

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 747**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/50** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01964076 .2**  
96 Fecha de presentación: **16.08.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1319034**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2003**

54 Título: **POLIOLES CON CARACTERÍSTICAS AUTOCATALÍTICAS Y PRODUCTOS DE POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR DE ELLOS.**

30 Prioridad:  
**13.09.2000 US 232480 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.01.2012**

73 Titular/es:  
**Dow Global Technologies LLC**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48647, US**

72 Inventor/es:  
**CASATI, François M. y**  
**SONNEY, Jean-Marie, L.**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 747 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Poliolios con características autocatalíticas y productos de poliuretano obtenidos a partir de ellos

La presente invención se refiere a productos poliméricos de poliuretano de baja emisión basados en poliolios autocatalíticos y al procedimiento para su fabricación.

5 Los poliéter poliolios basados en la polimerización de óxidos de alquileno, y/o poliéster poliolios, son los componentes principales de un sistema de poliuretano junto con isocianatos. Estos sistemas contienen generalmente componentes adicionales tales como agentes reticulantes, prolongadores de cadena, tensioactivos, reguladores de celdas, estabilizantes, antioxidantes, aditivos retardantes de llamas, eventualmente cargas, y típicamente catalizadores, tales como aminas terciarias y/o sales organometálicas.

10 Los catalizadores organometálicos, tales como sales de plomo o mercurio, pueden suscitar problemas medioambientales, debido a filtración producida tras envejecimiento de los productos de poliuretano. Otros, tales como sales de estaño, son con frecuencia perjudiciales para el curado de poliuretano.

15 Los catalizadores de amina terciaria usados comúnmente producen varios problemas, particularmente en aplicaciones de espuma flexible, semi-rígida o rígida. Las espumas recién preparadas usando estos catalizadores, presentan con frecuencia el típico olor de las aminas y producen aumentada condensación (emisión de productos volátiles).

20 La presencia o formación, o incluso trazas de vapores de catalizadores de amina terciaria presentes en productos de poliuretano, hacen que películas vinílicas o láminas de policarbonato expuestas a los mismos pueda ser desventajoso. Dichos productos aparecen comúnmente en interiores de automóviles, apoyabrazos, salpicaderos o tableros de mandos, viseras, forros de puertas, partes aislantes acústicos situadas bajo la alfombra, o en otras partes del interior del automóvil, o en el compartimiento del motor, al igual que en muchas aplicaciones domésticas, tales como en suelas de zapatos, entretelas de prendas de vestir, electrodomésticos, muebles y ropa de cama. Aunque estos materiales rinden excelentemente en estas aplicaciones, poseen una deficiencia que ha sido reconocida ampliamente. Específicamente, los catalizadores de amina terciaria presentes en las espumas de poliuretano, se han relacionado con la formación de manchas en películas vinílicas y la degradación en láminas de policarbonato. Estos problemas de formación de manchas en el PVC y descomposición del policarbonato, prevalecen especialmente en ambientes en los que existen elevadas temperaturas durante largos períodos de tiempo, tales como en el interior de automóviles, lo que favorece la emisión de vapores de amina.

30 Se han propuesto diversas soluciones a este problema. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.517.313 describe el uso del producto de reacción de dimetilaminopropilamina y ácido carbónico como un catalizador para usar en la fabricación de poliuretano. El uso de este catalizador se considera que reduce el olor y las manchas en el vinilo, con respecto al uso de catalizadores de trietilendiamina habituales. Sin embargo, el rendimiento de este catalizador de amina no se puede igualar al de un catalizador típico, tal como trietilendiamina en el curado de poliuretano, puesto que es un catalizador mucho más débil. La patente europea EP 176013 describe el uso de catalizadores de aminoalquilurea específicos para la fabricación de poliuretanos. El uso de estos catalizadores también se considera que reduce el olor y las manchas en el vinilo por el uso de catalizadores de amina de alto peso molecular. Debido a su alto peso molecular, estos catalizadores de amina son incapaces de migrar rápidamente a través de una espuma de poliuretano y por tanto reducir su propensión a producir olores y manchas en películas de vinilo. Sin embargo, cuando se someten a elevadas temperaturas como ocurre habitualmente en el interior de automóviles, estos compuestos migran dentro de la espuma hasta cierto punto.

45 Los proveedores de catalizadores proponen el uso de catalizadores de amina que contienen un grupo reactivo con isocianato de hidrógeno, tal como un hidroxilo, o una amina primaria y/o secundaria. Uno de dichos compuestos se describe en la patente europea EP 747407. Otro tipo de catalizador reactivo monofuncional se describe en la patente de EE.UU. 4.122.038. Una ventaja descrita sobre la composición catalítica, es que éstos se incorporan al producto de poliuretano. Sin embargo, estos catalizadores tienen que usarse en altas concentraciones en la formulación de poliuretano, para compensar su falta de movilidad durante las reacciones y poder obtener condiciones de procesamiento normales. Como resultado, generalmente no todas estas moléculas tienen tiempo para reaccionar con isocianatos y algunas trazas de amina libre están típicamente presentes en el producto final, especialmente en el caso de sistemas de rápida gelificación y rápido curado.

50 La prepolimerización de catalizadores de amina reactivos con un poliisocianato y un polioliol se describe en la patente internacional PTC WO 94/02525. Estas aminas modificadas con isocianato, muestran una equiparable o mejorada actividad catalítica en comparación con los correspondientes catalizadores de amina no modificados. Sin embargo, este procedimiento presenta dificultades en el manejo, tales como formación de geles y escasa capacidad de almacenamiento.

55 En la patente de EE.UU. 4.963.399 se proponen reticulantes específicos para producir espumas de poliuretano, que muestran una reducida tendencia a manchar películas vinílicas. Estos reticulantes no se pueden usar en concentraciones suficientes para obtener la actividad catalítica deseada, puesto que afectan negativamente el procesamiento de espumas debido a una muy rápida gelificación y propiedades de espuma, tales como resistencia

al desgarramiento y alargamiento a la rotura se ven afectadas negativamente, debido a que el nivel de densidad de reticulación es muy alto. Tales desventajas también están presentes en reticulantes de aminoalcohol terciario de cadena larga, como se describe en la patente europea EP 488219.

5 La modificación de polioles por aminación parcial se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.838.076. Aunque esto proporciona reactividad adicional al polioliol, no permite ajuste de las condiciones de procesamiento puesto que estas funciones aminadas se enlazan rápidamente en el polímero por reacción con el isocianato. De ahí que proporcionen un rápido inicio de las reacciones pero posteriormente, pierden la mayor parte de su actividad catalítica y no proporcionan un adecuado curado final.

10 El uso de polioles específicos iniciados con amina se describen en la patente europea EP 539819 y en la patente de EE.UU. 5.672.636, en aplicaciones de espuma de poliuretano rígida o semi rígida.

15 La polioxipropilamina modificada con ácido se usa como catalizador en la patente de EE.UU. 5.308.882, pero todavía requiere el uso de un cocatalizador organometálico. *Chemical Abstracts* vol. 113, n° 6, 6 de agosto 1990, "Manufacture of polyurethanes for semi-rigid foams and polyol compositions", describe una mezcla de polioles que incluyen N,N'-dimetilaminopropil amina, obteniéndose tras la reacción una espuma de poliuretano semi-rígida usando poliisocianatos basados en MDI y agua.

Por tanto, existe aún la necesidad de encontrar medios alternativos para controlar las manchas en el vinilo y descomposición de policarbonato de las composiciones de poliuretano.

También persiste la necesidad, de eliminar o reducir la cantidad de catalizadores de amina y/o sales organometálicas en la producción de productos de poliuretano.

20 Es objeto de la presente invención, producir productos de poliuretano que contengan una reducida concentración de catalizadores de amina terciaria convencionales, una reducida concentración de catalizadores de amina reactiva, o productos de poliuretano producidos en ausencia de dicho catalizador de amina. Es otro objeto de la presente invención, producir productos de poliuretano que contengan una reducida concentración de catalizadores organometálicos, o producir dichos productos en ausencia de catalizadores organometálicos. Con la reducción de la  
25 cantidad necesaria de catalizadores de amina y/o organometálicos, o la eliminación de dichos catalizadores, se pueden minimizar o evitar las desventajas asociadas con dichos catalizadores citadas anteriormente.

30 Es otro objeto adicional de la presente invención, proporcionar polioles que contengan actividad autocatalítica de manera que no se afecte adversamente, el procedimiento de fabricación industrial del producto de poliuretano y se pueda incluso mejorar, por la reducción de la cantidad de catalizadores de amina convencionales o reactivos, o por la eliminación del catalizador de amina, y/o por reducción o eliminación de catalizadores organometálicos.

En otro aspecto, el uso de los polioles autocatalíticos de la presente invención puede reducir la concentración de catalizadores de amina presente en la atmósfera, a la que se exponen los trabajadores de la planta de fabricación.

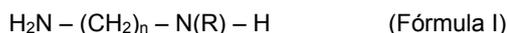
La presente invención es un procedimiento para la producción de un producto de poliuretano, por la reacción de una mezcla de

- 35 a) al menos un poliisocianato orgánico, con  
b) una composición de polioliol que comprende,

(b1) de 0 a 95 por ciento en peso, de un compuesto de polioliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un número de hidroxilo de 20 a 800, y

40 (b2) de 5 a 100 por ciento en peso, de al menos un compuesto de polioliol que tiene una funcionalidad de 1 a 8 y un número de hidroxilo de 20 a 200,

en el que el porcentaje en peso se basa en la cantidad total del componente de polioliol (b), y (b2) se obtiene por alcoxilación de al menos una molécula de iniciador de Fórmula I o Fórmula IV, representadas a continuación:



45 en la que n es un número entero de 2 a 12, y

R es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>; y R<sub>8</sub> es un grupo cicloalquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>,

o (b2) es un prepolimero terminado en hidroxilo, obtenido de la reacción de un exceso de una molécula de iniciador de Fórmula I o Fórmula IV con un poliisocianato;

50 o (b2) es una mezcla de prepoliméros terminados en hidroxilo, basados en iniciadores de Fórmula I y Fórmula IV;

(c) opcionalmente en presencia de un agente de soplado; y

(d) opcionalmente aditivos o agentes auxiliares de por sí conocidos, para la producción de espumas de poliuretano, elastómeros y/o revestimientos.

5 En otra realización, la presente invención es un procedimiento como se describió antes en el que el poliisocianato (a) contiene al menos un poliisocianato que es el producto de la reacción de un exceso de poliisocianato con un poliol que contiene iniciador (b2a), o (b2e), citado anteriormente.

En una realización adicional, la presente invención es un procedimiento como se describió antes en el que el poliisocianato (b) contiene un prepolímero terminado en poliol obtenido por la reacción de un exceso de poliol con un poliisocianato, en el que el poliol es un poliol como se define mediante (b2), o es una mezcla de (b2) con otro poliol.

10 La invención proporciona además, productos de poliuretano producidos mediante cualquiera de los procedimientos anteriores.

En aún otra realización, la presente invención es un prepolímero terminado en isocianato basado en la reacción de un poliol, como se define mediante (b2) mencionado antes con un exceso de poliisocianato.

15 En incluso otra realización, la presente invención es un prepolímero terminado en isocianato basado en la reacción de un poliisocianato con un exceso de poliol como se define mediante (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e), (b2f) o una de sus mezclas.

20 Los polioles que contienen grupos con enlaces alquil amina como se describe en la presente invención, son catalíticamente activos y aceleran la reacción de adición de poliisocianatos orgánicos con compuestos de polihidroxilo o poliamino y la reacción entre el isocianato y el agente de soplado, tales como agua, o un ácido carboxílico o sus sales. La adición de estos polioles a una mezcla de reacción de poliuretano, reduce o elimina la necesidad de incluir un catalizador de amina terciaria convencional dentro de la mezcla o de un catalizador organometálico. Su adición a las mezclas de reacción de poliuretano también puede reducir el tiempo de permanencia en molde durante la producción de espuma moldeadas o mejorar algunas propiedades del producto de poliuretano.

25 Puesto que los polioles descritos poseen una actividad autocatalítica, estos polioles requieren menos terminación con hidroxilos primarios, es decir, menos terminación con óxido de etileno para obtener el mismo rendimiento en espumas flexibles moldeadas (tiempo de curado) que los polioles convencionales, cuando se usan en las mismas condiciones. Estos polioles también tienen la tendencia a reducir la velocidad de combustibilidad de espumas así fabricadas, cuando se someten al ensayo MVSS 302.

30 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de productos de poliuretano, por el que se produce productos de poliuretano de relativamente bajo olor y baja emisión de catalizadores de amina. Asimismo, los productos de poliuretano producidos según la invención muestran una reducida tendencia a manchar películas vinílicas o a degradar láminas de policarbonato expuestas al mismo, muestran además excelentes propiedades de adherencia (en formulaciones adecuadas), tienen también una reducida tendencia a formar una "bruma azul" la cual se asocia con el uso de ciertos catalizadores de amina terciaria, son más respetuosas con el medioambiente, debido a la reducción/eliminación de catalizadores organometálicos y estos productos de poliuretano nuevos deben ser más fáciles de reciclar mediante quimiólisis, puesto que poseen una basicidad inherente. Estas ventajas se logran incluyendo en la mezcla de reacción, un poliol que contiene una alquil amina terciaria de (b2) como un iniciador, o incluyendo dichos polioles como carga de alimentación en la preparación de un poliol copolímero de SAN, PIPA ó PHD y añadirlos a la mezcla de reacción, o mediante el uso de dichos polioles en un prepolímero con un poliisocianato solo, o con un isocianato y un segundo poliol.

35 La combinación de polioles usados en la presente invención es una combinación de (b1) y (b2) como se describió antes. Como se usa en la presente invención el término polioles, se refiere a esos materiales que tienen al menos un grupo que contiene un átomo de hidrógeno activo capaz de someterse a reacción con un isocianato. Preferidos entre dichos compuestos son los materiales que tienen al menos dos hidroxilos, primario o secundario, y al menos dos aminas, primarias o secundarias, ácido carboxílico o grupos tiol por molécula. Los compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, son especialmente preferidos debido a su deseable reactividad con poliisocianatos.

40 Los polioles adecuados (b1) que se pueden usar para producir materiales de poliuretano con polioles autocatalíticos (b2) de la presente invención, son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en la invención, y cualquier otro poliol y/o polioles copolímeros SAN, PIPA ó PHD comercialmente disponibles. Dichos polioles se describen en *Polyurethane Handbook*, por G. Oertel, de Hanser editores. También, se pueden usar mezclas de uno o más polioles y/o uno o más polioles copolímeros para producir espumas de poliuretano según la presente invención.

55 Los polioles representativos incluyen poliéter polioles, poliéster polioles, resinas de acetal terminadas en polihidroxilo, aminas y poliaminas terminadas en hidroxilo. Ejemplos de estos y otros materiales reactivos con isocianato adecuados, se describen con más detalle en la patente de EE.UU. 4.394.491. Los polioles alternativos que se

pueden usar incluyen polioles basados en carbonato de polialquileno y polioles basados en polifosfato. Los preferidos son los polioles preparados mediante la adición de óxido de alquileno, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activo. La catálisis para esta polimerización puede ser, o bien aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador complejo cianuro doble (DMC, del inglés double cyanide complex), tal como hexacianocobaltato de zinc.

El polioliol o las mezclas del mismo empleadas, dependen del uso final del producto de poliuretano que se desea producir. El peso molecular o número hidroxilo del polioliol base, se debe por tanto seleccionar de manera que de cómo resultado espumas flexibles, semi-flexibles, de piel integral o rígidas, elastómeros o revestimientos, o adhesivos, cuando el polímero/polioliol producido a partir del polioliol base se convierte en producto de poliuretano por reacción con un isocianato, y dependiendo del producto final en presencia de un agente de soplado. El número hidroxilo y peso molecular del polioliol o polioles empleados, puede variar consecuentemente en un amplio intervalo. En general, el número hidroxilo de los polioles empleados puede variar de 20 a 800.

En la producción de una espuma de poliuretano flexible, el polioliol es preferiblemente un poliéter polioliol y/o un poliéster polioliol. El polioliol tiene generalmente una funcionalidad media que varía de 2 a 5, preferiblemente de 2 a 4, y un número medio de hidroxilo que varía de 20 a 100 mg de KOH/g, preferiblemente de 20 a 70 mg de KOH/g. Refinando aún más, la aplicación específica de la espuma influencia en igual medida la elección del polioliol base. Como ejemplo de espumas moldeadas, el número de hidroxilo del polioliol base puede ser del orden de 20 a 60 con terminación de óxido de etileno (OE), y en espumas en bloque, el número de hidroxilo puede ser del orden de 25 a 75 y es, o bien una carga de alimentación mixta OE/OP (óxido de propileno), o se termina sólo ligeramente con OE, o se basa 100 por ciento en OP. Para aplicaciones de elastómeros, es deseable generalmente utilizar polioles base con un peso molecular relativamente alto, de 2.000 a 8.000, con números de hidroxilo relativamente bajos, por ejemplo, de 20 a 50.

Típicamente, los polioles adecuados para preparar poliuretanos rígidos incluyen los que tienen un alto peso medio molecular de 100 a 10.000 y preferiblemente de 200 a 7.000. Dichos polioles también tienen ventajosamente una funcionalidad de al menos 2, preferiblemente 3, y hasta de 8, preferiblemente hasta de 6, átomos de hidrógeno activo por molécula. Los polioles usados para fabricar espumas rígidas, tienen generalmente un número de hidroxilo de 200 a 1.200 y más preferiblemente de 300 a 800.

Para la producción de espumas semi-rígidas, es preferible usar un polioliol trifuncional con un número de hidroxilo de 30 a 80.

Los iniciadores para la producción de polioles (b1) tienen generalmente de 2 a 8 grupos funcionales que reaccionan con el polioliol. Ejemplos de moléculas de iniciador adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico y polihídrico, en particular, alcoholes dihidrico a octahídrico o dialquilen glicoles, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilen glicol, dipropilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-haxanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, o mezclas de los mismos. Otros iniciadores incluyen compuestos lineales y compuestos cíclicos que contienen una amina terciaria, tal como etanoldiamina, trietanoldiamina, y diversos isómeros de toluendiamina.

Los polioles autocatalíticos (b2) son los iniciados con una amina, como se representa en Fórmula I o Fórmula IV.

Las propiedades de los polioles autocatalíticos pueden variar ampliamente, como se describió antes para el polioliol (b1) y dichos parámetros, tales como peso medio molecular, número de hidroxilo, funcionalidad, etc., se seleccionan generalmente en base a la aplicación de uso final de la formulación, es decir, del tipo de producto de poliuretano deseado. Las selección de un polioliol con el número de hidroxilo apropiado, concentración de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, funcionalidad y peso equivalente, son procedimientos habituales para los expertos en la técnica. Por ejemplo, los polioles con una alta concentración de óxido de etileno son hidrófilos y pueden ser más propensos a catalizar la reacción de isocianato o urea y agua, mientras que los polioles con una alta cantidad de óxido de propileno y óxido de butileno, son más hidrófobos y favorecen la reacción de uretano.

La producción de polioles que contienen compuestos de Fórmula I o Fórmula IV como iniciador, se puede realizar mediante procedimientos bien conocidos en la técnica como se describe para (b1). La adición de los primeros moles de óxido de alquileno a productos de Fórmula I o Fórmula IV se puede hacer autocatalíticamente, es decir, sin adición de catalizador. En general, un polioliol (b2) se prepara mediante la adición de un óxido de alquileno (OE, OP, ó OB), o una combinación de óxidos de alquileno al iniciador, mediante reacción aniónica o catiónica, o uso de catalizador DMC. Para algunas aplicaciones, se usa sólo un monómero de óxido de alquileno, para otras aplicaciones se usa una mezcla de monómeros y en algunos casos se prefiere una adición secuencial de monómeros, tales como OP seguido de una alimentación de OE, OE seguido de OP, etc. Las condiciones de procesamiento tales como temperatura y presión de reactor, velocidad de alimentación y concentración de catalizador se ajustan para optimizar el rendimiento de producción. De particular importancia es la instauración del polioliol, la cual es inferior a 1 meq/g.

Los polioles de (b2) incluyen condiciones en las que el poliol se hace reaccionar con un poliisocianato, para formar un prepolímero y a continuación, se añade opcionalmente poliol a dicho prepolímero. Por tanto, se pueden obtener polioles con funcionalidad superior a la obtenida en base a los iniciadores de Fórmula I o Fórmula IV. Por ejemplo, un diisocianato, tal como 4,4'-difenilmetano diisocianato, se puede hacer reaccionar con un exceso de iniciador para emparejarlo y el prepolímero de poliisocianato terminado en iniciador, se puede hacer reaccionar posteriormente con un óxido de alquileo. Por tanto, cuando A de Fórmula II es oxígeno y s es 3, esto da como resultado un poliol con una funcionalidad de 4. Cuando A de Fórmula II es nitrógeno y s es 3, esto da como resultado un poliol con una funcionalidad de 10. También, se pueden preparar compuestos funcionales superiores emparejando los iniciadores por reacción con un compuesto diepóxido, tal como ERL 4221 fabricado por Union Carbide Corporation. El uso de glicidol también da como resultado polioles con funcionalidades aumentadas.

Los poliéster polioles se pueden preparar por la reacción de (b2) con un diácido. Estos se pueden usar en combinación con poliéster polioles convencionales, tal como se usan hoy en día en planchas o en elastómeros, tales como suelas de zapato.

Las limitaciones descritas con respecto a las características de los polioles (b1) y (b2) mencionados antes, no se consideran restrictivas sino que son solamente ilustrativas del gran número de combinaciones posibles para el poliol o polioles usados.

En una reivindicación de Fórmula I, R es metilo. Preferiblemente, n en Fórmula I es un número entero de 2 a 12, preferiblemente de 2 a 6, y más preferiblemente de 2 a 4. En una realización preferida, R es metilo y n es un número entero de 2 a 4.

Los compuestos de Fórmula I, se pueden preparar por procedimientos habituales conocidos en la técnica. Ejemplos de compuestos de Fórmula I disponibles comercialmente incluyen N-metil-1,2-etanodiamina y N-metil-1,3-propanodiamina.

Un ejemplo representativo de (b2e) y Fórmula IV es N-metil-1,3-ciclohexilamina.

La relación en peso de (b1) a (b2) varía dependiendo de la cantidad de catalizador adicional que se desee añadir a la mezcla de reacción y del perfil de reacción requerido por la aplicación específica. Generalmente, si una mezcla de reacción con una concentración base de catalizador tiene un específico tiempo de curado, (b2) se añade en una cantidad de manera que el tiempo de curado sea equivalente cuando la mezcla de reacción contenga al menos 10 por ciento en peso menos de catalizador. Preferiblemente, la adición de (b2) se realiza para obtener una mezcla de reacción que contenga 20 por ciento menos catalizador que la concentración base. Más preferiblemente, la adición de (b2) reduce la cantidad de catalizador necesario en 30 por ciento menos que la concentración base. Para algunas aplicaciones, la concentración más preferida de adición de (b2) está donde se elimina la necesidad de catalizadores de amina terciaria o reactiva volátiles o sal organometálica.

La combinación de dos o más polioles autocatalíticos de tipo (b2) también se pueden usar con resultados satisfactorios en una sola formulación de poliuretano cuando se quiere, por ejemplo, ajustar las reacciones de soplado y gelificación modificando las dos estructuras del poliol con diferentes funcionalidades, pesos equivalentes, relaciones OE/OP, y sus respectivas cantidades en las formulaciones.

La neutralización ácida del poliol (b2) también se puede considerar cuando, por ejemplo, se requiere una acción retardada. Los ácidos usados pueden ser ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico o ácido acético, un aminoácido o un ácido no orgánico, tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

Los polioles pre-reaccionados con poliisocianatos y poliol (b2) sin funciones de isocianato libre, también se pueden usar en la formulación de poliuretano. Los prepolímeros de isocianato basados en poliol (b2) se pueden preparar empleando un equipo habitual, usando métodos convencionales, tales como calentando el poliol (b2) en un reactor y añadiendo lentamente el isocianato con agitación, y a continuación, añadiendo eventualmente un segundo poliol, o pre-reaccionando un primer poliol con un diisocianato y a continuación añadiendo poliol (b2).

Los isocianatos que se pueden usar con los polioles autocatalíticos de la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, ciclolaifáticos, arilalifáticos y aromáticos. Los isocianatos aromáticos, especialmente los poliisocianatos aromáticos, son preferidos.

Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de difenilmetano diisocianato (MDI), mezclas del mismo y mezclas de MDI polimérico y monomérico, tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos (TDI), m- y p-fenilendiisocianato, clorofenileno-2,4-diisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenil, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y difeniléterdiisocianato y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter.

Se pueden usar mezclas de isocianato, tales como las mezclas comercialmente disponibles de isómeros de 2,4- y 2,6- de tolueno diisocianatos. Un poliisocianato crudo también se puede usar en la práctica de esta invención, tal como tolueno diisocianato crudo obtenido por la fosgenación de una mezcla de tolueno diamina o el difenilmetano diisocianato crudo, obtenido por la fosgenación de metileno difenilamina cruda. También se pueden usar mezclas de

TDI/MDI. Asimismo, se pueden usar prepolímeros basados en MDI ó TDI, preparados o bien con poliol (b1), poliol (b2) o cualquier otro poliol, como se describe en la presente invención. Los prepolímeros terminados en isocianato se preparan por reacción de un exceso de poliisocianato con polioles, que incluyen sus polioles aminados o iminas/enaminas, o poliaminas.

- 5 Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen etilen diisocianato, 1,6-hexametilen isocianato, isoforón diisocianato, ciclohexano 1,4-diisocianato, 4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato, análogos saturados de los isocianatos aromáticos antes mencionados y mezclas de los mismos.

Los poliisocianatos preferidos para la producción de espumas rígidas o semi-rígidas son polimetilen polifenilen isocianatos, los isómeros 2,2', 2,4' y 4,4' de difenilmetilen diisocianato y mezclas de los mismos. Para la producción d espumas flexibles, los poliisocianatos preferidos son toluen-2,4- y 2,6-diosciantos o MDI, o combinaciones de TDI/MDI o prepolímeros preparados a partir de los mismos.

Los prepolímeros terminados en isocianato basados en poliol (b2) también se pueden usar en formulaciones de poliuretano. Se cree que el uso de dichos polioles autocatalíticos en una mezcla de reacción de poliol isocianato reduce/elimina la presencia de monómeros de isocianato sin reaccionar. Esto es de especial interés en isocianatos volátiles, tales como TDI y/o isocianatos alifáticos en aplicaciones de revestimientos y adhesivos, puesto que mejora las condiciones de manejo y seguridad de los trabajadores.

Para las espumas rígidas, los poliisocianatos orgánicos y los compuestos reactivos con isocianato, se hacen reaccionar en cantidades tales para que el índice de isocianato, definido como el número o equivalentes de grupos de NCO dividido por el número total de equivalentes de átomo de hidrógeno reactivo con isocianato multiplicado por 100, varíe de 80 a menos de 500, preferiblemente de 90 a 100 en el caso de espumas de poliuretano, y de 100 a 300 en el caso de combinaciones de espumas de poliuretano-poliisocianurato. Para espumas flexibles, este índice de isocianato está generalmente entre 50 y 120, y preferiblemente entre 75 y 110.

Para elastómeros, revestimientos y adhesivos, el índice de isocianato está generalmente entre 80 y 125, preferiblemente entre 100 y 110.

25 Para producir una espuma basada en poliuretano, se requiere generalmente un agente de soplado. En la producción de espumas de poliuretano flexibles, agua es un agente de soplado preferido. La cantidad de agua está preferiblemente en le intervalo de 0,5 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 7 partes en peso, en base a 100 partes en peso del poliol. Ácidos carboxílicos o sales también se usan como agentes de soplado y polioles, tales como (b2) son especialmente eficaces para esta aplicación.

30 En la producción de espumas de poliuretano rígidas, el agente de soplado incluye agua, y mezclas de agua con un hidrocarburo, o un hidrocarburo alifático parcial o totalmente hidrogenado. La cantidad de agua está preferiblemente en el intervalo de 2 a 15 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 10 partes en peso, en base a 100 partes del poliol. Con una cantidad excesiva de agua, la velocidad de curado se hace más lenta, el intervalo del proceso de soplado se hace más estrecho, la densidad de espuma se hace más baja, o la moldeabilidad se hace peor. La cantidad de hidrocarburo, el hidroclofluorocarbono, o el hidrofurocarbono que se combina con agua, se selecciona adecuadamente dependiendo de la densidad deseada de la espuma, y es preferiblemente no superior a 40 partes en peso, más preferiblemente no superior a 30 partes en peso, en base a 100 partes en peso del poliol. Cuando el agua está presente como agente de soplado adicional, está generalmente presente en una cantidad de 0,5 a 10, preferiblemente de 0,8 a 6, y más preferiblemente de 1 a 4, y lo más preferible de 1 a 3 partes, por peso total de la composición total de poliol.

Los agentes de soplado hidrocarbonados son hidrocarburos de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> volátiles. El uso de hidrocarburos se conoce en la técnica, como se describe en las patentes europeas EP 421269 y EP 695322. Los agentes de soplado hidorcarbonados preferidos son butano y sus isómeros, pentano y sus isómeros (incluyendo ciclopentano), y combinaciones de los mismos.

45 Ejemplos de fluorocarbonos incluyen metil fluoruro, perfluorometano, etil fluoruro, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano, (HFC-134a), pentafluoroetano, difluorometano, perfluoroetano, 2,2-difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, perfluoropropano, dicloropropano, difluoropropano, perflurobutano, perfluorociclobutano.

Clorocarbonos parcialmente halogenados y clorofluorocarbonos para usar en esta invención incluyen cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (FCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCHC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124).

Clorofluorocarbonos totalmente halogenados incluyen tricloromonofluorometano (CFC-11), diclorodifluorometano (CFC-12), triclorotrifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-trifluoroetano, pentafluoroetano, diclorotetrafluoroetano (CFC-114), cloroheptafluoropropano, y diclorohexafluoropropano. Los agentes de soplado halocarbonados se pueden usar en conjunción con hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como butano, pentano (incluyendo sus isómeros), hexano, o ciclohexano o con agua.

El uso de dióxido de carbono, bien como un gas o como un líquido, como agente de soplado auxiliar es de especial interés cuando hay agua presente, según la actual tecnología, puesto que los polioles (b2) son menos sensibles a la acidez que las aminas convencionales.

5 Además de los componentes críticos mencionados antes, es con frecuencia deseable emplear ciertos otros ingredientes en la preparación de polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales se encuentran tensioactivos, conservantes, retardantes de llamas, colorantes, antioxidantes, agentes reforzantes, estabilizantes y cargas.

10 Para fabricar espumas de poliuretano, se prefiere emplear generalmente una cantidad de tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción en espuma hasta que se cure. Dichos tensioactivos comprenden ventajosamente un tensioactivo de organosilicona, líquido o sólido. Otros tensioactivos, incluyen polietileno glicol éteres de alcoholes de cadena larga, o sales de amina o alcanolamina terciarias de ésteres alquil sulfato ácido de cadena larga, ésteres alquil sulfónicos y ácidos alquil arilsulfónicos. Dichos tensioactivos se emplean en cantidades suficientes para estabilizar la mezcla de reacción espumosa, evitando que colapse y se formen celdas grandes e irregulares. Típicamente, de 0,2 a 3 partes del tensioactivo por 100 partes por peso total del polioliol (b) son suficientes para este propósito.

15 Se pueden usar uno o más catalizadores para la reacción del polioliol (y agua, si está presente) con el poliisocianato. Se puede usar cualquier catalizador de uretano adecuado, incluyendo compuestos de amina terciaria, amina con grupos reactivos con isocianato, y compuestos organometálicos. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en ausencia de una amina o un catalizador organometálico, o una reducida cantidad, como se describió antes. Ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilendiamina, tetrametiletildiamina, bis(dimetilaminoetil)éter, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetilisopropilpropilendiamina, N,N-diethyl-3-diethylamino-propilamina y dimetilbencilamina. Ejemplos de catalizadores organometálicos incluyen catalizadores de organomercurio, organoplomo, organoférrico y organoestaño, siendo preferidos entre estos los catalizadores de organoestaño. Los catalizadores de organoestaño adecuados incluyen cloruro estañoso, sales estañosas de ácidos carboxílicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, al igual que otros compuestos organometálicos, tales como los descritos en la patente de EE.UU 2.846.408. En la presente invención también se puede emplear opcionalmente, un catalizador para la trimerización de poliisocianatos, dando como resultado un poliisocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino. La cantidad de catalizadores de amina puede variar de 0,02 a 5 por ciento en la formulación, o se puede usar catalizadores organometálicos de 0,001 a 1 por ciento en la formulación.

20 Si fuese necesario, se pueden añadir un agente de reticulación o un prolongador de cadena. El agente de reticulación o el prolongador de cadena incluyen alcoholes polihídricos de bajo peso molecular, tales como etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol, y glicerina; polioliol de amina de bajo peso molecular, tal como dietanolamina y trietanolamina; poliaminas, tales como etilendiamina, xilendiamina, y metileno-bis(o-cloroanilina). El uso de dichos agentes de reticulación o prolongadores de cadena, se conoce en la técnica como se describe en las patentes de EE.UU 4.863.979 y 4.963.399, y en la patente europea EP 549120.

25 Cuando se prepara espumas rígidas para usar en construcción, se incluye generalmente un retardante de llamas como aditivo. Se puede usar cualquier retardante de llamas líquido o sólido conocido, con los polioles autocatalíticos de la presente invención. Generalmente, dichos agentes retardantes de llamas son fosfatos sustituidos por halógeno y agentes inorgánicos a prueba de fuego. Fosfatos sustituidos por halógeno comunes son tricresil fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tris(2,3-dibromopropil)fosfato y tetraquis(2-cloroetil)etileno difosfato. Los retardantes de llamas inorgánicos incluyen fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, sulfato de amonio, grafito expandible, cianurato de urea o melamina, o mezclas de al menos dos retardantes de llamas. En general, cuando los retardantes de llamas están presentes, se añaden en una concentración de 5 a 50 partes en peso, preferiblemente de 5 a 25 partes en peso del retardante de llamas, por 100 partes en peso del polioliol total presente.

30 Las aplicaciones para espumas producidas según la presente invención son las conocidas en la industria. Por ejemplo, las espumas rígidas se usan en la industria de la construcción y para aislamiento de electrodomésticos y refrigeradores. Espumas y elastómeros flexibles encuentran uso en aplicaciones tales como, muebles, suelas de zapato, asientos de automóviles, viseras, volantes, apoyabrazos, paneles de puertas, partes de aislamiento acústico y salpicaderos.

35 El procesamiento para producir productos de poliuretano es bien conocido en la técnica. En general, los componentes de la mezcla de reacción formadora de poliuretano se pueden mezclar conjuntamente mediante cualquier método conveniente, por ejemplo, usando cualquiera de los dispositivos mezcladores descritos en la técnica anterior para este fin, tal como se describe en *Polyurethane Handbook*, por G. Oertel, de Hanser editores.

40 Los productos de poliuretano se producen, o bien mediante procesamiento continuo o discontinuo, por inyección, vertido, pulverización, moldeo por colada, calandrado, etc.; éstos se fabrican en condiciones de libre crecimiento o moldeo, con o sin agentes desmoldantes, revestimiento interno de molde, o cualquier material insertado o película dentro del molde. En el caso de espumas flexibles, estas pueden ser de una o de doble dureza.

## ES 2 371 747 T3

5 Para producir espumas rígidas, se pueden usar las conocidas técnicas de prepolímero de una sola etapa o semi-prepolímero, conjuntamente con métodos de mezclado convencionales, incluyendo mezclado por impacto. La espuma rígida también se puede producir en forma de plancha, elementos moldeados, relleno de cavidades, espuma pulverizable, espuma extra densa o laminados con otros materiales, tales como papel, metal, plásticos o tabla de madera. Las espumas flexibles son, tanto de libre crecimiento como moldeadas, mientras que los elastómeros microcelulares son usualmente moldeados.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención y no para limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique lo contrario.

Una descripción de los materiales de partida usados en los ejemplos es como sigue:

10	DEOA 100 por ciento	es dietonolamina pura.
	Tegostab B8715 LF	es un tensioactivo basado en silicio disponible de Goldshmidt AG.
	Tegostab B8719 LF	es un tensioactivo basado en silicio disponible de Goldshmidt AG.
	Tegostab B4113	es un tensioactivo basado en silicio disponible de Goldshmidt AG.
15	Dabco DC 5169	es un tensioactivo basado en silicio disponible de Air Products and Chemicals Inc.
	Dabco 33 LV	es un catalizador de amina terciaria disponible de Air Products and Chemicals Inc.
	Dabco NE 200	es un catalizador de amina terciaria reactiva disponible de Air Products and Chemicals Inc.
20	Polycat 58	es un catalizador de amina terciaria disponible de Air Products and Chemicals Inc.
	Toyocat RX 20	es un catalizador de amina reactiva disponible de Tosoh Corp.
	DMAPA	es N,N-dimetil propilamina.
	DMEA	es N,N-dimetiletanolamina.
25	VORANOL CP 1421	es polioxipropileno o polioxietileno polioliol iniciado con glicerina, que tiene un número medio de hidroxilo de 32, disponible de The Dow Chemical Company.
	VORANOL 9815	es polioxipropileno o polioxietileno polioliol iniciado con glicerol, que tiene un número medio de hidroxilo de 28, disponible de The Dow Chemical Company.
30	VORANOL CP 6001	es polioxipropileno o polioxietileno polioliol iniciado con glicerol, que tiene un número medio de hidroxilo de 28, disponible de The Dow Chemical Company.
	SPECFLEX NC 632	es un polioxipropileno o polioxietileno polioliol de peso equivalente 1.700, iniciado con una mezcla de glicerol y Sorbitol, disponible de The Dow Chemical Company.
35	SPECFLEX NC 700	es un polioliol copolímero basado en SAN al 40 por ciento, con un número medio de hidroxilo de 20, disponible de The Dow Chemical Company.
	SPECFLEX NS 540	es un isocianato basado en MID, disponible de The Dow Chemical Company.
	SPECFLEX NE 150	es un prepolímero de isocianato basado en MID, disponible de The Dow Chemical Company.
	VORANATO T - 80	es TDI 80/20, disponible de The Dow Chemical Company.
40	RUBINATO 7403	es un isocianato disponible de Huntsman-ICI.
	Poliol A	es un polioliol monofuncional propoxilado de peso equivalente 1.000, terminado con 15 por ciento de OE, iniciado con DMEA.
	Poliol B	es un polioliol trifuncional propoxilado de peso equivalente 1.700, terminado con 15 por ciento de OE iniciado con N,N-dimetil-tris-(hidroximetil)-aminometano.

Poliol C es un polioli trifuncional propoxilado de peso equivalente 1.000, iniciado con N-metil-1,3-propanodiamina.

Poliol D es un polioli monofuncional propoxilado de peso equivalente 1.000, basado en 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, terminado con 15 por ciento de OE.

5 Todas las espumas se prepararon en el laboratorio premezclando polioles, tensioactivos, reticulantes, catalizadores y agua, y a continuación, se añadieron los isocianatos con agitación a 3.000 rpm, durante 5 segundos. Al final de mezclar los reactantes se vertieron, o bien en una caja de cartón o en un vaso de plástico, para el libre crecimiento de la espuma, o se vertieron en un molde de aluminio de 30x30x10, calentado a 55°C, el cual se cerró a continuación. El agente desmoldante usado fue Klueber 41-2013, disponible de Klueber Chemie. En espumas de libre crecimiento, se registran los principales parámetros de reactividad, tales como tiempo de crema, tiempo de gel y tiempo de crecimiento total. En el caso de partes moldeadas, el curado a tiempos de desmolde específicos se evalúa desmoldando manualmente la parte y observando en mano defectos o marcas, hasta que se alcance el mínimo tiempo de desmolde, en el que no se observe defectos en la superficie. Tanto en espumas de libre crecimiento como en las moldeadas, se mide la densidad en kg/m<sup>2</sup> puesto que es parámetro crítico.

15 **Ejemplo 1**

Se fabricaron espumas de libre crecimiento según la formulación 1A y 1B, basadas en polioles de la presente invención. Para comparar, se prepararon espumas de libre crecimiento según la formulación 1C, usando el iniciador de polioli A como catalizador, a una concentración como la presente en 100 partes en peso del polioli A. Esta última espuma no forma parte de esta invención. Todas las formulaciones son en partes en peso. Los resultados se muestran en la Tabla siguiente:

	1A*	1B*	1C*
Voranol 9815	71	66	76
Specflex NC 700	24	24	24
Poliol A	5	10	0
DMEA	0	0	0,9
DEOA	0,5	0,5	0,5
B-8715	0,5	0,5	0,5
B-8719	0,15	0,15	0,15
Agua	2,5	2,5	2,5
Rubinato 7403	47,7	47,7	47,7
Tiempo de crema (s)	23	22	11
Tiempo de gel (s)	240	165	190
Tiempo de crecimiento (s)	360	260	295
Densidad de libre crecimiento kg/m <sup>3</sup>	58,3	51,7	47,3
Comentario sobre espuma final	Ligero olor	Ligero olor	Desagradable olor
* no es un ejemplo de la presente invención.			

25 Estas tres formulaciones se produjeron a una densidad de 59 kg/m<sup>3</sup> usando un molde mantenido a 55°C. Las partes obtenidas mostraron un buen aspecto de superficie. La Espuma 1C tenía un fuerte y desagradable olor a amima al desmoldar, mostrando que no todo el DMEA, aunque contenía un grupo OH, no reaccionó totalmente durante el crecimiento de la espuma y posterior curado. Estos ejemplos muestran que el Polioli A, a baja concentración en la formulación, produce espuma flexible sin la necesidad de usar catalizadores de amina convencionales.

**Ejemplo 2**

Se fabricaron dos espumas flexibles de PU de libre crecimiento y dos moldeadas usando una máquina de alta presión con las siguientes formulaciones 2A y 2B, ambas basadas en polioli A:

ES 2 371 747 T3

Procedimiento	Formulación 2A*		Formulación 2B*	
	Libre crecimiento	Moldeado	Libre crecimiento	Moldeado
Voranol CP 6001	89,4	89,4	89,4	89,4
Poliol A	10,6	10,6	10,6	10,6
Voranol CP 1421	2,65	2,65	2,65	2,65
agua	4,6	4,6	4,6	4,6
DEOA 100 por ciento	0,35	0,35	0,35	0,35
Glicerol	0,10	0,10	0,10	0,10
DMAPA	0,20	0,20	0,20	0,20
Polycat 58	0,10	0,10	0,10	0,10
Tegostab B4113	0,5	0,5	0,5	0,5
Specflex NE 150	70,9	70,9	79,2	79,2
Tiempo de crema (s)	10		9	
Tiempo de gel (s)	68		68	
Tiempo de crecimiento (s)	83		89	
Tiempo de salida (s)		40		42
Tiempo de desmolde (min)		3'30		3'30
Densidad kg/m <sup>3</sup>	30	44,7	29	45,0
* no es un ejemplo de la presente invención.				

Estos ejemplos confirman que el uso de Polioli A, a baja concentración en la formulación, produce espuma flexible con rápido tiempo de desmolde usando sólo catalizadores reactivos con isocianato DMPA y Polycat 58, pero sin la necesidad de usar catalizadores fuertes como Dabco 33 LV ó Niox A-1. De ahí que las espumas producidas tengan muy baja emisión de amina, como se demuestra en el Ejemplo 5.

5 **Ejemplo 3**

Se fabricó una espuma de poliuretano flexible con Polioli B, usando la Formulación 3 proporcionada a continuación, que no contiene catalizador de amina:

Procedimiento	Formulación 3*	
	Libre crecimiento	
Voranol 9815	10	
Specflex NC-700	24	
Voranol CP - 1421	2,0	
Polioli B	66	
agua	2,5	
DEOA 100 por ciento	0,5	
Tegostab B8719LF	0,15	
Specflex NS-540	38,2	

	Formulación 3*	
Voranate T-80	4,2	
Tiempo de crema (s)	15	
Tiempo de gel (s)	198	
Tiempo de crecimiento (s)	147	
Densidad kg/m <sup>3</sup>	48,9	
* no es un ejemplo de la presente invención.		

Este ejemplo muestra que el polioliol B, produce buena calidad de espuma sin la necesidad de usar catalizadores de amina convencionales.

#### Ejemplo 4

5 Se produjeron tres espumas 4A, 4B y 4C en una máquina de alta presión, usando polioliol B en la formulación y bajos niveles de catalizadores de amina reactivos con isocianato. Estos ensayos confirman, que se obtienen buenos resultados en el procesamiento y características físicas de las espumas.

	4A*	4B*	4C*
Voranol CP 6001	61,2	61,2	61,2
Poliol B	38,8	38,8	38,8
Voranol CP 1421	1,6	1,6	1,6
agua	4,0	4,0	4,0
DEOA 100 por ciento	0,37	0,37	0,37
Dabco NE-200	0,21	0,21	0,21
Toyocat RX-20	0,21	0,21	0,21
Glicerol	0,10	0,10	0,10
Tegostab B4113	0,53	0,53	0,53
Specflex NE - 150	63,3	70,4	73,8
Tiempo de salida (s)	83	68	105
Tiempo de desmolde (min)	4'30	4'30	4'30
Densidad de moldeado g/m <sup>3</sup>	44,6	45,5	45,8
* no es un ejemplo de la presente invención.			

Estos ejemplos confirman que el Polioliol B produce espuma de rápido desmolde, con baja concentración de catalizadores no fugitivos. De ahí, que estas espumas tengan muy baja emisión de amina, como se demuestra en el Ejemplo 5.

#### 10 Ejemplo 5

15 Se llevaron a cabo ensayos de envejecimiento acelerado con calor en recipientes cerrados, en presencia de una lámina de PVC, en las condiciones de ensayo siguientes: una muestra de reacción de tamaño 50x50x50 mm (aproximadamente 6 gramos de espuma) recortada del centro de cada almohadilla producida según las formulaciones descritas en la presente invención, se colocó en el fondo de un frasco de vidrio de un litro, a continuación un trozo de piel de PVC gris con referencia E6025373AO175A obtenida de Benecke-Kaliko se colgó con un alambre de aleación cromo-níquel soportado por el borde del frasco, el cual luego se cerró herméticamente. Todos los frascos se metieron a continuación en un horno calentado a 115°C, durante 72 horas (3 días). Tras enfriar la lámina de PVC, se midió para determinar cambios de color, usando un colorímetro Minolta Chroma Meter CR 210,

- 5 que es un analizador de color triestímulo compacto para medir el color procedente de superficies reflectantes tales como tejidos, o superficies con textura. Cuanto más alta sea la lectura y el resultado de Delta E, más color tendrá la muestra tras el envejecimiento, en comparación con la muestra control de lámina de PVC, la cual fue envejecida por si misma en un frasco que no contenía ninguna espuma. Cuanto más pequeña sea la lectura, más cerca estará la muestra con respecto al PVC control. Este sencillo ensayo mide el efecto de los vapores de amina que salen de la espuma durante la deshidrocloración de PVC y en consecuencia el cambio de color y textura. Por ejemplo, la espuma 5\* catalizada con aminas terciarias convencionales (Dabco 33 LV a 0,05 PHP; Niox A-1 a 0,05 PHP y Niox A-4 a 1,6 PHP) y que no es parte de la invención, proporciona una fuerte ennegrecimiento de la lámina de PVC y altos resultados en el ensayo Minolta por encima de 20. Las otras espumas son las descritas en ejemplos previos.

	5*	2A*	2B*	4A*	4B*	4C*
Análisis Minolta						
Delta E	20,2	6,6	3,8	2,1	1,4	0,7
* no forma parte de la presente invención.						

- 10 Estos resultados confirman que estas espumas basadas en Polioliol A y Polioliol B, objeto de la invención, tienen muy baja emisión de amina puesto que los valores de manchas en el PVC obtenidos con este ensayo de envejecimiento con calor acelerado son muy bajos.

**Ejemplo 6 (no forma parte de la presente invención)**

- 15 Se produce buena calidad de espuma con el Polioliol D, usando la formulación siguiente, que no contiene otro catalizador:

Speciflex NC - 632	50
Speciflex NC - 700	40
Polioliol D	10
agua	3,0
DEOA	1,2
Dabco DC 5169	0,60
Voranate T - 80	37,4
Tiempo de crema (s)	6
Tiempo de salida (s)	50

Los especialistas en la técnica reconocerán otras realizaciones a partir de esta especificación, o práctica de la invención descrita en la presente memoria. Se pretende que la especificación y ejemplos se consideren sólo ilustrativos, y que el verdadero alcance de la invención lo indiquen las reivindicaciones siguientes.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un producto de poliuretano, por la reacción de una mezcla de
- a) al menos un poliisocianato orgánico, con
  - b) una composición de polioliol, que comprende
- 5 (b1) de 0 a 95 por ciento en peso, basado en la cantidad total del componente polioliol (b), de un compuesto de polioliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un número de hidroxilo de 20 a 800, y
- (b2) de 5 a 100 por ciento en peso, basado en la cantidad total del componente polioliol (b), de al menos un compuesto de polioliol que tiene una funcionalidad de 1 a 8 y un número de hidroxilo de 20 a 200,
- 10 en el que (b2) se obtiene por alcoxilación de al menos una molécula de iniciador de Fórmula I o Fórmula IV, representadas a continuación:
- $$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{N}(\text{R}) - \text{H} \quad (\text{Fórmula I})$$
- $$\text{R}^3 - \text{NH} - \text{R} \quad (\text{Fórmula IV})$$
- en la que n es un número entero de 2 a 12, y
- R es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>; y R<sub>3</sub> es un grupo cicloalquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>,
- 15 o (b2) es un prepolimero terminado en hidroxilo, obtenido de la reacción de un exceso de una molécula de iniciador de Fórmula I o Fórmula IV con un poliisocianato;
- o (b2) es una mezcla de prepolímeros terminados en hidroxilo, obtenidos de polioles basados en iniciadores de Fórmula I y Fórmula IV;
- (c) opcionalmente en presencia de un agente de soplado; y
  - (d) opcionalmente aditivos o agentes auxiliares de por sí conocidos, para la producción de espumas de poliuretano, elastómeros y/o revestimientos.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el iniciador para (b2) se representa mediante Fórmula I, en la que R es metilo.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el n es de 2 a 4.
- 25 4. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el iniciador es N-metil-1,2-etanodiamina ó N-metil-1,3-propanodiamina.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el iniciador se representa mediante Fórmula IV.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el iniciador es N-metil-ciclohexilamina.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para fabricar una espuma de poliuretano rígida, en el que polioliol (b1) y (b2) tienen una funcionalidad media de 3 a 6, y un número medio de hidroxilo de 200 a 800.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la mezcla contiene un agente de soplado seleccionado de un hidrocarburo, un hidroc fluorocarbono, un hidrof luorocarbono, un hidroc lorocarbono, o una mezcla de los mismos.
- 35 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el agente de soplado contiene de 0,5 a 10 partes en peso de agua, por 100 partes en peso de (b).
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la mezcla de reacción contiene uno o más retardantes de llamas.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el poliisocianato es polimetilen polifenilen diisocianato, o isómeros de difenilmetilen diisocianato, o mezclas de los mismos.
- 40 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 11 para fabricar una espuma de poliuretano flexible, en el que los polioles (b1) y (b2) tienen una funcionalidad media de 2 a 4, y un número medio de hidroxilo de 20 a 100.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agente de soplado es agua en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso de componente (b).
- 45

14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que dióxido de carbono, bien sea en forma de gas o líquido, se usa en la mezcla como agente de soplado auxiliar
15. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que un ácido se usa en la mezcla para actuar, o bien como un aditivo de acción retardada o como un agente de soplado en el caso de ácidos carboxílicos.
- 5 16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que poliisocianato es toluen diisocianato, polimetilen polifenilen diisocianato, isómeros de difenilmetilen diisocianato, o mezclas de los mismos.
17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para producir un elastómero, un revestimiento o un adhesivo.
- 10 18. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para producir una espuma que tiene una piel integral.
19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliisocianato (a) contiene al menos un poliisocianato que es el producto de la reacción de un exceso de poliisocianato con un poliol, que contiene un iniciador de (b2a) ó (b2e).
- 15 20. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el poliol (b) contiene un prepolímero terminado en poliol obtenido por la reacción de un exceso de poliol con un poliosocianato, en el que el poliol es un poliol definido por (b2), o es una mezcla de (b2) con otro poliol
21. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se produce un producto de poliuretano rígido.
- 20 22. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, ó 12 a 16, en el que se produce un producto de poliuretano flexible.
23. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, ó 17, en el que se produce un producto de elastómero, revestimiento o adhesivo.
24. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, ó 18, en el que se produce un producto de de piel integral.
- 25 25. Una composición de poliol autocatalítica, que contiene de 5 a 100 por ciento en peso de un poliol obtenido por alcoxilación de al menos un iniciador de Fórmula I
- $$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{N}(\text{R}) - \text{H} \quad (\text{Fórmula I})$$
- en la que n es un número entero de 2 a 6, y
- R es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>.
- 30 26. Una composición de poliol autocatalítica, que contiene de 5 a 100 por ciento en peso de un poliol obtenido por alcoxilación de al menos un iniciador de Fórmula IV
- $$\text{R}^3 - \text{NH} - \text{R} \quad (\text{Fórmula IV})$$
- en la que R<sup>3</sup> es un grupo cicloalquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> y
- R es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>.
- 35 27. Un prepolímero formado por la reacción de un exceso de poliisocianato con un poliol como se define en (b2) de la reivindicación 1, o una de sus mezclas.
28. Un prepolímero formado por la reacción de un exceso de poliol como se define en (b2) de la reivindicación 1, o una de sus mezclas con un poliisocianato.
- 40 29. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la cantidad de (b2) está presente en una cantidad de manera que el tiempo de curado sea sustancialmente equivalente al de una mezcla de reacción similar que contiene catalizadores de poliuretano normales, en el que la mezcla de reacción con (b2) contiene al menos 10 por ciento en peso menos de catalizadores de poliuretano normales.