

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 330**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10166434 .0**

96 Fecha de presentación: **18.06.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2289960**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54 Título: **Utilización de sales metálicas de ácidos carboxílicos en el caso de la producción de sistemas de poliuretanos**

30 Prioridad:

18.07.2009 DE 102009033710

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH (100.0%)
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es:

SCHMITZ, SARAH y
HUBEL, ROLAND

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 392 330 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

Utilización de sales metálicas de ácidos carboxílicos en el caso de la producción de sistemas de poliuretanos

5 El invento se refiere a la utilización de sales metálicas de ácidos carboxílicos, en particular del ácido 3,5,5-trimetil-hexanoico y del ácido n-octanoico, y de sus soluciones, en el caso de la producción de sistemas de poliuretanos (sistemas de PUR).

10 Los sistemas de poliuretanos son p.ej. revestimientos de poliuretanos, adhesivos de poliuretanos, agentes estanqueizadores de poliuretanos, elastómeros de poliuretanos o espumas / materiales espumados de poliuretanos.

15 Los materiales espumados de poliuretanos encuentran utilización en los sectores más diversos debido a sus sobresalientes propiedades mecánicas y físicas. Un mercado especialmente importante para los más diversos tipos de espumas de PUR, tales como espumas blandas convencionales constituidas sobre la base de éter- y éster-polióles, espumas frías (frecuentemente designadas también como espumas de HR (alta resiliencia)), espumas duras, espumas integrales y espumas microcelulares (con microceldillas), así como unas espumas cuyas propiedades están situadas entre estas clasificaciones, tales como p.ej. unos sistemas semiduros, lo constituyen las industrias automovilística y mobiliaria. Las espumas duras se utilizan p.ej. como techos de vehículos automóviles, espumas de ésteres para el revestimiento interno de las puertas así como parasoles troquelados, y espumas frías y blandas para sistemas de asientos y para colchones.

20 Unos catalizadores de un solo componente, adecuados para composiciones de poliuretanos, que son reactivas con la humedad, contienen en la mayoría de los casos ciertos compuestos de estaño, tales como carboxilatos de estaño, en particular el octoato de estaño (que corresponde al 2-etil-hexanoato de estaño), en muchos casos combinados con aminas terciarias.

25 Así, la utilización del octoato de estaño en el caso de la producción de espumas blandas de PUR constituidas sobre la base de poli(éter-oles), se describe por ejemplo en las obras de Steve Lee, Huntsman Polyurethanes, The Polyurethanes Book (Libro de los poliuretanos), editorial Wiley, páginas 140, 143-144 y de Ron Herrington, Flexible Polyurethane Foams (Espumas flexibles de poliuretanos), Dow Chemical, página 2.30. El octoato de estaño sirve como catalizador de la reacción de isocianatos con polióles (también designado como catalizador en forma de gel) a través de un complejo estado de transición. Durante la producción de la espuma, el octoato de estaño se hidroliza y pone en libertad tanto a la sal del ácido 2-etil-hexanoico, como también al ácido propiamente dicho. La descomposición es ciertamente deseada, puesto que de esta manera se reprime la reacción de retorno del enlace de uretano para dar los eductos (productos de partida), pero a ser posible no debería conducir a la liberación de sustancias que a fin de cuentas (eventualmente) son toxicológicamente peligrosas. En la bibliografía de patentes se encuentran también numerosas solicitudes de patentes, que describen la utilización del mencionado octoato de estaño, tal como p.ej. en el documento de patente belga BE 779607, y en los documentos de patentes británicas GB 1432281, GB 1422056, GB 1382538, GB 1012653 y GB 982280. En estos documentos, como sistemas de catalizadores preferidos se emplean los que contienen octoato de estaño.

40 Sin embargo, tales catalizadores de estaño son cuestionados cada vez más en los últimos tiempos por parte de los usuarios a causa de reparos toxicológicos en lo que respecta a los eductos utilizados para su producción, en particular a los ligandos. Por lo tanto, subsiste una necesidad creciente de alternativas que sean toxicológicamente inocuas.

45 Para el cumplimiento de los requisitos, que se han agudizado manifiestamente en los últimos años, y que son planteados a las industrias automovilística y mobiliaria y a sus proveedores de materiales espumados en lo que respecta a las especificaciones acerca de emisiones y toxicidad, ya se desarrollaron ciertos sistemas de catalizadores, que contienen unos ligandos menos tóxicos, incorporables por polimerización. Tales sistemas se describen, por ejemplo, en el documento de patente europea EP 1013704. La desventaja de estos sistemas reside en sus altas cantidades empleadas y en los costes vinculados con ellas, debido al bajo contenido de estaño y al fuerte apantallamiento del estaño activo por medio de los ligandos. Estos sistemas constituían hasta la fecha una de las pocas alternativas para el sistema de catalizador de octoato de estaño ampliamente propagado (sal de estaño (II) del ácido 2-etil-hexanoico) o respectivamente para los compuestos orgánicos de estaño, tales como el dilaurato de dibutil-estaño. Los sistemas mencionados en último lugar se han de considerar críticamente en lo que respecta a la toxicidad de las sustancias que se han de emitir. El ácido 2-etil-hexanoico, que es liberado por ejemplo durante y después de la espumación, da motivos para preocuparse debido a unos posibles efectos dañinos para los fetos (dañinos para el desarrollo) en el caso de seres humanos (R 63).

60 Otra alternativa adicional a los habituales catalizadores de estaño la constituyen los catalizadores de bismuto. Como catalizadores de bismuto para composiciones de poliuretanos se conocen, por ejemplo, carboxilatos de bismuto, p.ej. octoato de bismuto (la sal de bismuto del ácido 2-etil-hexanoico), tal como se menciona en el documento de solicitud de patente internacional WO 98/36007. No obstante, la actividad catalítica de los compuestos de bismuto en lo que respecta a la reacción entre el isocianato y el agua es manifiestamente más pequeña que la de los

catalizadores de estaño, y la emisión de ácido 2-etil-hexanoico constituye también un problema en el caso de este sistema de catalizador.

Otra desventaja adicional de los mencionados sistemas de catalizadores se sitúa en su muy estrecho margen de elaboración. Se observó que en el caso de unos correspondientes sistemas de catalizadores, un sistema de catalizador variado insignificamente a unas más altas cantidades empleadas da lugar a unas espumas de celdillas muy cerradas o respectivamente a una fuerte contracción.

Una misión del presente invento fue por lo tanto la puesta a disposición de un sistema de catalizador, que no tenga una o varias de las desventajas precedentemente mencionadas.

Sorprendentemente, se encontró por fin que unos sistemas de catalizadores de acuerdo con la reivindicación 1 resuelven el problema planteado por esta misión.

Por lo tanto, un objeto del presente invento lo constituyen unos sistemas de catalizadores, que se adecuan para la catálisis de la producción de sistemas de poliuretanos, que están caracterizados porque el sistema de catalizador es una sal de estaño de un ácido carboxílico, con cuyo átomo de carbono del carbonilo está unido un radical hidrocarbilo, que se escoge de tal manera, que el ácido carboxílico tenga de 8 a 13 átomos de carbono, con la condición de que el ácido carboxílico no ha de contener exclusivamente una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2 (es decir que el ácido carboxílico, junto a la ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2, debe de tener todavía por lo menos una ramificación adicional en la cadena de alquilo en una posición arbitraria, tal como p.ej. unas ramificaciones con metilo, o debe de ser lineal), y con la condición de que como otros catalizadores e han de emplear sólo los que no contienen ningún compuesto de estaño, en particular no contienen nada de dilaurato de dibutil-estaño. Asimismo, es un objeto del presente invento la utilización de tales sistemas de catalizadores en el caso de la producción de sistemas de poliuretanos, así como unos correspondientes sistemas de poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, y su utilización.

El sistema de catalizador conforme al invento tiene la ventaja de que se adecua para la producción tanto de espumas flexibles constituidas sobre la base de éter- y éster-poliol como también de espumas duras, así como de unas espumas, cuyas propiedades se sitúan entre estas clasificaciones, tales como unas espumas semiduras.

Mediante la utilización del sistema de catalizador conforme al invento, se pueden producir unos sistemas de poliuretanos mediando utilización de eductos toxicológicamente inocuos, que ni siquiera en condiciones térmicas extremadas no emitan ningún producto de disociación que sea toxicológicamente peligroso. Los sistemas de catalizadores conformes al invento tienen además la ventaja de que en el caso de la producción de la espuma de PU está a disposición un margen más amplio de elaboración. Estas ventajas se pueden conseguir sin que sean modificadas o respectivamente sin que se empeoren significativamente las demás propiedades físicas, tales como p.ej. la densidad, la dureza, la elasticidad de choque de rebote o también la dureza de recalcado. La dureza de recalcado se puede mejorar incluso mediante la utilización del sistema de catalizador conforme al invento.

El sistema de catalizador conforme al invento, que se adecua para la catálisis de la producción de espumas de poliuretanos, se distingue porque contiene una sal de estaño de un ácido carboxílico, con cuyo átomo de carbono del carbonilo está unido un radical hidrocarbilo, que se escoge de tal manera que el ácido carboxílico tenga de 8 a 13 átomos de carbono, con la condición de que el ácido carboxílico no ha de contener exclusivamente una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2, y con la condición de que como otros catalizadores adicionales sólo se han de emplear los que no contienen compuestos de estaño, en particular no contienen nada de dilaurato de dibutil-estaño. De manera preferida, el radical hidrocarbilo se escoge de tal manera que el ácido tenga por lo menos un átomo de carbono, de manera preferida de 6 a 17, de manera más preferida de 8 a 13 átomos de carbono. El radical hidrocarbilo puede ser saturado o insaturado, de manera preferida saturado. De manera preferida, están contenidos los ácidos que no tienen ninguna ramificación o que tienen por lo menos una ramificación con grupos metilo o un radical cicloalquilo. Por el concepto de ramificaciones con grupos metilo se entiende en este contexto el hecho de que se trata de un ácido alquil-carboxílico, cuyo radical alquilo está ramificado y tiene uno o varios grupos metilo. Sistemas de catalizadores preferidos son los que no contienen ácidos carboxílicos ni sales de éstos, que tienen una única ramificación con etilo o n-propilo, tal como p.ej. el ácido etil-hexanoico. De manera preferida, el sistema de catalizador contiene como sales de estaño exclusivamente las que son sales de unos ácidos carboxílicos, que no están ramificados o que tienen exclusivamente unas ramificaciones con metilo.

Unos sistemas de catalizadores preferidos conforme al invento, que contienen por lo menos una sal de estaño de un ácido carboxílico que tiene grupos metilo, contienen una o varias sales metálicas escogidas entre las sales del ácido n-octanoico, del ácido n-nonanoico o del ácido 3,5,5-trimetil-hexanoico (= ácido isononanoico).

El sistema de catalizador puede contener exclusivamente las sales de estaño o puede contener las sales de estaño en combinación con un disolvente, tal como p.ej. agua, o con uno o varios disolventes orgánicos. De manera preferida, la sal de estaño se emplea individualmente (sin disolver). Si la sal de estaño se emplea en estado disuelto o respectivamente en combinación con un disolvente, entonces el sistema de catalizador contiene de manera preferida un disolvente aprótico orgánico. Si el sistema de catalizador contiene un disolvente orgánico, entonces éste

se escoge de manera preferida entre polioles, ésteres, poliésteres, olefinas, ftalatos, poliéteres rematados en los extremo o aceites minerales. Si la sal de estaño es disuelta o empleada en combinación con un disolvente, entonces la relación másica de la sal metálica al disolvente es de manera preferida de 100 por 1 hasta 1 por 2, de manera preferida de 50 por 1 hasta 1 por 1, y de manera especialmente preferida de 25 por 1 hasta 2 por 1.

Junto a la/sal(es) de estaño y al uno o varios disolvente(s), el sistema de catalizador puede contener otros componentes, tales como p.ej. una o varias aminas terciarias, uno o varios agentes estabilizadores del tipo de siliconas y eventualmente uno o varios agentes emulsionantes. De manera preferida, él se presenta, sin embargo, por separado o disuelto.

El sistema de catalizador conforme al invento se puede emplear en particular para la producción de revestimientos de poliuretanos, adhesivos de poliuretanos, agentes estanqueizadores de poliuretanos, elastómeros de poliuretanos o espumas / materiales espumados de poliuretanos, de manera preferida para la producción de espumas de poliuretanos. El sistema de catalizador conforme al invento se añade dosificadamente en este caso a la mezcla de reacción preferiblemente antes de o durante la reacción, de manera preferida con ayuda de una cabeza de mezcladura.

Tal como se ha descrito, el sistema de catalizador puede contener otros componentes, tales como p.ej. agua, una amina terciaria, un estabilizador del tipo de silicona y eventualmente un agente emulsionante. Una tal solución del catalizador es designada frecuentemente como solución de activación. De manera preferida, el sistema de catalizador se añade sin embargo por separado.

En el procedimiento conforme al invento se prefiere la adición dosificada directa de un sistema de catalizador, que contiene exclusivamente la o respectivamente las sal(es) de estaño. Si esto no es posible, puesto que la sal de estaño tiene una viscosidad demasiado alta o es un material sólido, las sales de estaño se añaden dosificadamente de manera directa en forma de una solución. El isononanoato de estaño y el n-octoato de estaño (= sal del ácido n-octanoico) tienen en este caso la ventaja de que unas fluctuaciones de las concentraciones no como resultado una perturbación de la espuma. Por el contrario, la adición dosificada directa del octoato de estaño viscoso (= sal del ácido 2-etil-hexanoico) a los componentes del sistema de poliuretanos, en particular a los componentes de espumación, debido a las solamente pequeñas cantidades requeridas y al fuerte influjo de este catalizador sobre la reacción del gel, puede dar lugar a problemas. Puesto que muchos agentes espumantes sólo disponen de una adición dosificada directa, es muy ventajoso un producto que está sometido a unas fluctuaciones más pequeñas.

Alternativamente a la espumación directa, el sistema de catalizador puede ser añadido dosificadamente también en una forma diluida. En este caso, se han de preferir unas soluciones anhidras, puesto que algunas sales de metales de transición son estables frente a la hidrólisis sólo de una manera condicionada.

Los sistemas de catalizadores conformes al invento se emplean como catalizadores en las formulaciones usuales destinadas a la producción de sistemas de poliuretanos, en particular de espumas / materiales espumados de poliuretanos, que se componen de uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianatos, de uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos frente a isocianatos, eventualmente de otros catalizadores para las reacciones entre un isocianato y un poliol y/o entre un isocianato y agua y/o para la trimerización de isocianatos, de agua, opcionalmente de agentes de expansión físicos, opcionalmente de agentes ignífugantes y eventualmente de otros aditivos.

Unos isocianatos adecuados en el sentido de este invento son de manera preferida todos los isocianatos orgánicos plurifuncionales, tales como, por ejemplo, 4,4'-difenil-metano-diisocianato (MDI), tolueno-diisocianato (TDI), hexametileno-diisocianato (HMDI) e isoforona-diisocianato (IPDI). Es adecuada especialmente la mezcla conocida como "MDI polimérico" (en inglés "crude MDI") a base de MDI y de compuestos análogos de más alto grado de condensación, que tienen una funcionalidad media de 2 a 4, así como los diferentes isómeros del TDI en una forma pura o como una mezcla de isómeros.

Unos polioles adecuados en el sentido de este invento son de manera preferida todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, así como sus formulaciones. Unos polioles preferidos son todos los poliéter-polioles y poliéster-polioles utilizados usualmente para la producción de sistemas de poliuretanos, en particular de materiales espumados de poliuretanos. Los poliéter-polioles se obtienen por reacción de alcoholes o aminas plurivalentes con óxidos de alquileo. Los poliéster-polioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos plurivalentes (que pueden ser o bien alifáticos, por ejemplo el ácido adípico, o aromáticos, por ejemplo el ácido ftálico o el ácido tereftálico) con alcoholes plurivalentes (en la mayoría de los casos glicoles). Además de esto, también se pueden emplear unos poliéteres basados en aceites naturales (en inglés "natural oil based polyols", NOPs). Estos polioles se obtienen a partir de aceites naturales tales como p.ej. aceite de soja o de palma, y se pueden utilizar sin modificar o modificados.

Una relación adecuada de un isocianato y de un poliol, expresada como índice de la formulación, se sitúa en el intervalo de 10 a 1.000, de manera preferida de 40 a 350. Este índice describe la relación del isocianato realmente

empleado al isocianato calculado (para una reacción estequiométrica con un polioli). Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1 por 1.

Otros catalizadores adecuados en el sentido de este invento son unas sustancias que catalizan la reacción de geles (entre el isocianato y el polioli), la reacción de expansión (entre el isocianato y el agua) o la reacción de di- o respectivamente trimerización del isocianato. Unos ejemplos típicos son unas aminas, tales como p.ej. trietil-amina, dimetil-ciclohexil-amina, tetrametil-etilen-diamina, tetrametil-hexano-diamina, pentametil-dietilen-triamina, pentametil-dipropilen-triamina, trietilen-diamina, dimetil-piperazina, 1,2-dimetil-imidazol, N-etil-morfolina, tris(dimetilaminopropil)-hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, y sales de potasio tales como acetato de potasio. Como otros catalizadores se emplean los que no contienen ningún compuesto de estaño, en particular nada de dilaurato de dibutil-estaño.

Las cantidades empleadas adecuadas se orientan al tipo del catalizador y se sitúan usualmente en el intervalo de 0,01 hasta 5 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso del polioli) o respectivamente de 0,1 hasta 10 pphp para sales de potasio.

Los contenidos adecuados de agua en el sentido de este invento dependen de si, adicionalmente al agua, se emplean o no además todavía unos agentes de expansión físicos. En el caso de espumas meramente expandidas por agua, los valores se sitúan típicamente en 1 hasta 20 pphp, si se emplean adicionalmente otros agentes de expansión, entonces la cantidad empleada disminuye a usualmente 0 ó 0,1 hasta 5 pphp.

Para conseguir unos altos pesos aparentes de las espuma no se emplean ni agua ni otros agentes de expansión.

Unos agentes de expansión físicos adecuados en el sentido de este invento son unos gases, por ejemplo CO₂ licuado, y unos líquidos fácilmente volátiles, por ejemplo hidrocarburos con 4 ó 5 átomos de carbono, de manera preferida ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, de manera preferida HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluoroclorados, de manera preferida HCFC 141b, compuestos oxigenados tales como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, de manera preferida diclorometano y 1,2-dicloro-etano. Por lo demás, se adecuan cetonas (p.ej. acetona) o aldehídos (p.ej. metilal) como agentes de expansión.

Junto al agua y eventualmente los agentes de expansión físicos, se pueden emplear también otros agentes de expansión químicos, que reaccionan con isocianatos mediando desprendimiento de gases, tales como por ejemplo ácido fórmico o carbonatos.

Unos agentes ignifugantes adecuados en el sentido de este invento son de manera preferida unos compuestos orgánicos de fósforo preferiblemente líquidos, tales como p.ej. el fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, p.ej. el fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) y el fosfato de tris(2-cloro-etilo) (TCEP) y fosfonatos orgánicos, p.ej. el metanofosfonato de dimetilo (DMMP), el propanofosfonato de dimetilo (DMPP), o materiales sólidos tales como un polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Por lo demás, como agentes ignifugantes se adecuan ciertos compuestos halogenados, por ejemplo, polioles halogenados, así como ciertos materiales sólidos tales como grafito hinchado y melamina.

La elaboración de las formulaciones para formar materiales espumados se puede efectuar según todos los procedimientos habituales para un experto en la especialidad, por ejemplo según el procedimiento de mezclado a mano o de manera preferida con ayuda de unas máquinas de espumación a alta presión. En este caso, pueden pasar a emplearse procedimientos discontinuos, por ejemplo para la producción de espumas moldeadas, armarios frigoríficos y paneles (entrepañes), o procedimientos continuos, por ejemplo en el caso de planchas aislantes, elementos de cuerpos compuestos metálicos, bloques o en el caso de procedimientos de atomización.

Mediante el procedimiento conforme al invento se pueden obtener unos sistemas de poliuretanos, en particular unas espumas de poliuretanos, que se distinguen porque contienen por lo menos unas sales de estaño de uno o varios ácidos carboxílicos, con cuyo átomo de carbono del carboxilo está unido un radical hidrocarbilo, con la condición de que el ácido carboxílico no ha de contener exclusivamente una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2, en particular los ácidos carboxílicos / las sales de ácidos carboxílicos arriba descritos/as. Preferiblemente, los sistemas de poliuretanos conformes al invento, de manera preferida las espumas de poliuretanos, contienen exclusivamente unas sales de ácidos carboxílicos, tales que están exclusivamente sin ramificar o que tienen ramificaciones con grupos metilo.

Unos sistemas de poliuretanos preferidos conformes al invento, en particular unas espumas de poliuretanos, se distinguen porque la proporción másica de ácidos carboxílicos, o respectivamente de carboxilatos, con cuyo átomo de carbono del carbonilo está unido un radical hidrocarbilo, con la condición de que el ácido carboxílico no ha de contener una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2, es de 0,001 a 5 % en masa, referida al peso de la espuma total, de manera preferida de 0,01 a 1,5 % en masa.

Los sistemas de poliuretanos conformes al invento pueden ser p.ej. revestimientos de poliuretanos, adhesivos de poliuretanos, agentes estanqueizadores de poliuretanos, elastómeros de poliuretanos o espumas de poliuretanos, en particular una espuma blanda de poliuretano, una espuma dura de poliuretano, una espuma viscoelástica, una

espuma de HR (alta resiliencia), una espuma semidura de poliuretano, una espuma de poliuretano termodeformable o una espuma integral. La denominación poliuretano se debe de entender en este caso como un concepto general para un polímero preparado a base de di- o respectivamente poliisocianatos y polioles u otras especies químicas reactivas frente a isocianatos, tales como p.ej. aminas, no debiendo el enlace de uretano ser el tipo de enlace exclusivo o predominante. También se incluyen expresamente los poliisocianuratos y las poliureas.

Los sistemas de poliuretanos conformes al invento, en particular las espumas de poliuretanos, se pueden utilizar p.ej. como un aislamiento para armarios frigoríficos, una plancha aislante, un elemento emparedado, un aislamiento para tubos, una espuma para atomizar, una espuma de bote de 1 y 1,5 componentes, un material de imitación a la madera, una espuma para modelar, una espuma para empaquetar o envasar, colchones, almohadillados y rellenos de muebles, almohadillados y rellenos para asientos de vehículos automóviles, apoyos para la cabeza, un tablero de instrumentos, un revestimiento interno para vehículos automóviles, un techo de vehículo automóvil, un material absorbente del ruido, un volante de dirección, suelas de zapatos, una espuma para el lado dorsal de alfombras, una espuma para filtros, una espuma densa de estanqueidad, medios o agentes de estanqueidad y pegamentos.

El presente invento se ilustra más detalladamente con ayuda de la Figura 1, sin que el objeto de la solicitud de patente deba de estar restringido a ella.

La Fig. 1 muestra un gráfico con los resultados del Ejemplo 36, en el que en el eje de las X se indica la cantidad de sustancia de estaño en el respectivo sistema de catalizador en mmol y en el eje de las Y se indica la porosidad en mm de columna de líquido (F) de las espumas obtenidas.

En los Ejemplos expuestos seguidamente, se describe el presente invento a modo de ejemplo, sin que el invento, cuya amplitud de uso se establece a partir de toda la descripción y de las reivindicaciones, deba de estar restringido a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos 1 hasta 35: Producción de espumas de poliuretanos

Para la producción de espumas de poliuretanos se utilizó la siguiente receta: 100 partes en peso de un poli(éter-ol) (índice de hidroxilo = 47 mg de KOH/g, 11-12 % de OE (OE = óxido de etileno)), 4 partes en peso de agua, 1 parte en peso de TEGOSTAB® BF 2370 (agente estabilizador del tipo de silicona de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH), 0,1 partes en peso de una amina terciaria, 50,6 partes en peso de tolueno-diisocianato T 80 (índice 110), así como una cantidad variable de KOSMOS® 29 (octoato de estaño, de Evonik Goldschmidt GmbH) o respectivamente de los carboxilatos de estaño que se han de investigar. Como compuestos no conformes al invento se escogieron para la comparación el ácido 2-etil-hexanoico, el ácido 2-etil-butírico y el ácido 2-propil-heptanoico, unas moléculas lo más emparentadas estructuralmente que es posible con el isononanoato de estaño (= sal de estaño del ácido 3,5,5-trimetil-hexanoico).

Para realizar la espumación se emplearon 400 g de un polioliol, los otros componentes de la formulación se convirtieron por cálculo correspondientemente. En la Tabla 1 se recopilan los componentes variables de las recetas de las espumas de los Ejemplos 1 hasta 35.

Para la espumación se mezclaron bien el polioliol, agua, una amina, un catalizador de estaño y un agente estabilizador de silicona mediando agitación. Después de haber añadido el isocianato, se agitó con un dispositivo agitador durante 7 segundos a 3.000 rpm (revoluciones por minuto). La mezcla obtenida se vertió en una caja de madera revestida con papel (superficie de base 27 cm x 27 cm). Resultó un material espumado, que se sometió a los ensayos técnicos de usos que se describen a continuación.

Tabla 1: Componentes variables de las recetas de las espumas de los Ejemplos 1 hasta 35.

Ejemplo n°	conforme al invento	Sal ^[1]	Catalizador (partes en peso)
1	No	a)	0,15
2	No	a)	0,20
3	No	a)	0,25
4	No	a)	0,30
5	No	a)	0,35
6	no	b)	0,17
7	no	b)	0,23
8	no	b)	0,285
9	no	b)	0,34
10	no	b)	0,40
11	si	c)	0,16
12	si	c)	0,215
13	si	c)	0,27
14	si	c)	0,33
15	si	c)	0,38
16	si	d)	0,30
17	si	d)	0,40
18	si	d)	0,50
19	si	d)	0,60
20	si	d)	0,70
21	si	e)	0,137
22	si	e)	0,18
23	si	e)	0,228
24	si	e)	0,274
25	si	e)	0,32
26	si	f)	0,128
27	si	f)	0,17
28	si	f)	0,213
29	si	f)	0,256
30	Si	f)	0,299
31	Si	g)	0,16
32	Si	g)	0,21
33	Si	g)	0,267
34	Si	g)	0,32
35	Si	g)	0,374

- [1] a) = sal de estaño (II) del ácido 2-etil-hexanoico
b) = sal de estaño (II) del ácido 2-propil-heptanoico
c) = sal de estaño (II) del ácido isononanoico
d) = sal de estaño (II) del ácido n-octanoico (mezclada al 50 % en peso en DPG)
e) = sal de estaño (II) del ácido ciclohexanocarboxílico
f) = sal de estaño (II) del ácido 3,3-dimetil-butanoico
g) = sal de estaño (II) del ácido n-nonanoico

Propiedades físicas de las espumas

Las espumas producidas se evaluaron con ayuda de las siguientes propiedades físicas:

- a) Retracción del material espumado después del final de la fase de subida por expansión (= desplome):
El desplome, o respectivamente la subida por expansión posterior resulta de la diferencia de la altura de la espuma después de una eliminación directa por soplado y después de 3 min después de la eliminación por soplado de la espuma. La altura de la espuma se mide en este caso mediante una aguja fijada a una cinta métrica sobre el punto máximo en la mitad de la cima de la espuma.
- b) Altura de la espuma:
La altura final de la espuma se determina restando o respectivamente sumando el desplome o respectivamente la subida por expansión posterior de o respectivamente con respecto de la altura de la espuma después de la eliminación por soplado.
- c) Peso aparente (RG):
La determinación se efectuó tal como se describe en la norma ASTM D 3574 - 08 bajo el Ensayo A mediante medición de la densidad del núcleo.
- d) Permeabilidad al aire / porosidad
- e) Dureza de recalcado CLD, 40 %
- f) Residuo de deformación bajo presión en el caso de una compresión de un 90 % durante 22 h a 70 °C
- g) Elasticidad de choque de rebote (en inglés "Ball rebound test")

Los ensayos e) hasta g) se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 1564-71.

El ensayo d) se llevó a cabo como sigue:

5 Método.

La permeabilidad al aire / la porosidad de la espuma se determinaron mediante una medición de la presión dinámica en el material espumado. La presión dinámica medida se indicó en mm de una columna de alcohol, caracterizando entonces los valores más bajos de la presión dinámica a la espuma más abierta. Los valores se midieron en el intervalo de 0 a 300 mm.

10

Equipo:

El equipo de medición se alimentó mediante la conducción interna de nitrógeno del propio equipo, por lo tanto está conectado con ésta y se compone de las siguientes piezas unidas unas con otras:

- 15 Una válvula reductora de la presión con un manómetro,
un tornillo regulador del caudal de paso,
una botella de lavado,
un aparato de medición del caudal de paso,
una pieza en T,
20 una boquilla de apoyo,
un tubo de vidrio con escala, relleno con un alcohol

La botella de lavado sólo es obligatoria cuando el equipo es alimentado no desde la conducción interna, sino directamente con un gas técnico de botella.

25

El equipo de medición del caudal de paso se debe de calibrar antes de la primera puesta en funcionamiento de acuerdo con los datos del fabricante mediante utilización de las curvas de calibrado suministradas conjuntamente, y debe de ser provisto de una marcación a 8 l/min = 480 l/h.

- 30 La boquilla de apoyo es especificada por una longitud de aristas de 100 x 100 mm, un peso comprendido entre 800 y 1.000, una anchura interior libre de la abertura de salida de 5 mm, y una anchura interior libre del anillo inferior de apoyo de 30 mm.

El líquido a medir (alcohol técnico (etanol)) se puede colorear para aumentar el contraste óptico.

35

Proceso de medición:

La presión previa de nitrógeno se ajustó a 1 bar mediante una válvula reductora de la presión. La cantidad de flujo (= el caudal) de paso se reguló mediante un tornillo regulador del caudal de paso correspondientemente a 480 l/h. La cantidad de líquido en el tubo de vidrio con escala se llevó mediante un alcohol a un nivel tal que no se constituye ninguna diferencia de presión y que es legible. Para la medición del cuerpo de probeta propiamente dicho se llevaron a cabo cinco mediciones individuales, cuatro junto a las cuatro esquinas y una en el centro del cuerpo de probeta. Para esto, junto a las esquinas se coloca la boquilla de apoyo de manera congruente con las aristas, y se estima el centro cuerpo de probeta. Se leerá cuando se haya ajustado una presión dinámica constante.

45 Evaluación:

El límite superior de medición del método se sitúa en 300 mm de columna de líquido (FS). Para realizar la protocolización se debe de diferenciar entre tres casos diferentes:

1. Los cinco valores en su totalidad se sitúan por debajo de 300 mm de FS. En este caso se forma y protocoliza la media aritmética.
 - 50 2. Los cinco valores en su totalidad son mayores o iguales que 300 mm de FS. En este caso, se debe de protocolizar el valor > 300 o respectivamente 300 .
 3. De los cinco valores medidos los a) son unos valores determinables explícitamente, los b) son unos valores mayores o iguales que 300: se forma la media aritmética a partir de cinco valores, empleándose para los valores de medición b) en cada caso el de 300. La cantidad de los valores mayores o iguales que 300 se protocoliza asimismo separada con un trazo inclinado con respecto del valor medio.
- 55 Ejemplo:
Cuatro valores medidos que corresponden a 180, 210, 118 y 200 mm de FS;
un valor medido > 300 mm de FS proporciona (180 + 210 + 118 + 200 + 300) /
5. Anotación en el protocolo: 202/1.

60

Los resultados se han recopilado en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de la determinación de las propiedades físicas

Ejemplo n°	Tiempo de subida [s]	Desplome [cm]	Altura [cm]	RG [kg/m ³]	Porosidad [mm]	CLD 40 % [kPa]	Deformación por compresión	Choque de rebote [cm]
1	112	- 0,2	31,8	24,6	9	4,5	6	39
2	99	- 0,2	33,4	23,9	33	5,2	9	42
3	92	+ 0,5	34,1	23,2	201	5,9	34	44
4	84	+ 1,2	35,3	25,8	300	7,1	72	42
5	80	+ 1,7	36,2	contracción	-	-	-	-
6	119	+ 0,1	30,1	24,9	10	4,0	5	41
7	104	- 0,2	30,9	25,0	17	4,5	8	41
8	95	- 0,1	32,0	24,3	56	4,9	12	44
9	90	+ 0,4	32,7	23,0	300	5,3	74	41
10	86	+ 0,8	-	contracción	-	-	-	-
11	131	+ 0,2	30,4	24,7	6	3,6	5	43
12	111	± 0,0	30,6	24,7	7	4,0	5	42
13	100	- 0,1	31,2	24,7	10	4,4	6	41
14	90	± 0,0	32,1	24,3	43	4,9	9	40
15	85	+ 0,3	32,8	23,6	126	5,2	70	36
16	126	+ 1,1	30,3	24,1	8	3,5	5	46
17	107	- 0,1	31,1	24,5	10	3,8	4	44
18	95	- 0,1	31,6	24,6	13	4,2	4	42
19	87	- 0,1	32,4	24,3	22	4,7	6	37
20	80	+ 0,1	32,7	24,0	104	5,0	7	40
21	120	+ 0,1	30,6	24,6	8	3,6	4	43
22	104	- 0,1	31,1	24,6	10	4,0	5	42
23	92	- 0,2	31,8	24,6	11	4,6	6	42
24	85	± 0,0	32,6	24,0	78	5,1	9	42
25	82	+ 0,6	33,5	22,8	300	5,6	81	46
26	111	± 0,0	30,8	24,7	8	3,9	4	43
27	95	- 0,2	31,8	24,7	11	4,3	5	42
28	86	- 0,2	32,7	24,2	44	4,8	7	32
29	79	+ 0,2	33,6	23,3	145	5,2	61	41
30	80	+ 0,6	-	contracción	-	-	-	-
31	131	+ 0,2	31,0	26,1	8	2,9	6	43
32	115	+ 1,3	31,2	23,4	16	2,8	6	41
33	100	- 0,1	31,4	24,3	16	3,2	6	41
34	88	- 0,2	31,8	24,4	22	3,4	8	41
35	77	+ 0,1	32,4	23,9	87	3,8	25	37

Como se puede reconocer a partir de los pequeños desplomes, al efectuar la adición de las sales metálicas conformes al invento a los ácidos (metil)-alquilcarboxílicos se pueden producir unas espumas de poliuretanos estables. Las partes en peso de los respectivos catalizadores se calcularon de tal manera que el contenido de estaño fuese equimolar en el caso de los sistemas que se habían de comparar. La calidad de celdillas abiertas de las espumas, al efectuarse el aumento de la cantidad empleada de p.ej. isononanoato de estaño, disminuye sólo con una presión dinámica de desde 6 hasta 126 mm de columna de etanol, en el caso del ácido n-octanoico ella disminuye sólo desde 8 hasta 104 mm. En comparación con esto, unas cantidades esencialmente menores de octoato de estaño (2-etil-hexanoato de estaño) o de propil-heptanoato de estaño dan lugar ya a unas espumas de celdillas muy cerradas, hasta llegarse a una fuerte contracción (Ejemplos 3 hasta 5 y 8 hasta 10; mm > 300).

Determinación de las emisiones

La emisión de ácido se determina apoyándose en la prescripción de ensayo de Mercedes Benz PB VWT 709.

En lo sucesivo, se describe la realización de la termodesorción con un subsiguiente acoplamiento de cromatografía de gases / espectrometría de masas (GC/MS, acrónimo del inglés "gas chromatography - mass spectra").

a) Técnica de medición:

La termodesorción se lleva a cabo con un termodesorbedor "TDS2" con dispositivo cambiador de muestras de la entidad Gerstel, Mülheim (Alemania), en unión con un sistema de GC/MSD Hewlett Packard HP6890/HP5973.

b) Condiciones de medición:

Termodesorción	Gerstel TDS 2
Temperatura de desorción	90 °C
Duración de la desorción	30 min
Caudal	60 ml/min
Transferline (conducción de transferencia)	280 °C
Crioenfoco	HP 6890 PTV
Liner (forro)	Tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizado
Temperatura	-150°C

GC	GC capilar HP 6890
inyector	PTV Split 1:50
Programa de temperaturas	-150 °C; 3 min; ↑ 720 °C/min; 280°C
Columna	60 m * 0,25 mm Optima 5 MS dF 0,5 µm
Caudal	caudal constante 1 ml/min
Programa de temperaturas	50 °C; 5 min; ↑ 3 °C/min; 92 °C; ↑ 5 °C/min; 160 °C; ↑ 10 °C/min; 280 °C; 20 min
Detector	HP MSD 5973
Modo	Scan 29-350 amu 2.3 scans/sec (exploraciones por segundo)
Evaluación	Evaluación del cromatograma de corriente iónica total cálculo del pico de ácido 2-etil-hexanoico como equivalente de tolueno

- 5 c) Calibración
Para realizar la calibración, 1 µl de una mezcla de tolueno y hexadecano en pentano (en cada caso 0,6 mg/ml) se vierte en un tubito de adsorción limpiado, y llenado con Tenax TA (mesh = malla 35/60) y se mide (desorción 5 min; 280 °C).
- 10 d) Preparación previa de la muestra
10 mg de un material espumado se introducen en tres muestras parciales dentro de un tubito de termodesorción. En este caso se presta atención a que la espuma no sea comprimida.
- 15 e) Evaluación
Para realizar la cuantificación de la emisión de ácido, se determina el pico, que es reconocido mediante un espectro de masas p.ej. como el ácido 2-etil-hexanoico, a través de su superficie de pico con el factor de respuesta del tolueno a partir de la calibración como equivalentes de tolueno en ppm.

En la Tabla 3 se recopilan los resultados de las emisiones de ácidos de unos Ejemplos escogidos.

Tabla 3: Resultados de las determinaciones de emisiones

Nº	conforme al invento	Ácido	Catalizador de estaño [partes]	Emisión total [µg/g]	Emisión de ácido [µg/g]	Proporción de la emisión total [%]
2	no	2-etil-hexanoico	0,2	830	613	74
12	si	isononanoico	0,215	770	512	66
7	no	2-propil-heptanoico	0,23	1.190	805	68
17 ^[2]	si	n-octanoico	0,2	500	202	40
32	si	n-nonanoico	0,215	380	119	31

^[2] sin mezcladura en DPG

- 25 A partir de los resultados se deduce inequívocamente que la emisión disminuye manifiestamente mediante el empleo de unos ácidos, que no tienen ninguna ramificación con 2-etilo o 2-propilo, tales como p.ej. el ácido isononanoico, el ácido n-octanoico o el ácido n-nonanoico.

Ejemplo 36: Determinación de la influencia del contenido de catalizador (contenido de estaño) sobre la porosidad de las espumas

Se produjeron unas espumas tal como se ha indicado en los Ejemplos 1 hasta 35, haciéndose variar la concentración del sistema de catalizador. Las espumas se produjeron mediante utilización de sales de estaño de los ácidos 2-etil-hexanoico, 3,3-dimetil-butírico, 2-propil-heptanoico, ciclohexanocarboxílico y n-octanoico. Las espumas obtenidas fueron investigadas en cuanto a su porosidad. Los resultados de estas investigaciones se representan en la Fig. 1.

- 5 Se puede reconocer con facilidad que, en el caso de la utilización de unos sistemas de catalizadores, que están constituidos sobre la base de una sal del ácido ciclohexanocarboxílico, pero en particular de una sal del ácido n-octanoico y de una sal del ácido isononanoico, se puede observar una disminución de la porosidad tan sólo en el caso de unas concentraciones manifiestamente más altas. Los correspondientes sistemas de catalizadores permiten por consiguiente un margen de elaboración manifiestamente más alto. En particular, en el caso de la utilización de ácidos carboxílicos ramificados con etilo y n-propilo, un sistema de catalizador variado ligeramente en el sentido de unas cantidades empleadas más altas da lugar ya a unas espumas muy cerradas o respectivamente a una fuerte contracción.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de catalizador, que se adecua para la catálisis de la producción de sistemas de poliuretanos, caracterizado porque el sistema de catalizador es una sal de estaño de un ácido carboxílico, con cuyo átomo de carbono del carbonilo está unido un radical hidrocarbilo, que se escoge de tal manera, que el ácido carboxílico tenga de 8 a 13 átomos de carbono, con la condición de que el ácido carboxílico no ha de contener exclusivamente una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2, y de que en el caso de la sal de estaño no se ha de tratar de un compuesto orgánico de estaño, y con la condición de que como otros catalizadores adicionales sólo se han de emplear los que no contienen compuestos de estaño, en particular no contienen dilaurato de dibutil-estaño.
2. Sistema de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las sales de estaño en el sistema de catalizador son exclusivamente las de unos ácidos carboxílicos, cuyos grupos carboxi están unidos con un radical alquilo sin ramificar o con un radical alquilo que tiene exclusivamente ramificaciones con grupos metilo.
3. Sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las sales de estaño se escogen entre una o varias sales del ácido 3,5,5-trimetil-hexanoico o del ácido n-octanoico.
4. Sistema de catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque contiene uno o varios disolventes orgánicos.
5. Sistema de catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque el ácido carboxílico no tiene una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2.
6. Utilización de sistemas de catalizadores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5 en el caso de la producción de unos revestimientos de poliuretanos, adhesivos de poliuretanos, agentes estanqueizadores de poliuretanos, elastómeros de poliuretanos o espumas / materiales espumados de poliuretanos.
7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque el sistema de catalizador se añade a la mezcla de reacción antes de o durante la reacción.
8. Sistema de poliuretano, caracterizado porque contiene una o varias sales de estaño de unos ácidos carboxílicos, con cuyo átomo de carbono del carbonilo está unido un radical hidrocarbilo, escogiéndose el radical hidrocarbilo de tal manera que el ácido carboxílico tenga de 6 a 13 átomos de carbono, con la condición de que el ácido carboxílico no ha de contener una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2.
9. Sistema de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque contiene exclusivamente unas sales de estaño de unos ácidos carboxílicos, que no están ramificados o que tienen exclusivamente ramificaciones con grupos metilo.
10. Sistema de poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque la proporción másica de las sales de estaño de ácidos carboxílicos, con cuyo átomo de carbono del carbonilo está unido un radical hidrocarbilo, con la condición de que el ácido carboxílico no ha de contener una única ramificación con etilo o n-propilo en la posición 2, es de 0,001 a 2 % en masa.
11. Sistema de poliuretano de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 8 hasta 10, caracterizado porque el sistema de poliuretanos es un revestimiento de poliuretano, un adhesivo de poliuretano, un agente estanqueizador de poliuretano, un elastómero de poliuretano, una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma de HR (alta resiliencia), una espuma semidura de poliuretano, una espuma termodeformable de poliuretano o una espuma integral.
12. Utilización de sistemas de poliuretanos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 8 hasta 11 como un aislamiento para armarios frigoríficos, una plancha aislante, un elemento emparedado, un aislamiento para tubos, una espuma para atomizar, una espuma de bote de 1 y 1,5 componentes, un material de imitación a la madera, una espuma para modelar, una espuma para empaquetar o envasar, colchones, almohadillados y rellenos para muebles, almohadillados y rellenos para asientos de vehículos automóviles, apoyos para la cabeza, un tablero de instrumentos, un revestimiento interno para vehículos automóviles, un techo de vehículo automóvil, un material absorbente del ruido, un volante de dirección, suelas de zapatos, una espuma para el lado dorsal de alfombras, una espuma para filtros, una espuma densa de estanqueidad, medios o agentes de estanqueidad y pegamentos, o para la producción de los correspondientes productos.

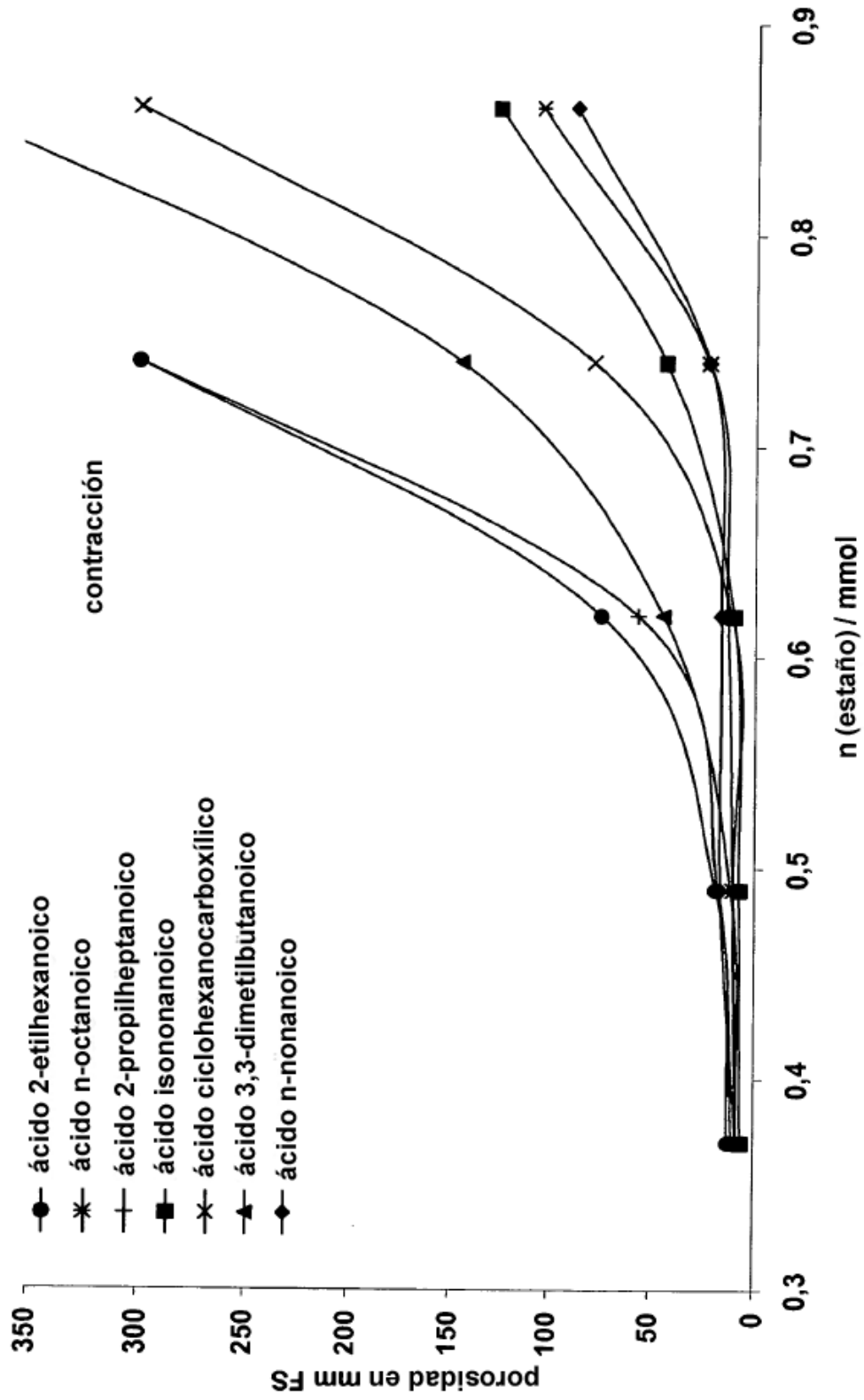


Fig. 1