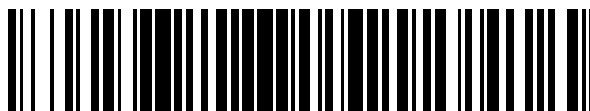


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 256**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04741045 .1**
96 Fecha de presentación: **15.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1656406**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.05.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter autocatalíticos**

30 Prioridad:
12.08.2003 DE 10337319

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
BLEUEL, Elke;
WETTERLING, Monika;
SCHUSTER, Marita;
TEMPLIN, Markus y
RODEWALD, Dieter

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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

ES 2 377 256 T3

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter autocatalíticos

Alcoholes de poliéter son conocidos desde hace tiempo, y se describen frecuentemente en la literatura. En especial se elaboran adicionalmente mediante reacción con poliisocianatos para dar poliuretanos. Su obtención se efectúa casi siempre mediante adición de óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras de bajo peso molecular, que contienen átomos de hidrógeno activos.

Una clase especial de alcoholes de poliéter está formada por aquellos en los cuales se emplean como sustancias iniciadoras compuestos con grupos amino. Ya que los grupos amino terciarios catalizan la reacción de poliuretano, tales alcoholes de poliéter actúan tanto como componente estructural para los poliuretanos, como también a modo de catalizador. Frente a catalizadores de amina convencionales, de bajo peso molecular, tales alcoholes de poliéter, que se denominan frecuentemente también alcoholes de poliéter autocatalíticos, tienen la ventaja de no poder migrar de las espumas. La migración de aminas de las espumas conduce a una fuerte carga por olores, y por lo tanto es indeseable. Por el estado de la técnica se conoce una serie de tales alcoholes de poliéter autocatalíticos.

Como sustancias iniciadoras para alcoholes de poliéter autocatalíticos se pueden emplear compuestos con grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios. En la reacción con los óxidos de alquileo se transforman los grupos amino primarios y secundarios en grupos amino terciarios. En la mayor parte de los casos es válido que la actividad catalítica de alcoholes de poliéter autocatalíticos, cuyas sustancias iniciadoras contenían ya grupos amino terciarios, es más elevada que la de aquellos en los que los grupos amino terciarios se formaron mediante la reacción de grupos amino primarios o secundarios con óxidos de alquileo.

La DD 235 878 describe alcoholes de poliéter autocatalíticos que se obtienen mediante adición de óxidos de alquileo a tetraaminas alifáticas, que presentan un contenido reducido en grupos amino terciarios. En este caso, según las propiedades deseadas de productos finales, las aminas se pueden hacer reaccionar inmediatamente con la cantidad total, o sucesivamente con varias cantidades parciales de óxido de alquileo.

En la WO 01/58976, la WO 02/22702, la WO 03/016372 y la WO 03/29320 se describe un gran número de alcoholes de poliéter autocatalíticos, que se obtienen mediante adición de óxidos de alquileo a diferentes aminas. Estos alcoholes de poliéter autocatalíticos, preferentemente en combinación con otros polioles, se hacen reaccionar con isocianatos para dar poliuretanos. Su obtención se efectúa según procedimientos habituales mediante adición de óxidos de alquileo a las aminas empleadas como sustancia iniciadora.

Mediante el empleo de alcoholes de poliéter autocatalíticos se puede suprimir claramente la carga por olores mediante las aminas empleadas como catalizador. No obstante, los alcoholes de poliéter autocatalíticos obtenidos según el estado de la técnica contienen aún productos secundarios, que pueden conducir a problemas por olor en los poliuretanos. Además se ha mostrado que la estabilidad al envejecimiento de los poliuretanos obtenidos con los alcoholes de poliéter autocatalíticos habituales no es suficiente.

Era tarea de la presente invención desarrollar alcoholes de poliéter autocatalíticos que están exentos de productos secundarios, presentan un olor reducido, y son fáciles de obtener.

Sorprendentemente, la tarea se pudo solucionar disolviéndose en un disolvente las aminas empleadas como sustancia iniciadora antes de la reacción con los óxidos de alquileo, y haciéndose reaccionar con los óxidos de alquileo en disolución.

Por consiguiente, es tarea de la invención un procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter autocatalíticos mediante reacción de sustancias iniciadoras con H funcionales, que presentan al menos un grupos amino terciario con actividad catalítica para la reacción de uretano, así como al menos un grupo amino y/o grupo hidroxilo primario y/o secundario reactivo con óxidos de alquileo, con óxidos de alquileo, que comprende los pasos

a) disolución de la sustancia iniciadora en un disolvente,

b) reacción de la disolución con óxidos de alquileo.

También son objeto de la invención los alcoholes de poliéter obtenidos según este procedimiento.

Además es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de poliuretanos mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos uretano, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos uretano se emplea al menos un alcohol de poliéter autocatalítico, obtenible conforme al procedimiento según la invención.

Como disolvente se puede emplear cualquier disolvente orgánico. En una forma de ejecución del procedimiento según la invención se emplean como disolventes disolventes orgánicos que presentan comportamiento inerte desde el punto de vista químico frente a óxidos de alquileo.

5 El punto de ebullición de estos disolventes inertes orgánicos se selecciona preferentemente de modo que se sitúa por debajo de la temperatura de reacción de la sustancia iniciadora con los óxidos de alquileo. El punto de ebullición se sitúa en especial a una temperatura de al menos 100°C. Son ejemplos de tales disolventes orgánicos tolueno, monoclorobenceno, dimetiléter de dietilenglicol y dimetiléter de trietilenglicol.

La proporción de mezcla de sustancia iniciadora respecto a disolvente se sitúa preferentemente en el intervalo entre 1 : 20 y 20 : 1, preferentemente entre 1 : 1 y 1 : 10, y en especial entre 1 : 1 y 1 : 5 partes en peso.

10 En esta forma de ejecución, tras la reacción con los óxidos de alquileo se efectuará una eliminación de disolvente, ya que éste puede provocar trastornos, y conducir por su parte a una carga por olores en la reacción de alcoholes de poliéter respecto a poliuretanos.

En una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención se emplean alcoholes de poliéter como disolvente. Como alcoholes de poliéter se pueden emplear preferentemente los productos habituales y conocidos para la obtención de poliuretanos. Los alcoholes de poliéter empleados preferentemente presentan una funcionalidad en el intervalo entre 2 y 8, y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 20 y 1200 mgKOH/g. La selección del alcohol de poliéter empleado como disolvente se ajusta preferentemente al campo de empleo de alcoholes de poliéter autocatalíticos deseado. De este modo, en el caso de alcoholes de poliéter autocatalíticos que se deben emplear para la obtención de espumas duras, es preferente emplear alcoholes de poliéter de bajo peso molecular y altamente funcionales. Tales productos tienen preferentemente una funcionalidad en el intervalo entre 3 y 8, y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 200 y 1200 mgKOH/g. Tales productos son conocidos generalmente. Su obtención se efectúa preferentemente mediante adición de óxidos de alquileo inferiores, en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, a sustancias iniciadoras alcohólicas y/o amínicas, como glicerina, trimetilolpropano, o azúcares, como por ejemplo sucrosa o sorbita. En el caso de alcoholes de poliéter autocatalíticos, que se deben emplear para la obtención de espumas blandas, se emplean preferentemente alcoholes de poliéter di- a trifuncionales con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 20 y 200 mgKOH/g, en especial 20 y 100 mgKOH/g. También son conocidos generalmente tales productos. Su obtención se efectúa preferentemente mediante adición de óxidos de alquileo inferiores, en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, a alcoholes di- y trifuncionales, como glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol y sus homólogos, y propilenglicol y sus homólogos.

Sorprendentemente, en esta forma de ejecución del procedimiento según la invención se llega a una adición sensiblemente selectiva de óxidos de alquileo a las sustancias iniciadoras con H funcionales, que contienen al menos un grupo amino primario, secundario o terciario.

35 Esto conduce por una parte a una distribución de peso molecular limitada de alcohol de poliéter autocatalítico. Además se suprimen claramente reacciones secundarias en la adición de óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras amínicas.

En el caso de empleo de alcoholes de poliéter como disolvente son posibles diferentes formas de ejecución del procedimiento.

40 En una forma de ejecución se emplea un alcohol de poliéter completamente elaborado y purificado. En este caso, la adición de óxidos de alquileo a la sustancia iniciadora amínica se puede llevar a cabo sin la adición de otros catalizadores, sólo bajo aprovechamiento de las propiedades catalíticas de la sustancia iniciadora. Esta forma de ejecución tiene la ventaja de que no es necesaria una elaboración de alcohol de poliéter tras la adición de óxidos de alquileo. En este caso es desfavorable la menor velocidad de reacción de adición. Mediante adición de catalizadores básicos se puede aumentar la velocidad de reacción, pero en este caso es necesaria casi siempre una eliminación adicional de catalizador básico.

En otra forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención se emplea como disolvente un alcohol de poliéter no purificado, que contiene aún catalizador básico. En el caso del catalizador básico se trata de los catalizadores alcalinos habituales, empleados para la obtención de alcoholes de poliéter, a modo de ejemplo hidróxido de cesio, hidróxido sódico, y en especial hidróxido potásico. En este caso, el citado catalizador se presenta casi siempre en una cantidad de un 0,1 a un 30 % en peso, referido al peso de alcohol de poliéter no purificado.

Tras la adición de óxidos de alquileo, y un tiempo de reacción subsiguiente que sigue habitualmente a la misma para la conversión completa de óxidos de alquileo, el alcohol de poliéter autocatalítico obtenido se elabora como es habitual mediante neutralización del catalizador básico, y separación de las sales obtenidas.

La proporción de mezcla de sustancia iniciadora respecto a alcohol de poliéter se sitúa preferentemente entre 1 : 20 y 20 : 1, de modo especialmente preferente 1 : 1 y 1 : 10, y en especial entre 1 : 1 y 1 : 5 partes en peso.

Como sustancias iniciadoras amínicas, como se ha indicado, se pueden emplear todas las aminas a través de las cuales se cataliza la reacción de uretano. Preferentemente se emplean compuestos con al menos un grupo amino terciario, en especial un grupo dialquilamino, así como al menos un grupo funcional, que se puede transformar con óxidos de alquileo. En el caso de grupos funcionales que se pueden hacer reaccionar con óxidos de alquileo, se puede tratar de todos los grupos con H funcionales. Preferentemente se trata de grupos hidroxilo o grupos amino primarios y/o secundarios.

Como sustancias iniciadoras amínicas se pueden emplear en principio todos los compuestos que se describen, a modo de ejemplo, en la WO 01/58976, la WO 02/22702, la WO 03/016372 y la WO 03/29320.

Como sustancias iniciadoras amínicas se emplean preferentemente aminas alifáticas con al menos un grupo amino terciario y una agrupación con H funcional.

La sustancia iniciadora amínica es seleccionada preferentemente a partir del grupo que contiene dimetilaminoetilamina, dimetilaminopropilamina, dietilaminoetilamina, dietilaminopropilamina, N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina, dimetiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter, N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)amino-2-propanolamina, bis-(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-dimetilaminoetil)-N-metiletanolamina, N-(2-hidroxipropil)imidazol, dimetilaminohexanol, así como mezclas de al menos dos de los citados compuestos.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente de modo que a cada átomo de hidrógeno activo de la sustancia iniciadora amínica se adiciona un promedio de 1 a 8, preferentemente 1 a 6, en especial 2 a 4 moléculas de óxido de alquileo.

La reacción de la sustancia iniciadora con los óxidos de alquileo se lleva a cabo a las presiones habituales a tal efecto, en el intervalo entre 0,1 y 1,0 MPa, y las temperaturas habituales en el intervalo entre 80 y 140°C. A la dosificación de óxidos de alquileo sigue casi siempre una fase de reacción subsiguiente para la reacción completa de óxidos de alquileo. En la mayor parte de los casos, la actividad catalítica de aminas es suficiente para la adición de óxidos de alquileo. En caso necesario se pueden añadir catalizadores adicionales. En este caso se trata en especial de catalizadores básicos, preferentemente alcalinos.

Tras la adición de óxidos de alquileo y la fase de reacción subsiguiente, los alcoholes de poliéter se liberan de catalizador en tanto sea necesario.

Los alcoholes de poliéter autocatalíticos obtenidos conforme al procedimiento según la invención se pueden hacer reaccionar por separado, preferentemente en combinación con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, para dar poliuretanos.

Como compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno activos, que se pueden emplear junto con los alcoholes de poliéter autocatalíticos según la invención, entran en consideración en especial alcoholes de poliéster, y preferentemente alcoholes de poliéter con una funcionalidad de 2 a 8, en especial de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4, y un peso molecular medio en el intervalo de 400 a 10000 g/mol, preferentemente 1000 a 8000 g/mol. El contenido de los alcoholes de poliéter autocatalíticos según la invención en los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se sitúa preferentemente en el intervalo entre un 0,1 y un 20 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 0,5 y un 10 % en peso, referido al peso de todos los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Los alcoholes de poliéter se pueden obtener según procedimientos conocidos, en la mayor parte de los casos mediante adición catalítica de óxidos de alquileo, en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, a sustancias con H funcionales, o mediante condensación de tetrahidrofurano. Como sustancias iniciadoras con H funcionales se emplean en especial alcoholes polifuncionales y/o aminas. Preferentemente se emplean agua, alcoholes divalentes, a modo de ejemplo etilenglicol, propilenglicol, o butanodiolos, alcoholes trivalentes, a modo de ejemplo glicerina o trimetilolpropano, así como alcoholes de peso molecular más elevado, como pentaeritrita, alcoholes sacáricos, a modo de ejemplo sucrosa, glucosa o sorbita. Las aminas empleadas preferentemente son aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono, a modo de ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, propilendiamina, así como aminoalcoholes, como etanolamina o dietanolamina. Como óxidos de alquileo se emplean preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, adicionándose frecuentemente un bloque de óxido de etileno al extremo de la cadena en el caso de alcoholes de poliéter que se emplean para la obtención de espumas blandas de poliuretano. Como catalizadores en la adición de óxidos de alquileo se emplean en especial compuestos básicos, teniendo el máximo significado técnico el hidróxido potásico en este caso. Si el contenido en componentes insaturados en los

alcoholes de poliéter debe ser reducido, se pueden emplear como catalizadores también compuestos de cianuro multimetálicos, los denominados catalizadores DMC.

Para determinados campos de empleo, en especial para el aumento de la dureza en espumas blandas de poliuretano, se pueden emplear también los denominados polioles modificados con polímero. Tales polioles se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante polimerización in situ de monómeros con insaturación etilénica, preferentemente estireno y/o acrilonitrilo, en alcoholes de poliéter. A los alcoholes de poliéter modificados con polímero pertenecen también alcoholes de poliéter que contienen dispersiones de poliurea, que se obtienen preferentemente mediante reacción de aminas con isocianatos en polioles.

Para la obtención de espumas blandas y espumas integrales se emplean en especial alcoholes de poliéter di- y/o trifuncionales. Para la obtención de espumas duras se emplean en especial alcoholes de poliéter, que se obtienen mediante adición de óxidos de alquileno a iniciadores tetrafuncionales, o de funcionalidad más elevada, como alcoholes sacáricos o aminas aromáticas.

A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos pertenecen también los agentes de prolongación de cadenas y reticulantes, que se pueden emplear concomitantemente en caso dado. Como agentes de prolongación de cadenas y reticulantes se emplean preferentemente alcoholes di- y trifuncionales con pesos moleculares por debajo de 400 g/mol, en especial en el intervalo de 60 a 150 g/mol. Son ejemplos etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o trimetilolpropano. Como agentes reticulantes se pueden emplear también diaminas. Si se emplean agentes de prolongación de cadenas y reticulantes, su cantidad asciende preferentemente a hasta un 5 % en peso, referido al peso de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos.

Como poliisocianatos se pueden emplear los di- y poliisocianatos aromáticos habituales y conocidos, por separado o en mezclas entre sí. Son ejemplos de di- o poliisocianatos aromáticos diisocianato de 2,4-toluileno (2,4-TDI), diisocianato de 2,6-toluileno (2,6-TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI), poliisocianatos de polifenilpolimetileno, como se obtienen mediante condensación de anilina y formaldehído, y subsiguiente fosgenización (MDI polímero), diisocianato de p-fenileno, diisocianato de toluidina, diisocianato de xilileno o diisocianato de 1,5-naftileno (NDI).

Preferentemente, junto con estos isocianatos monómeros, o en lugar de los mismos, o sus mezclas, se emplean oligo- o poliisocianatos obtenidos a partir de los mismos, los denominados prepolímeros, en especial a base de TDI y MDI. Estos oligo- o poliisocianatos se pueden obtener a partir de los citados di- o poliisocianatos o sus mezclas, y en caso dado mono- o polialcoholes, mediante enlace por medio de estructuras uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintriona o iminooxadiazindiona. En este caso se emplean preferentemente polímeros de TDI o MDI que presentan grupos uretano, alofanato, carbodiimida, uretonimina, biuret o isocianurato, así como, en caso dado, mono- o polialcoholes.

Para la obtención de poliuretanos se pueden emplear concomitantemente otras sustancias de empleo, en especial otros catalizadores, agentes propulsores, así como sustancias auxiliares y/o aditivos, sobre los cuales se debe decir lo siguiente en particular:

como catalizadores para la obtención de espumas de poliuretano según la invención, en combinación con los alcoholes de poliéter autocatalíticos se pueden emplear los catalizadores de formación de poliuretano habituales y conocidos, a modo de ejemplo compuestos orgánicos de estaño, como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dialquilestaño dilaurato, y/o aminas fuertemente básicas, como trietilamina, pentametildietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, imidazoles, o preferentemente trietilendiamina. Los catalizadores se emplean preferentemente en una cantidad de un 0,01 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 2 % en peso.

Como agente propulsor para la obtención de espumas de poliuretano se emplea preferentemente agua, que reacciona con los grupos isocianato bajo liberación de dióxido de carbono. Junto con agua, o en lugar de la misma, se pueden emplear también agentes propulsores de acción física, a modo de ejemplo dióxido de carbono, hidrocarburos, como n-, iso- o ciclopentano, ciclohexano, o hidrocarburos halogenados, como tetrafluoruretano, pentafluorpropano, heptafluorpropano, pentafluorbutano, hexafluorbutano o dicloromonofluoruretano. En este caso, la cantidad de agente propulsor físico se sitúa preferentemente en el intervalo entre un 1 y un 15 % en peso, en especial un 1 a un 10 % en peso, la cantidad de agua se sitúa preferentemente en el intervalo entre un 0,5 y un 10 % en peso, en especial un 1 a un 5 % en peso.

Como agentes auxiliares y/o aditivos se emplean, a modo de ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, agentes de separación externos e internos, cargas, agentes ignífugos, pigmentos, agentes protectores de hidrólisis, así como sustancias de acción fungistática y bacteriostática.

En la obtención técnica de espumas de poliuretano es habitual reunir los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos, y las demás sustancias de empleo, así como sustancias auxiliares y/o aditivos, para dar un denominado componente de polioliol antes de la reacción.

5 Se encuentran otros datos sobre las sustancias de partida empleadas, a modo de ejemplo, en Kunststoff-handbuch, tomo 7, Polyurethane, editado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser, München, 3ª edición 1993.

Para la obtención de poliuretanos según la invención, los poliisocianatos orgánicos se hacen reaccionar con los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos en presencia de los citados agentes propulsores, catalizadores y agentes auxiliares y/o aditivos, en la mayor parte de los casos mezclados para dar un denominado componente de polioliol.

10 En la obtención de poliuretanos se reúnen componente de isocianato y polioliol en una cantidad tal que la proporción de equivalencia de grupos isocianato respecto a la suma de átomos de hidrógeno activos asciende a 0,6 : 1 hasta 1 : 1,4, preferentemente 0,7 : 1 a 1 : 1,20.

15 Mediante el procedimiento de obtención de alcoholes de poliéter autocatalíticos según la invención se llega a una clara reducción de la fracción de productos secundarios. Esto se muestra, a modo de ejemplo, en un índice de color reducido de alcoholes de poliéter. En este caso, el color se reduce con dilución creciente de sustancia iniciadora amínica. Además, el olor propio de los alcoholes de poliéter obtenidos conforme al procedimiento según la invención es claramente más reducido que el de alcoholes de poliéter autocatalíticos obtenidos según procedimientos convencionales, también bajo condiciones normales, es decir, si estos alcoholes de poliéter catalíticos convencionales se diluyen al mismo contenido en amina mediante adición de alcoholes de poliéter.

20 Una ventaja esencial de los alcoholes de poliéter autocatalíticos, en los cuales se emplearon alcoholes de poliéter como disolvente, consiste también en una simplificación de la posición de almacenaje y logística, además de la obtención sencilla, ya que, en esta forma de ejecución, ya el alcohol de poliéter empleado como componente estructural para los poliuretanos, presenta propiedades catalíticas, y por consiguiente no se deben emplear un catalizador adicional. Mediante el procedimiento de obtención se llega a una distribución óptima de alcohol de
25 poliéter autocatalítico en el alcohol de poliéter empleado como disolvente.

La invención se explicará más detalladamente en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1a

30 Se disolvieron 102,2 g (1 mol) de N,N-dimetilaminopropilamina en 100 g de clorobenceno, y se mezclaron con un 0,2 % en peso de hidróxido potásico sólido. A continuación se dosificaron 348,5 g (6 moles) de óxido de propileno. La temperatura durante la dosificación de óxido de propileno se situaba entre 95 y 105°C, durante la reacción subsiguiente en 95°C. Después se destiló en vacío la mezcla de reacción a aproximadamente 98°C durante una hora. El vacío se interrumpió con nitrógeno. La eliminación de catalizador se efectuó mediante adición de Ambosol® en un 2 % en peso de agua a temperatura ambiente, y a continuación una hora de agitación a 90°C. Después se filtró la mezcla de reacción, y se eliminó el clorobenceno mediante destilación.

35 Ejemplos 1b a 1f

Análogamente al ejemplo 1a se disolvieron 102,2 g (1 mol) de N,N-dimetilaminopropilamina en 300 g, 500 g y 1000 g de clorobenceno (ejemplos 1b, 1c, 1d), o bien 100 g y 500 g de Diglyme (ejemplos 1e a 1f), y se mezclaron con un 0,2 % en peso de hidróxido potásico. A continuación se dosificaron 348,5 g (6 moles) de óxido de propileno. La elaboración subsiguiente se efectuó como se describe para el ejemplo 1a con Ambosol®/agua 2 %.

40 Los productos de las reacciones 1a a 1f se sometieron a análisis por GC. En este caso se muestra que mediante dilución creciente en el propoxilado del iniciador amínico, es decir, en condiciones de reacción menos drásticas, la cantidad de productos secundarios se reduce claramente. Simultáneamente se modifica el color de los productos. Mientras que las muestras de compuesto de partida y disolvente en proporción 1 : 1 se han teñido de marrón, los
45 productos con proporciones de mezcla de 1 : 5 a 1 : 10 se han teñido de amarillo, o bien sólo de color ligeramente amarillento.

Ejemplo	Producto objetivo (% en peso)
1a	12,4
1b	22,6
1c	29,8
1d	37,3
1e	13,9
1f	25,7

Ejemplo comparativo 2

- 5 Se mezclaron 614 g (2,5 moles) de N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)amino-2-propanolamina con un 0,2 % en peso de hidróxido potásico. A continuación se añadieron con dosificación 291 g (5 moles) de óxido de propileno durante un intervalo de tiempo de 100 min a 95 hasta 105°C. La reacción subsiguiente se efectuó a 95°C. A continuación se elaboró con Ambosol®/agua 2 % de modo análogo al del ejemplo 1a.

Ejemplo 3 (según la invención)

- 10 Se mezclaron 540 g de un alcohol de poliéter alcalino constituido por glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, con una alcalinidad total de un 0,29 %; un índice de hidroxilo de 26,5 mg KOH/g, y una funcionalidad de 2,7, con 245 g (1 mol) de N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)-amino-2-propanolamina, y la mezcla se hizo reaccionar con 116 g (2 moles) de óxido de propileno sin catálisis adicional. La reacción subsiguiente se efectuó a 95°C. A continuación se elaboró con Ambosol®/agua 2 % de modo análogo al del ejemplo 1a.

Ejemplo 4

- 15 Se mezclaron 608 g de un alcohol de poliéter alcalino constituido por glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, con una alcalinidad total de un 0,38 %, un índice de hidroxilo de 25 mg KOH/g, y una funcionalidad de 2,7, con 102 g de N,N-dimetilaminopropilamina, y la mezcla se hizo reaccionar con 290 g de óxido de propileno sin catálisis adicional.

- 20 El polieterol producido se elaboró de modo habitual, y se empleó para la obtención de espuma blanda de poliuretano, mostrándose una acción catalítica extraordinaria en la reacción de poliuretano.

Ejemplo 5

Se hicieron reaccionar 605 g de poliol alcalino del ejemplo 4 con 245 g de óxido de propileno. El polieterol producido se elaboró de modo habitual, y se empleó para la obtención de espuma blanda de poliuretano, mostrándose una acción catalítica extraordinaria en la reacción de poliuretano.

Ejemplo 6

Se mezclaron 1080 g de poliol alcalino del ejemplo 4 con 491 g de N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, y se hicieron reaccionar con 264 g de óxido de etileno sin catálisis adicional.

El polieterol producido se elaboró de modo habitual, y se empleó para la obtención de espuma blanda de poliuretano, mostrándose una acción catalítica extraordinaria en la reacción de poliuretano.

Ejemplo 7

Se mezclaron 1080 g de poliol alcalino del ejemplo 4 con 375 g de bis-(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, y se hicieron reaccionar en primer lugar con 349 g de óxido de propileno, y a continuación con 88 g de óxido de etileno sin elaboración adicional.

El polieterol producido se elaboró de modo habitual, y se empleó para la obtención de espuma blanda de poliuretano, mostrándose una acción catalítica extraordinaria en la reacción de poliuretano.

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)

- 5 Para la obtención de una espuma semidura de poliuretano se mezclaron un componente de polioli constituido por 46 partes en peso de Lupranol® 2090 (Elastogran GmbH), 45 partes en peso de Lupranol® 2095 (Elastogran GmbH), 2 partes en peso de 1,4-butanodiol, 0,5 partes en peso de trietanolamina, 3 partes de un poliéster lineal (a base de ácido adípico, etilenglicol, butanodiol y Lupranat® M10R, índice de OH: 34), 0,3 partes de un polipropilenglicol iniciado con dimetilaminopropilamina (índice de OH: 250), 0,5 partes de un emulsionante (a base de un polímero en bloques modificado con Lupranol® 2046 y un derivado de óxido de polietileno, constituido por anhídrido de ácido maleico y una α -olefina), 0,05 partes de Tegostab® B 8680 (firma Goldschmidt), 2 partes de agua y 1 parte de polioli autocatalítico del ejemplo 2 con un componente de isocianato constituido por un prepolímero (contenido en NCO: 28 %) a partir de Lupranat® MI, Lupranat® ME, Lupranat® M20W y Lupranol® 2047 (Elastogran GmbH), con un índice de 0,96, y la mezcla espumante se introdujo en un molde de aluminio temperado a 44°C, con las dimensiones 20 cm x 20 cm x 4 cm, y se obtuvo un cojín con la densidad 100 kg/m³. La investigación de esta espuma según la prescripción de ensayo VDA 278 dio por resultado en el valor VOC 20 ppm de emisiones de moléculas que contenían agrupaciones dimetilamina.

Ejemplo 9 (según la invención)

- Obtención de espuma análoga a la del ejemplo 8, pero en lugar de 1 parte de polioli autocatalítico del ejemplo 2 se emplearon 3,94 partes de polioli autocatalítico del ejemplo 3.
- 20 La investigación de esta espuma según la prescripción de ensayo VDA 278 dio por resultado en el valor VOC 0 ppm de emisiones de moléculas que contenían agrupaciones dimetilamina. Por consiguiente, en el caso de empleo de polioles autocatalíticos obtenidos según la invención se reducen claramente las emisiones de amina en la espuma.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter autocatalíticos mediante reacción de sustancias iniciadoras con H funcionales, que presentan al menos un grupos amino terciario con actividad catalítica para la reacción de uretano, así como al menos un grupo amino y/o grupo hidroxilo primario y/o secundario reactivo con óxidos de alquileo, que comprende los pasos
- a) disolución de la sustancia iniciadora en un disolvente,
- b) reacción de la disolución con óxidos de alquileo.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente es un alcohol de poliéter con un índice de hidroxilo de 20 a 1200 mg KOH/g y una funcionalidad de 2 a 8.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente es un alcohol de poliéter con un índice de hidroxilo de 20 a 100 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2 a 3.
- 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1 - 3, en el que se emplea como disolvente un alcohol de poliéter, que se obtiene tras la adición de óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras H funcionales, bajo catálisis alcalina, y en el que no se eliminó el catalizador tras la adición de óxidos de alquileo.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean como disolventes disolventes orgánicos, que presentan comportamiento inerte desde el punto de vista químico frente a óxidos de alquileo.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el paso b) se efectúa en presencia de un catalizador alcalino.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador en el paso b) se emplea en una cantidad de un 0,1 a un 3,0 % en peso, referido al peso de todas las sustancias iniciadoras con H funcionales.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como óxidos de alquileo se emplean predominantemente óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque como sustancias iniciadoras, que contienen al menos un grupo amino terciario con actividad catalítica para la reacción de uretano, así como al menos un grupo amino y/o grupo hidroxilo primario y/o secundario reactivo con óxidos de alquileo, se emplean compuestos seleccionados a partir del grupo que contiene dimetilaminoetilamina, dimetilaminopropilamina, dietilaminoetilamina, dietilaminopropilamina, N-(3-dimetilaminopropil-N,N-diisopropanolamina, dimetiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter, N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)amino-2-propanolamina, bis-(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, N,N-dimetilaminoetoxi-etanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-dimetilaminoetil)-N-metiletanolamina, N-(2-hidroxipropil)imidazol, dimetilaminohexanol, así como mezclas de al menos dos de los citados compuestos.
- 10.- Alcoholes de poliéter, obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 11.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, caracterizado porque como catalizador se emplean alcoholes de poliéter según la reivindicación 9.