

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 299**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/16** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03001115 .9**  
96 Fecha de presentación: **20.01.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1329471**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

54 Título: **Procedimiento para la producción de poliuretanos y/o poliureas usando catalizadores de N-óxido de amina y composiciones que contienen N-óxidos de amina**

30 Prioridad:  
**18.01.2002 US 52228**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.10.2012**

73 Titular/es:  
**PERFORMANCE CHEMICALS HANDELS GMBH  
(100.0%)  
ZUCKERKAMP 3  
21244 BUCHHOLZ, DE**

72 Inventor/es:  
**FRAUENDORFER, ERICH y  
KLOCKEMANN, WERNER**

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 2 389 299 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de poliuretanos y/o poliureas usando catalizadores de N-óxido de amina y composiciones que contienen N-óxidos de amina

5 El objetivo de la invención es un procedimiento para la producción de poliuretanos y/o poliureas usando óxidos de amina como catalizador y una composición que contiene un óxido de amina, un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato y un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos.

10 Como poliuretanos (PUR) se denominan polímeros con una composición muy diferente. Todos los poliuretanos tienen en común que se producen según el procedimiento de poliadición de diisocianato y presentan como miembro de cadena característico grupos uretano. Además del enlace uretano pueden formarse, entre otros, enlaces urea, amida, biuret, acilurea, uretonimina, isocianurato y carbodiimida mediante la reacción de isocianato.

15 En muchos plásticos de poliuretano importantes desde el punto de vista industrial, los grupos uretano unen secuencias de polialquilenéter o de poliéster, que a su vez pueden presentar peso moleculares de desde 150 hasta 8000 g/mol.

20 La variedad de las posibles uniones está condicionada no sólo por la reactividad del enlace isocianato, sino también por la pluralidad de diferentes monómeros reactivos con respecto al grupo isocianato. Además pueden utilizarse conjuntamente al mismo tiempo monómeros diferentes con respecto a su funcionalidad. Los monómeros más comunes además de los diisocianatos presentan grupos alcohol, ácido carboxílico y/o amina. Sin embargo, también desempeña además un papel importante la reacción del grupo isocianato consigo mismo para dar poliisocianuratos y con agua.

25 El grupo NCO es muy sensible con respecto a catalizadores del tipo más diverso, siendo la magnitud de la aceleración de la reacción muy diferente según el tipo de reacción. Tanto las bases de Lewis como los ácidos de Lewis son catalizadores eficaces. Las bases de Lewis más importantes son aminas terciarias de la estructura más diversa. Los ácidos de Lewis de acción catalítica más importantes son los compuestos metálicos orgánicos de estaño. Los catalizadores se utilizan a menudo como sistema, es decir como combinación de varios catalizadores, por ejemplo de una base de Lewis con un ácido de Lewis. El catalizador/el sistema de catalizadores se utiliza para acelerar dos en ocasiones tres reacciones principales, que transcurren al mismo tiempo y a menudo de manera competitiva entre sí.

35 Una de estas reacciones (reacción de extensión de cadena) es la reacción de isocianato-hidroxilo de extensión de cadena, en la que una molécula que contiene hidroxilo reacciona con una molécula que contiene isocianato formando un uretano. En esta reacción se genera un átomo de nitrógeno secundario en los grupos uretano. Si además de los grupos hidroxilo hay además también otros grupos que presentan hidrógeno reactivos, tal como por ejemplo grupos amina, otras uniones químicas (por ejemplo grupos urea) contribuyen también a la síntesis de

40 cadena.

Un tipo de reacción adicional es la reacción de isocianato-uretano de reticulación (reacción de reticulación o también reacción de gel), en la que una molécula que contiene isocianato reacciona con un grupo uretano, que contiene un

45 átomo de nitrógeno secundario.

Una reacción adicional importante para muchos poliuretanos con estructura celular es la reacción isocianato-agua, en la que se extiende una molécula con un grupo terminal isocianato formando un grupo urea y se genera dióxido de carbono. El gas que se libera actúa como agente expansor, para expansionar la espuma o apoyar la expansión de la espuma. Esta reacción se denomina también reacción de soplado o de expansión. Mediante la reacción de isocianato-agua se genera *in situ* o bien todo el gas o bien también sólo una parte del mismo para la reacción de

50 espumación.

Las tres reacciones deben discurrir con una velocidad adaptada de manera óptima entre sí. Además a menudo se desea que la magnitud de la actividad total esté desplazada en fase en relación con uno de los tipos de reacción

55 mencionados anteriormente, para que se obtenga una buena estructura de espuma. Cuando la generación de dióxido de carbono discurre demasiado rápido en comparación con la extensión de cadena, la espuma se desmorona. Cuando la extensión de cadena tiene lugar demasiado rápido en comparación con la generación de dióxido de carbono, se limita la elevación de la espuma. En caso de que falte una reticulación suficiente (reacción de gel) la espuma no es estable.

60 Según la configuración deseada de los plásticos de poliuretano (plásticos celulares blandos, plástico celular en bloque, recubrimiento, adhesivo, sellante, etc.) puede desearse otro comportamiento. Para los plásticos celulares blandos, por ejemplo, no se desea una fuerte reticulación en la primera fase de formación de espuma, porque ésta impide, debido a la elevada viscosidad o la elevada rigidez de la espuma, una elevación suficiente de la espuma y la formación de una espuma de baja densidad.

65

Las aminas terciarias se conocen como catalizadores para los tres tipos de reacción, pudiendo mostrar las aminas terciarias, según la estructura, un comportamiento muy diferente con respecto a la reacción de extensión de cadena, la reacción de reticulación, la reacción de soplado. Unas pocas de las aminas terciarias son, por ejemplo, catalizadores eficaces esencialmente de manera exclusiva para la reacción de isocianato-agua (por ejemplo dimorfolinodietil éter). Sin embargo, muchas aminas terciarias no son buenos catalizadores para la reacción de extensión de cadena, por lo que en el caso de usar estos catalizadores se utilizan a menudo prepolímeros.

El uso de óxidos de amina como catalizadores se conoce en sí, por ejemplo, por el documento US 3.173.896, sin que éste dé a conocer la ejecución de reacción particular, la elección de los óxidos de amina, la eliminación de Cope ni la capacidad de incorporación de los óxidos de amina hechos reaccionar de esta manera. Por el documento EP-A-0532939 B1 se conoce el uso de óxidos de amina de cadena larga para la producción de espumas blandas de endurecimiento en caliente con una gran cantidad de células abiertas, utilizándose los óxidos de amina como aditivos plastificantes.

Se conoce la producción de plásticos celulares de poliuretano mediante la reacción de preferiblemente poliéster- o poliéter-éster-poliol de alto peso molecular y dado el caso agentes de extensión de cadena y/o de reticulación con poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados y se describe en numerosas publicaciones de patente y de la bibliografía. Los plásticos celulares de poliuretano se utilizan en particular para muebles, colchones, tumbonas y acolchados de asientos.

También es el objetivo de la presente invención proporcionar un catalizador que permita producir poliuretanos de baja emisión o sin emisión y/o eliminar las molestias olorosas muy incómodas de las aminas durante el proceso de trabajo o reducirlas mucho. Plásticos celulares de PU de baja emisión o sin emisión en el sentido de la invención son aquéllos que presentan tanto valores de *fogging* muy reducidos (condensación de compuestos orgánicos sobre superficies) como valores de COV (compuestos orgánicos volátiles) muy reducidos, es decir una tendencia muy reducida a la liberación de compuestos orgánicos en forma de gas, y en particular aquéllos que presentan valores de emisión de amina reducidos, por ejemplo aquéllos con menos de 3 ppm, preferiblemente menos de 1 ppm, de amina, con respecto a o procedente del catalizador de poliuretano utilizado (determinado según el método PBVWT 709 de Daimler-Chrysler).

La creciente sensibilización de los consumidores con respecto a las contaminaciones evitables mediante productos químicos y el círculo de personas en aumento con reacciones alérgicas con respecto a productos químicos en el aire del ambiente requiere una reducción lo más amplia posible de todos los componentes volátiles en los plásticos de poliuretano. Una desventaja de los catalizadores de amina conocidos para los plásticos de poliuretano es que éstos con frecuencia desarrollan un olor claramente perceptible, mientras que éste no es el caso en los catalizadores según la invención debido a la reducida volatilidad.

Una desventaja adicional de los catalizadores de amina terciaria es que éstos hasta su incorporación, siempre que se incorporen, con frecuencia son muy volátiles y a menudo es difícil de ajustar el equilibrio entre una fluidez suficiente y un endurecimiento final rápido. En aplicaciones en las que se desea un llenado de espacios huecos por la espuma, por ejemplo en el caso de aplicaciones de frigoríficos, una fluidez reducida y, en relación con la fluidez reducida, un endurecimiento demasiado rápido pueden conducir a un llenado insuficiente de los espacios huecos.

Éste y otros objetivos se solucionan según la invención mediante un procedimiento para la producción de plásticos celulares de poliuretano y/o poliurea según la reivindicación 1 y el objeto de las reivindicaciones dependientes adicionales.

Formas de realización preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes o se explican a continuación. Los componentes de partida que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención se explican a continuación en los puntos (1) a (8) a modo de ejemplo. Preferiblemente hay agua durante la reacción.

(1) Poliisocianatos (compuestos que contienen al menos dos grupos isocianato)

Como poliisocianatos son adecuados los isocianatos orgánicos, por ejemplo alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos, cicloalifáticos-aromáticos y preferiblemente aromáticos conocidos con al menos dos grupos isocianato. Representantes comunes de poliisocianatos alifáticos son, por ejemplo, 1,6-diisocianatohexano, 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianato-metil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, hexanodiisocianato trimérico y éster metílico del ácido 2,6-diisocianatohexanoico. Poliisocianatos aromáticos comunes son 2,4-diisocianato-tolueno, 1,5-diisocianatonaftalina y 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

En particular se mencionan a modo de ejemplo como poliisocianatos aromáticos: 4,4- y 2,4-difenilmetanodiisocianato (MDI), mezclas de isómeros de MDI y polifenil-polimetilen-poliisocianatos, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato (TDI) así como las correspondientes mezclas isoméricas habituales en el mercado.

También son adecuados los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir productos que se obtienen mediante la reacción química de compuestos orgánicos con poliisocianatos. A modo de ejemplo se mencionan di-

y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, isocianurato y preferiblemente carbodiimida, uretonimina y/o uretano.

En particular se tienen en cuenta por ejemplo: prepolímeros que contienen grupos uretano con un contenido en NCO de desde el 2 hasta el 16% en peso o cuasiprepolímeros, prepolímeros con un contenido en NCO de desde el 16 hasta el 32% en peso, que se producen mediante la reacción de dioles, oxalquilenglicoles y/o polioxialquilenglicoles con poliisocianatos. Preferiblemente el poliisocianato es a temperatura ambiente un líquido. En el sentido de esta invención el término "un/el líquido" o "líquido/a" comprenden también los siguientes estados: particulado, suspendido/emulsionado en un líquido, mezclado con un líquido o disuelto en un líquido.

#### (2) Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos

Entre éstos se consideran además de los compuestos (B) mencionados en la reivindicación 1 también básicamente todos los compuestos que presentan con respecto al grupo isocianato al menos dos átomos de hidrógeno reactivos. Éstos son, por ejemplo, compuestos orgánicos con grupos amina (N-H), hidroxilo (O-H) y/o ácido (C(=O)-O-H). Los compuestos con funcionalidad H preferiblemente de alto peso molecular habituales en la producción de poliuretanos son poliéter- y poliéster-poliholes, pero también politioéter-poliholes, poliesteramidas, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo o mezclas de al menos dos de los compuestos mencionados. Son especialmente adecuados los poliéter-poliholes, tales como, por ejemplo, poli(óxido de propileno) o poli(óxido de etileno) o sus copolimerizados, que se han producidos con ayuda de alcoholes di- o polifuncionales como moléculas iniciadoras. El componente de poliéter presenta preferiblemente un peso molecular de entre 150 y menos de 8000 g/mol, en particular 300 y 3000 g/mol, y una funcionalidad de desde 1,5 hasta 6.

Para la producción de los poliésteres que pueden utilizarse según la invención se policondensan poliholes di- y trifuncionales con ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos. Polioles adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, 2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina y hexanotriol. Ácidos o anhídridos dicarboxílicos adecuados son ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido isoftálico. Los poliésteres presentan preferiblemente un peso molecular de entre 300 y 3000 y un índice de hidroxilo relativamente elevado con un índice de acidez relativamente reducido.

También son adecuadas las mezclas de poliéter-poliholes y poliéter-poliaminas. Poliéster-poliholes adecuados pueden producirse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, y alcoholes polivalentes con de 2 a 12 átomos de carbono.

A las poliesteramidas que pueden utilizarse pertenecen, por ejemplo, los condensados, principalmente lineales, obtenidos a partir de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados y/o insaturados, o sus anhídridos, y aminoalcoholes polivalentes, saturados y/o insaturados, o mezclas de alcoholes y aminoalcoholes polivalentes y/o poliaminas.

Los grupos urea pueden incorporarse a los poliuretanos producidos según la invención mediante la utilización de agua o diaminas. Etilendiamina, 1,2-propilendiamina, diaminociclohexano o piperizina actúan, por ejemplo, como extensores de cadena o agentes de reticulación. Los prepolímeros de poliuretano con grupos aminoterminales son más reactivos que aquéllos con un grupo hidroxilo, de modo que estos poliuretanos endurecen más rápido. También pueden utilizarse compuestos con grupos polimercaptó.

Los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos presentan preferiblemente pesos moleculares de desde 150 hasta 8000 g/mol, de manera especialmente preferible de 300 a 3000 g/mol, y son, de manera preferible independientemente de esto, líquidos a temperatura ambiente (25°C).

#### (3) Agentes de extensión de cadena y/o de reticulación de bajo peso molecular (facultativos)

Como agentes de este tipo se tienen en cuenta compuestos polifuncionales, en particular di- y trifuncionales, con pesos moleculares de desde 18 hasta aproximadamente 400 g/mol, preferiblemente desde 62 hasta aproximadamente 300 g/mol. Se usan, por ejemplo, di- y/o trialcanolaminas, tales como por ejemplo dietanolamina y trietanolamina, dioles y/o trioles alifáticos con de 2 a 6 átomos de carbono en el resto alquileo, tal como por ejemplo etano-, 1,4-butano-, 1,5-pentano-, 1,6-hexanodiol, glicerina y/o trimetilolpropano, agua y productos de etoxilación y/o propoxilación de bajo peso molecular, producidos a partir de las dialcanolaminas, trialcanolaminas, dioles y/o trioles mencionados anteriormente así como diaminas alifáticas y/o aromáticas.

Preferiblemente se utilizan dialcanolaminas, dioles y/o trioles y en particular etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietanolamina, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina o hexanotriol o mezclas de al menos dos de los compuestos mencionados anteriormente. Sin embargo, también algunos de los catalizadores utilizados según la invención descritos más adelante pueden actuar como reticulantes en la incorporación debido a sus diversos grupos reactivos con respecto a los isocianatos.

#### (4) Agentes expansores (facultativos)

En el campo de las espumas de poliuretano se utilizan agentes expansores que actúan físicamente. Son especialmente adecuadas sustancias que son inertes con respecto a los poliisocianatos orgánicos, dado el caso modificados, y presentan puntos de ebullición superiores a 20°C, preferiblemente superiores a 40°C, a presión atmosférica. Ejemplos de tales sustancias que pueden usarse preferiblemente son los hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como por ejemplo n/i-butano, pentano, ciclo-pentano, éteres tales como dimetil éter e hidrocarburos halogenados tales como por ejemplo R134a y R152a, dióxido de carbono unido en disolución o en complejo o “dióxido de carbono reactivo” (por ejemplo compuestos de carbamida).

A los agentes expansores que se usan para la producción de plásticos celulares de poliuretano pertenecen también el agua, o en relación con las espumas de montaje de PU, la humedad del aire que reacciona con grupos isocianato formando dióxido de carbono como gas expansor.

#### (5) Agentes ignifugantes (facultativos)

Para aumentar el retardo de la llama con una reducción simultánea de la densidad del gas de combustión en caso de incendio se usan como agentes ignifugantes, por ejemplo, compuestos orgánicos halogenados, preferiblemente ésteres de ácido fosfórico en cantidades eficaces. Además se utilizan como agentes ignifugantes poliéster-poliolios aromáticos halogenados, en la mayoría de los casos bromados, derivados de melamina, almidones, compuestos de fósforo, tal como por ejemplo fosfato de tricresilo, compuestos de fósforo que pueden incorporarse y sales inorgánicas, y preferiblemente poli(fosfatos de amonio) modificados o no modificados.

#### (6) Estabilizadores

Para evitar colapsos y para sintetizar una estructura celular uniforme fina se utilizan estabilizadores de espuma. A este respecto se trata de sustancias tensioactivas, principalmente polisiloxanos modificados con poliéter, que sirven para ayudar en la homogeneización de las sustancias de partida y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura celular de los plásticos celulares. Se mencionan aceites de silicona tales como polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles (C1 a C18) oxalquilados (C2 a C4) y alcoholes grasos (C8 a C24) oxalquilados (C2 a C4).

#### (7) Adyuvantes y/o aditivos adicionales (facultativos)

A la mezcla de reacción se le pueden añadir dado el caso además también adyuvantes y/o aditivos adicionales. Se mencionan, por ejemplo, sustancias tensioactivas, reguladores de poros, sustancias que actúan de manera fungistática y bacteriostática, colorantes, pigmentos y cargas, plastificantes, desecantes, cargas, endurecedores latentes, potenciadores de la adhesión. Aditivos posibles adicionales son estabilizadores de la hidrólisis, estabilizadores de la oxidación, estabilizadores UV, agentes ignifugantes o también colorantes, preferiblemente en forma de pastas de color.

#### (8) Catalizadores adicionales

Los catalizadores según la invención se utilizan, con respecto al procedimiento de producción completo, en combinación con otros catalizadores de poliuretano según la reivindicación 1. Éstos pueden ser catalizadores de poliuretano básicos, por ejemplo aminas terciarias, tales como dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, bis-(dimetilaminopropil) éter, N-metil- o N-etilmorfolina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, N,N,N',N'-tetra(alquil C1 a C6)etilendiamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, tris-(dialquilaminoalquil)-hexahidrotiazina, di-(4-dimetilaminociclohexil)-metano, bis-(dimetilaminoetil) éter, tetrametilguanidina y bis-dimetilaminometilfenol y en particular trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano).

Sin embargo además también imidazol, N-alquilimidazoles, en particular N-propilimidazol, bisdimetilaminoalquil (C1 a C6) éter, dimorfolinodialquil éter, en particular bisdimetilaminodietil éter, dimetil-2-(2-aminoetoxi)alcoholes (C1 a C6), en particular dimetil-2-(2-aminoetoxi)etanol, N,N,N',N',N'-pentametildipropilentriamina, N,N,N',N',N'-pentametildietilentriamina, N',N'-dimetilaminoetil-N-metilalcanolaminas, en particular N',N'-dimetilaminoetil-N-metiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoalquil) éter, en particular N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil) éter, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)amino-alcoholes, en particular N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)amino-2-propanol, 1,3-bis(dimetilamino)-alcoholes, en particular 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina y N,N,N',N'-tetrametiliminobispropilamina,

Se mencionan también N-(2-hidroxiopropil)imidazol, N-(2-hidroxietil)imidazol, tris(3-dimetilamino)propilaminas, 1,3,5-tris(3-dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, bis-(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, dimetilaminopropildipropanolamina, N-metildicitclohexilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, N,N-dimetilpiperazina, 1-dimetilaminoetil-4-metilpiperazinas, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetanol, N-(3-aminopropil)imidazol y bis-(dimetilaminopropil)amino-2-propanol.

También son adecuadas sus sales de amonio, por ejemplo como aminas terciarias bloqueadas con ácidos orgánicos.

Sin embargo también son adecuados cloruro de hierro (II), cloruro de cinc, acetato de potasio o en particular sales metálicas de compuestos orgánicos, en particular de bismuto y estaño, tal como ésteres de ácidos dialquilestañodicarboxílicos (por ejemplo dilaurato de dibutilestaño o dietilhexoato de estaño), octoatos de potasio, octoato de plomo, octoato de estaño, bis-dodecilmercaptida de dibutilestaño, mercaptida de dibutilestaño y feniletilditiocarbaminato de plomo.

Los catalizadores utilizados según la invención se usan junto con las aminas terciarias o compuestos metalorgánicos (sales metálicas de compuestos orgánicos).

En el marco de la invención los poliuretanos pueden producirse según diferentes procedimientos de producción. Los plásticos celulares de poliuretano pueden producirse mediante el procedimiento de introducción de una sola vez (*One-Shot*) mediante el mezclado de dos componentes. Para esto sólo deben mezclarse ambos componentes antes de la producción de los poliuretanos además de manera intensa. Las mezclas de reacción pueden espumarse en herramientas de moldeo abiertas o cerradas así como espumarse para dar plásticos celulares en bloque. Tras el procedimiento de introducción de una sola vez se producen poliuretanos, dado el caso también en presencia de disolventes, en presencia de todos los componentes de reacción.

Se diferencia de esto el procedimiento de prepolímero. Los prepolímeros de poliuretano son etapas intermedias de la poliadición de isocianato. Se diferencian prepolímeros de NCO con grupos NCO terminales y prepolímeros de hidroxilo. Los prepolímeros de NCO tienen una importancia especial, ya que pueden endurecerse con una pluralidad de compuestos que contienen hidrógeno activo. Se obtienen mediante la reacción de di- o polihidroxicompuestos con un exceso molar de di- o poliisocianato. Estas mezclas pueden contener además un porcentaje considerable del isocianato monomérico.

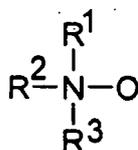
Los sistemas de dos componentes están constituidos en la mayoría de los casos por un componente de polihidroxilo, que también puede estar ya extendido mediante un diisocianato para dar un prepolímero con grupos OH terminales, como componente principal y un aducto de isocianato como reticulante. Se prefieren los sistemas de dos componentes.

Catalizadores de óxido de amina

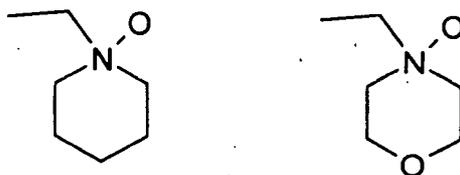
El objeto de los catalizadores utilizados según la invención son óxidos de amina, más precisamente N-óxidos de amina tal como se describen en la reivindicación 1. Los óxidos de amina pueden obtenerse mediante la reacción de aminas terciarias orgánicas con oxígeno y compuestos de peróxido. Éstos contienen el grupo -N-O, que presenta un enlace polar (-N<sup>+</sup> O<sup>-</sup>).

Los óxidos de amina son en sí conocidos y se emplean como tensioactivos en detergentes y en productos para el cuidado del cabello.

El óxido de amina presenta al menos un resto hidrocarbonado con átomo de hidrógeno β. El óxido de amina se representa mediante la siguiente fórmula general:

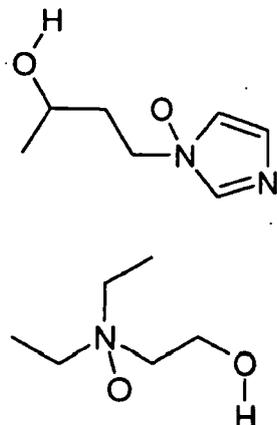


en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente entre sí un resto hidrocarbonado lineal o ramificado con de 1 a 6 átomos de carbono y de manera especialmente preferible etilo, propilo o butilo. También es posible que los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y/o R<sup>3</sup> formen parte de uno o varios restos cíclicos. Compuestos adecuados son, por ejemplo:



El resto hidrocarbonado puede portar a su vez como heteroátomos nitrógeno y/u oxígeno, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo, grupos imina y/o amina o grupos éter. Además el óxido de amina puede portar uno o varios grupos

óxidos de amina.



5 También es posible que el óxido de amina porte otros grupos catalíticamente activos, tal como un grupo amina terciaria adicional.

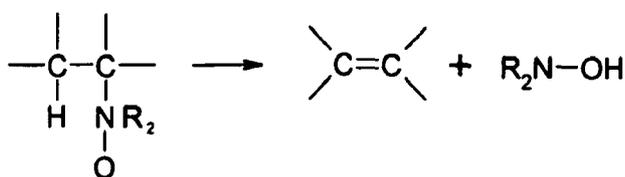
10 Los compuestos de este tipo pueden obtenerse fácilmente a partir de las diaminas terciarias correspondientes mediante oxidación parcial con oxígeno y/o compuestos de peróxido tales como peróxido de hidrógeno. Óxidos de amina adicionales o su producción se dan a conocer en Houben-Weil, parte I, tomo E16a, págs. 404-420 y en el documento US 3.503.700.

15 El óxido de amina está contenido en del 0,05 al 5% en peso, preferiblemente en del 0,05 al 2% en peso, de manera especialmente preferible en del 0,05 al 1% en peso en la composición, con respecto a la cantidad de compuesto con átomos de hidrógeno reactivos utilizado. El óxido de amina se utiliza preferiblemente en forma disuelta o como líquido. El disolvente puede ser agua, en particular para espumas de 2 componentes de PU, o de lo contrario dihidroxialcanos y/o éter de glicol, en particular para formulaciones que no contienen agua.

20 Se prefiere especialmente el óxido de amina seleccionado del grupo que consiste en N-óxido de trietilamina, N-óxido de etilmorfolina, N-óxido de metilmorfolina y N-óxido de dietilciclohexilamina.

25 Los óxidos de amina utilizados según la invención también demostraron ser catalizadores interesantes porque éstos pueden formar, siempre que a temperaturas elevadas eliminen un resto alquilo, un derivado de amina reactivo con respecto al grupo isocianato y que puede incorporarse.

30 Sin querer restringirse a la teoría, se parte de la base de que en el transcurso de la eliminación de hidro(dialquiloammonio) (eliminación de Cope) se forma un estado de transición de cinco miembros, que con el desplazamiento de la unión de un átomo de hidrógeno  $\beta$  y la rotura de enlace del enlace N-C elimina uno de los restos alquilo en forma de una olefina y formando un derivado de (N)-hidroxil-(N)-dialquilamina.



35 La (N)-hidroxil-(N)-dialquilamina presenta un átomo de hidrógeno altamente reactivo con respecto al compuesto de isocianato y por consiguiente puede incorporarse de manera eficaz en la matriz polimérica del poliuretano o la poliurea. Sorprendentemente se ha mostrado que los óxidos de amina anteriores son susceptibles a la eliminación de Cope en la producción de PU y que la eliminación de Cope conduce a derivados que pueden aprovecharse ventajosamente para la producción de poliuretanos de baja emisión.

40 La escisión se inicia por regla general térmicamente, estando influida la temperatura de manera decisiva por la estructura del óxido de amina. Así la escisión de algunos óxidos de amina no tiene lugar, por ejemplo, hasta temperaturas de desde 130 hasta 150°C. Esto es aplicable, por ejemplo, para el N-óxido de N-etilmorfolina y el óxido de trietilamina.

La hidroxilamina generada en cada caso puede reaccionar con grupos isocianato aún sin reaccionar y se incorpora así en el plástico de PUR de manera eficaz. La olefina que se libera puede escaparse, siendo la cantidad liberada reducida debido a la escasa cantidad de utilización.

- 5 Los óxidos de amina con más de un grupo óxido de amina utilizados según la invención actúan como extensores de cadena (al menos 2 grupos óxido de amina) o como reticulantes (al menos 3 grupos óxido de amina).

10 Esto puede utilizarse de manera dirigida para las propiedades físicas, por ejemplo con esto puede reducirse muy esencialmente la susceptibilidad a la hidrólisis de los plásticos de poliuretano. Además puede ser interesante utilizar un óxido de amina con más de un grupo óxido de amina como catalizador, para conseguir en el transcurso de la reacción un endurecimiento final tardío y dirigido.

15 Los poliuretanos o poliureas producidos según la invención se utilizan para la producción de espumas blandas y/o, espumas duras. Es especialmente ventajoso el uso para la producción de poliuretanos, que se utilizan en campos en los que se requieren valores de condensación reducidos, tal como en el habitáculo de un automóvil, en acolchados de asientos o tumbonas o para el acabado textil.

20 El catalizador según la invención presenta con respecto a los catalizadores de PUR conocidos una serie de ventajas. Sorprendentemente los plásticos de PUR endurecidos son inodoros y a diferencia de los plásticos catalizados con amina no presentan ningún olor desagradable. Además durante la producción de las espumas de PUR el establecimiento de presión durante la síntesis de la espuma es sorprendentemente más moderado y la elevación mayor en comparación con el uso de amina terciaria comparable como catalizador.

25 Para caracterizar la espuma formada se realiza habitualmente una medición de la elevación o del perfil de elevación. A este respecto se mide en un recipiente adecuado el comportamiento de expansión de la muestra de espuma como la variación de la altura y se determina un tiempo inicial, así como un tiempo de elevación. El tiempo inicial se iguala a este respecto al inicio de la reacción del grupo hidroxilo y el isocianato, mientras que el tiempo de elevación es el periodo de tiempo necesario hasta alcanzar la elevación máxima.

30 Antes de que termine la operación de endurecimiento del plástico de PUR, la espuma se encuentra, debido esencialmente a la reacción de expansión, a una presión de expansión, ya que las paredes de célula estables impiden que se escape el gas que se forma.

35 Las fuerzas de presión que aparecen pueden ser tan grandes, que conduzcan a una destrucción de la pieza constructiva que debe espumarse o llenarse con espuma. Estas fuerzas de presión se miden habitualmente como presión de elevación.

40 Los plásticos celulares de poliuretano según la invención se caracterizan por la utilización de determinados catalizadores. Para la producción de los plásticos celulares de poliuretano según la invención se utilizan los componentes de partida (1) a (2) y (8) y dado el caso los agentes de extensión de cadena y/o de reticulación (3) en presencia de agentes expansores (4), y dado el caso agentes ignífugantes (5) así como adyuvantes y/o aditivos adicionales((6) o (7)).

45 La reacción tiene lugar preferiblemente a temperaturas iniciales superiores a 15°C, superándose además al menos temporalmente una temperatura de 80°C, preferiblemente incluso de 130°C.

50 Con los catalizadores según la invención pueden producirse tanto plásticos celulares semiflexibles y suaves como plásticos celulares integrales. Se prefieren plásticos celulares blandos de PU, que pueden producirse como espumas blandas en bloque o moldeadas para todas las aplicaciones habituales, en particular espumas blandas en bloque para el campo de los acolchados, en particular colchones, para el aislamiento acústico, para equipamientos interior de automóviles y para la producción de productos laminados.

#### Síntesis de N-óxido de N-etilmorfolina

55 Se mezclaron 100 g de N-etilmorfolina con 100 ml de metanol. A esta disolución se le añadieron lentamente 101 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35%. A este respecto no se permitió que la temperatura superara los 60°C. Tras finalizar la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se siguió manteniendo la temperatura de la mezcla a de 50 a 60°C hasta que desapareció el olor a amina. Se dejó enfriar y entonces se añadió una pequeña cantidad de platino sobre carbón activo (5%), para eliminar el exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tras finalizar la generación de oxígeno se filtró a través de un filtro de pliegues.

60 Se retiró el metanol en un evaporador rotatorio. Se concentró la disolución incolora transparente que quedaba a 50°C a vacío hasta alcanzar un peso constante. Se obtuvieron 108 g de N-óxido de N-etilmorfolina hidratado como aceite, que solidificó cierto tiempo tras el enfriamiento. Rendimiento del 94% con respecto a la N-etilmorfolina.

65 Producción de espumas de poliuretano usando N-óxido de etilmorfolina o dimetilciclohexilamina (no según la invención).

Para la producción de una espuma de poliuretano (espuma dura) se añaden conjuntamente los siguientes componentes:

5

*Tabla 1*

Combinación de polioli:	Partes con respecto al peso
Caradol® LP 585-01 (polioxialquilenpoliol, Huntsman)	70 partes
TR 310 (poliol de ricino trifuncional)	30 partes
TCCP (fosfato de tricloropropilo)	7 partes
Estabilizador PC Stab® SN 59 (nitroílo)	1,5 partes
Agua	1,7 partes
110 g de la combinación de los componentes mencionados anteriormente	
Agente expansor pentano (= 14 g)	11 partes
Catalizador (DMCHA / EMO)	1 parte / 0,6 partes
Isocianato Caradate® 30 (MDI, Huntsman)	188 partes

Como catalizadores se utilizaron 0,6 partes de N-óxido de N-etilmorfolina (EMO) o como ensayo comparativo dimetilciclohexilamina (DMCHA, 1 parte).

10 Se mezclaron previamente los componentes de polioli, el agente expansor, el agua, el TCCP, el compuesto de silicona (SN 59) y el catalizador en un recipiente de cartón y con una velocidad de giro de agitación de 3000 rpm. Después de esto tuvo lugar la adición del isocianato, reanudándose la agitación brevemente (aproximadamente 12 s).

15 Se corta la espuma generada tras 2 h de espumación y se evalúa ópticamente. La espuma corresponde ópticamente en cuanto a los tamaños de grano y a las distribuciones de las burbujas a las espumas producidas con catalizadores de amina.

20 Se produjo la espuma de elevación libre en un recipiente de cartón de 200 x 200 x 200 mm. Durante el proceso de formación de espuma se midieron el tiempo de crema, tiempo de gelificación y tiempo libre de adhesión por medio de un aparato Tech DAPS 290 F para determinar la tasa de elevación. Se determinó la elevación con ultrasonidos, la temperatura por medio de elementos termoelectrónicos. Los resultados de las mediciones se recopilan en la tabla 2. Las curvas de medición están representadas en la figura 1 (Presión en psi (mbar) frente al tiempo en s).

25

*Tabla 2*

Catalizador		EMO	DMCHA
Elevación	[mm]	212,4	201,4
Tiempo de elevación	[s]	172,4	143,7
Contracción	[%]	0,8	0,9
Temperatura máx.	[°C]	154,3	155,0
a	[s]	442,5	367,9

30 Se demuestra que la reacción con el catalizador según la invención EMO con una cantidad de utilización claramente menor discurre con retardo temporal con respecto a la reacción con DMCHA, y que se alcanza un tiempo de reacción mayor. A pesar de ello se observa sorprendentemente un rendimiento de espuma mayor. Calculado para un molde de 8 l esto significaría con la misma cantidad de utilización de prepolímero de PUR una cantidad de espuma adicional de 300-400 ml. Los tiempos libres de adhesión se encuentran en un orden de magnitud comparable.

35 Además en el caso de usar los catalizadores según la invención se observa un menor establecimiento de presión (presión de elevación) (figura 1). Así se observó tras 239 s en el caso de usar N-óxido de N-etilmorfolina (EMO) un establecimiento de presión de 2,56 kPa (0,371 psi), con una tasa de establecimiento de presión máxima de 17,2 Pa/s (0,0025 psi/s), alcanzada tras 166 s, mientras que el catalizador dimetilciclohexilamina (DMCHA) proporcionaba una presión de 3,42 kPa (0,496 psi) con una tasa de establecimiento de presión máxima de 24,8 Pa/s (0,0036 psi/s) tras 149 s. Las mediciones se realizaron con el aparato FPM 2 de la empresa Format Messtechnik GmbH.

40 Producción de una espuma de poliuretano usando óxido de trietilamina (no según la invención)

45 Se produjo una espuma de PUR según la composición representada en la tabla 1, utilizándose como catalizador diferentes cantidades de N-óxido de trietilamina. Se registraron la elevación en cm (H) y el transcurso de tiempo (T) en °C frente al tiempo en s y se representan en la figura 2. Se utilizaron los catalizadores:

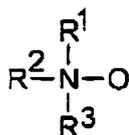
(1a)	N-óxido de trietilamina	(TEAO-a)	0,83 partes
(1b)	N-óxido de trietilamina	(TEAO-b)	0,58 partes
(2a)	N-óxido de etilmorfolina	(EMO-a)	0,6 partes

Se demuestra que si bien ambos catalizadores proporcionan elevaciones aproximadamente igual de altas, sin embargo el catalizador N-óxido de etilmorfolina actúa con retardo temporal y la mezcla de reacción en caso de usar N-óxido de etilmorfolina genera menos calor con el mismo tiempo de reacción. El catalizador N-óxido de trietilamina es, incluso con una cantidad de utilización menor, más reactivo que el N-óxido de etilmorfolina o la dimetilciclohexilamina.

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de poliuretanos y/o poliureas mediante la reacción de
- 5 (A) compuestos que contienen al menos dos grupos isocianato con
- (B) poliéter-poliolios, poliéster-poliolios y/o poliéter-ésteres, que presentan en cada caso grupos hidroxilo y que contienen en cada caso al menos dos átomos de hidrógeno reactivos,
- 10 en presencia de varios catalizadores, siendo al menos uno de los catalizadores (C) un óxido de amina de fórmula general (I)



- 15 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente entre sí un resto hidrocarbonado lineal o ramificado con de 1 a 6 átomos de carbono,
- los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y/o R<sup>3</sup> pueden formar parte de uno o varios restos cíclicos y
- 20 pueden contener nitrógeno y/u oxígeno, y
- el óxido de amina presenta al menos un resto unido al átomo de nitrógeno con un átomo de hidrógeno β, y
- 25 el óxido de amina se utiliza en del 0,05 al 5% en peso, con respecto al peso de compuesto con átomo de hidrógeno reactivo utilizado, y
- comprendiendo la reacción esencialmente la formación de grupos urea y/o uretano,
  - superándose durante la reacción temporalmente una temperatura de 50°C y comprendiendo la
  - 30 reacción la etapa de la eliminación de Cope de al menos un resto óxido de amina y
  - utilizándose adicionalmente sales metálicas de compuestos orgánicos y/o aminas terciarias como catalizadores.
- 35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción tiene lugar en presencia de agua, preferiblemente más del 0,1% en peso con respecto a la formulación total.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos
- 40 temporalmente durante la reacción se supera una temperatura de 80°C.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos (B) que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos presentan un peso molecular de desde 150 hasta menos de 8000 g/mol.
- 45 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, representando al menos un R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, independientemente entre sí, etilo, n- o iso-propilo o n-, iso- o terc-butilo.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de
- 50 amina presenta al menos un enlace éter, un grupo amina y/u óxido de amina adicional, preferiblemente al menos un grupo hidroxilo.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de amina presenta al menos un resto -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.
- 55 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el óxido de amina se selecciona del grupo que consiste en N-óxido de trietilamina, N-óxido de N-etilmorfolina, N-óxido de N-metilmorfolina, N-óxido de dimetilciclohexilamina, N-óxido de etildiciclohexilamina, N-óxido de dietilciclohexilamina y N-óxido de dietilpiperazina.
- 60 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de amina se

utiliza en del 0,05 al 1% en peso, con respecto al peso de compuesto con átomos de hidrógeno reactivos utilizado.

- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos están constituidos esencialmente por un poliéter con al menos dos grupos hidroxilo libres.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además de los óxidos de amina no se utiliza ningún catalizador de amina terciaria.
- 15 12. Composición que contiene los componentes (A), (B) y (C) según una de las reivindicaciones anteriores y además uno o varios compuestos tensioactivos como estabilizadores, siendo los compuestos tensioactivos siliconas.
- 20 13. Uso de la composición según la reivindicación 12 para la producción de espumas de poliuretano y/o poliurea de baja emisión de amina con una densidad inferior a  $80 \text{ kg/m}^3$ , en particular inferior a  $40 \text{ kg/m}^3$ , actuando el óxido de amina definido en una de las reivindicaciones anteriores o sus productos derivados como catalizador de poliuretano y/o poliurea.
14. Espumas de poliuretano y/o poliurea de baja emisión de amina producidas según uno de los procedimientos según las reivindicaciones 1 a 11.

Fig. 1/2

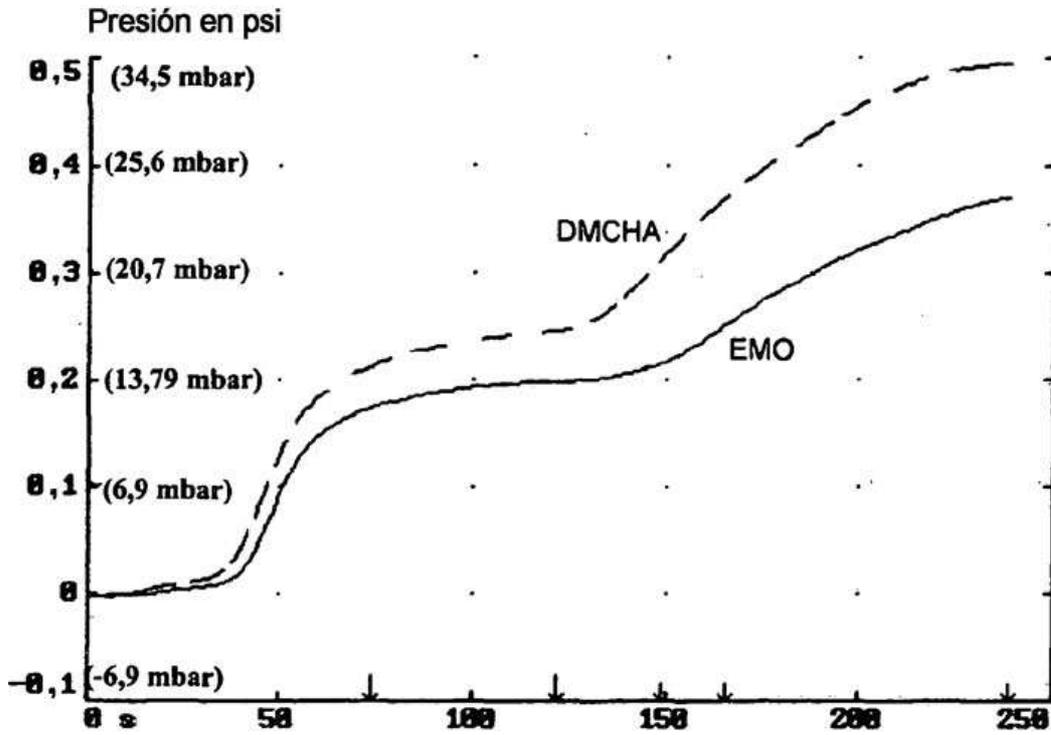


Fig. 2/2

