFCAT® ZF-20	9,12 ± 0,28	1
PMDETA	9,1	3
1,XP CAT	10,8 ± 0,20	1
dimetilciclohexilamina	10,1	4
JEFFCAT® Z-130	10.4 ± 0.19	1
JEFFCAT® ZR-70	9,1	3
N-metilpirrolidina	10,46	2
JEFFCAT ® Z-110	9,18	5

- 1 Calculado con el software de Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V11.02 (© 1994-2019 ACD/Labs)
- 2 CRC Manual de química y física
- 3 US9051442
- 4 J. Org. Chem.1961, 26, 3, 779-782
- 5 J. Chem. Eng. Data 2016, 61, 247–254

Ejemplo 2

[0140] Muchos catalizadores de amina bloqueados con ácido no son compatibles en presencia de agentes de expansión olefínicos halogenados cuando se almacenan con cocatalizadores metálicos que se usan comúnmente en la espuma de poliuretano en aerosol, que normalmente forman precipitados sólidos en la mezcla de resina de polioli e inhiben la reactividad de la espuma. Se usó la formulación de la Tabla 1 para evaluar las espumas de poliuretano, en donde el catalizador de la Tabla 1 comprendía XP CAT y ácido fórmico con y sin un cocatalizador de bismuto. Siguiendo un procedimiento como el de la norma ASTM D7487-18, se midieron el tiempo de formación de crema

y el tiempo de gelificación hilada de las espumas de poliuretano producidas inmediatamente después de mezclar dichas formulaciones (con y sin bismuto) y nuevamente después de que dichas formulaciones se envejecieran durante 6 semanas a 50° C (con y sin bismuto). En los sistemas con bismuto, se utilizó BiCat® 8842 de Shepherd Chemical al 0,5 % en peso con respecto al peso total de la formulación de la Tabla 1.

[0141] Las mediciones del tiempo de formación de crema y del tiempo de gelificación hilada se tomaron al seguir un procedimiento como el de la norma ASTM D7487-18.

[0142] La Figura 2 muestra que con y sin bismuto, la estabilidad de la espuma de poliuretano es buena, con solo una pequeña variación en la reactividad después de envejecer la formulación durante 6 semanas a 50° C.

Ejemplo 3:

[0143] Con el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se evaluó la estabilidad de almacenamiento del XP CAT en combinación con varios ácidos (es decir, ácido fórmico, ácido 2-etilhexanoico, ácido glutárico, ácido cítrico y ácido málico) como la “A” en las fórmulas 1 y 2 al medir el cambio en el tiempo de formación de crema y gelificación hilada para formulaciones de poliuretano preparadas con el uso de mezclas de polioles de XP CAT y ácidos (como se establece en la Tabla 1) poco después de la preparación de las mezclas de polioles y también después del envejecimiento de las mezclas de polioles durante 6 semanas a 50° C. Como se ve en la Figura 3, la variación (es decir, el cambio en el tiempo de formación de crema y gelificación hilada) no fue superior al 60 % después de 6 semanas de almacenamiento a 50° C. Esto demuestra la estabilidad inesperadamente superior de los catalizadores bloqueados con ácido actualmente reivindicados como catalizador de poliuretano para sistemas que utilizan agentes de expansión olefínicos halogenados.

Ejemplo 4:

[0144] Con el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se evaluó la estabilidad de almacenamiento de un catalizador comparativo, JEFFCAT® LE-30, en combinación con varios ácidos (es decir, ácido fórmico, ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico, ácido propiónico y ácido acético) al medir el cambio en el tiempo de formación de crema y gelificación hilada para formulaciones de poliuretano preparadas con el uso de mezclas de polioles de XP CAT y ácidos como catalizador (como se establece en la Tabla 1) poco después de la preparación de las mezclas de polioles y también después del envejecimiento de las mezclas de polioles durante 6 semanas a 50° C. Como se ve en la Figura 4, la variación fue tan alta como 260 % después de 6 semanas de almacenamiento a 50° C. Esto demuestra además la estabilidad inesperadamente superior de los catalizadores bloqueados con ácido actualmente reivindicados como catalizador de poliuretano para sistemas que usan agentes de expansión olefínicos halogenados en comparación con los catalizadores actuales del estado de la técnica.