(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 561 419**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/20	(2006.01)
C08G 18/18	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 101/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2002** **E 02011185 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015** **EP 1262500**

(54) Título: **Catalizador para la producción de una resina de poliuretano y método de fabricación de una resina de poliuretano**

(30) Prioridad:

22.05.2001 JP 2001152362
02.07.2001 JP 2001200957
21.08.2001 JP 2001250674
28.09.2001 JP 2001301647
16.01.2002 JP 2002007516

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2016

(73) Titular/es:

TOSOH CORPORATION (100.0%)
4560, Kaisei-cho
Shinnanyo-shi, Yamaguchi-ken, 746-8501, JP

(72) Inventor/es:

MASUDA, TAKAHIRO;
NAKAMURA, HIROAKI y
TAMANO, YUTAKA

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 561 419 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

Catalizador para la producción de una resina de poliuretano y método de fabricación de una resina de poliuretano

La presente invención hace referencia a un catalizador para fabricar una resina de poliuretano como una espuma flexible de poliuretano, una espuma semirrígida de poliuretano, una espuma rígida de poliuretano o un elastómero de poliuretano, y a un método para fabricar una resina de poliuretano empleando dicho catalizador. Más particularmente se refiere a un catalizador y a un método para fabricar una resina de poliuretano y una espuma de poliuretano, que básicamente no descarguen una amina volátil.

Una resina de poliuretano se fabrica haciendo reaccionar un poliol con un poliisocianato en presencia de un catalizador y, si es necesario, un agente hinchante, un tensoactivo, un agente reticulante, etc. Por el momento se sabe como emplear diversos compuestos metálicos o compuestos a base de aminas terciarias como catalizadores para la fabricación de dichas resinas de poliuretano. Estos catalizadores se utilizan en la industria, solos o en combinación.

Entre estos catalizadores, los compuestos a base aminas terciarias son excelentes en productividad y moldeabilidad y por tanto se utilizan ampliamente como catalizadores de aminas terciarias para la producción de resinas de poliuretano. Incluyen, por ejemplo, compuestos convencionales como la trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N,N',N''-N''-pentametildietilentriamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina y N,N-dimetiletanolamina.

Los catalizadores metálicos tienden a ser pobres en productividad y moldeabilidad y en la mayoría de casos se utilizan en combinación con catalizadores de aminas terciarias y raramente se emplean solos.

Sin embargo, los catalizadores de aminas terciarias se mantienen en su forma libre en los productos de resina de poliuretano y gradualmente se descargan como aminas volátiles, por lo que surgen varios problemas. Por ejemplo, una amina volátil descargada de una espuma de poliuretano en el interior de un automóvil crear un problema de olor. Además, recientemente, existe el llamado problema del "empañamiento", de manera que un componente volátil de una espuma de poliuretano se depositará en un vidrio de una ventana de un automóvil provocando el empañamiento del cristal y reduciendo por tanto su valor comercial. Además de dichos problemas existe un problema de polución tal que una amina volátil procedente de un producto de poliuretano polucionará otros materiales.

Como método para resolver dichos problemas causados por los catalizadores de las aminas terciarias volátiles se ha propuesto emplear un catalizador de aminas que tenga en su molécula grupos amina primarios y secundarios o bien un grupo hidroxialquilo que sea capaz de reaccionar con un poliisocianato (JP-A-46-4846, JP-A-59-191743, JP-B-61-31727, JP-B-57-14762). Se dice que los problemas mencionados se pueden evitar fijando el catalizador de la amina en el esqueleto de la resina de poliuretano como si reaccionara con un poliisocianato.

Sin embargo, la mayoría de dichos catalizadores de aminas que tienen un grupo reactivo sufren una reacción incompleta, y una pequeña cantidad del mismo permanece en forma libre en los productos de resina de poliuretano y gradualmente se va liberando como aminas volátiles. Además, aunque puedan reaccionar alguna vez con el poliisocianato y fijarse al esqueleto de la resina de poliuretano, se liberarán como aminas libres en una pequeña cantidad cuando los productos de poliuretano se lleven a una temperatura elevada para que se produzca la descomposición de los enlaces. Además, con los catalizadores de aminas que tienen grupos amino, primarios y secundarios, el endurecimiento de la resina de poliuretano tiende a ser inadecuado, provocando un descenso en la productividad, y además las propiedades físicas y de moldeabilidad de los productos de poliuretano tienden a ser inapropiadas.

Además, como método para resolver dichos problemas causados por los catalizadores de las aminas terciarias volátiles se ha propuesto emplear un catalizador de amina que tenga un grupo ureido, cuya volatilidad y olor tiendan a disminuir si se compara con un catalizador de amina que no tenga dicho grupo funcional. Además, se ha revelado que el catalizador que tiene un grupo ureido se fija al esqueleto de resina de poliuretano tal como ha reaccionado con un poliisocianato, y con ello se evita el problema del empañamiento. Sin embargo, el catalizador de amina que tiene un grupo ureido generalmente tiene un nivel bajo o modesto de actividad catalítica, por lo que la productividad de la resina de uretano tiende a ser baja.

Además los catalizadores metálicos que no son catalizadores de aminas, como los compuestos orgánicos de estaño no causarán los problemas mencionados, pero debido a su uso individualizado su productividad, sus propiedades físicas y moldeabilidad tienden a ser pobres y además destacan por los problemas ambientales debido a los metales remanentes en los productos.

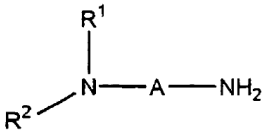
Además, la EP 1138708 A1 informa de un proceso para fabricar espuma de poliuretano que consiste en la reacción de un poliol con un componente de isocianato en presencia de un catalizador.

La EP 1092737 A2 informa de la composición de un catalizador para la producción de una resina de poliuretano y de un método para producir una resina de poliuretano.

Además la DE 19930098 A1 revela un método para fabricar espumas de poliuretano que utilicen catalizadores especiales, espumas de poliuretano producidas por dicho método y composiciones de catalizador que puedan utilizar en ellas. Los catalizadores de ejemplo se muestran en la tabla 2 de la DE 19930098 A1.

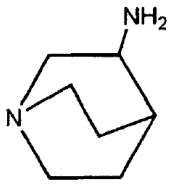
La presente invención se ha llevado a cabo a la vista de los problemas mencionados y su objeto consiste en conseguir un método para fabricar una resina de poliuretano que sustancialmente no libere ninguna amina de los productos, que tenga buena productividad y moldeabilidad, y hallar un catalizador que se utilice para ese método.

Los presentes inventores han realizado amplios estudios para superar los problemas mencionados y como resultado de ello han averiguado que básicamente no se genera ninguna amina, no tiene lugar ningún tipo de descomposición, y además se puede obtener una resina de poliuretano con buena moldeabilidad y productividad, utilizando como catalizador de aminas en la fabricación de una resina de poliuretano, un catalizador elegido del grupo compuesto por un catalizador (A) que contenga un compuesto con una amina de la fórmula siguiente(1):



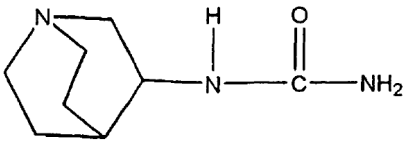
(1)

donde tanto R^1 como R^2 que dependen uno de otro, son un grupo alquilo C_{1-4}, y A es un grupo alquileno de cadena lineal C_{5-10} o cadena ramificada, que contiene un grupo amino primario y un grupo amino terciario en su molécula, siendo el número de carbonos del grupo alquileno entre los dos grupos amino de 5 a 10;
un catalizador (B) que contenga un compuesto amina de la fórmula siguiente(2):



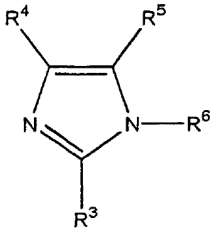
(2)

que tenga un esqueleto de quinuclidina que contenga un grupo amino primario en su molécula;
un catalizador (C) que contenga un producto de adición de urea de 3-aminoquinuclidina de la fórmula siguiente(3):



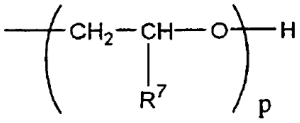
(3)

un catalizador (D) que contenga un compuesto amina de la fórmula siguiente(5):

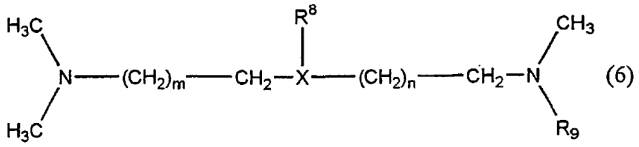


(5)

donde tanto R^3 como R^4 como R^5, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4}, R^6 es un átomo de hidrógeno, un grupo funcional de la fórmula siguiente:

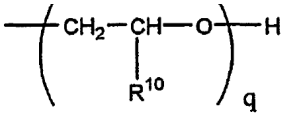


donde R^7 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} y p es un entero de 1 a 3, o bien un grupo 3-aminopropilo, y un compuesto amínico de la fórmula siguiente (6):

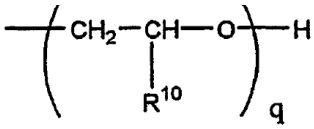


(6)

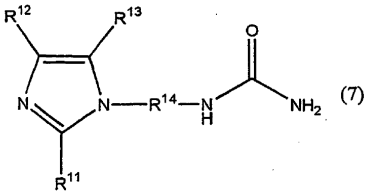
donde X es un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno, R^8 y R^9, independientemente uno de otro, son un grupo metilo o un grupo funcional de la fórmula siguiente:



donde R^{10} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} y q es un entero de 1 a 3, y tanto m como n es un entero entre 1 y 2, siempre que cuando X sea un átomo de nitrógeno, R^8 y R^9 no sean simultáneamente grupos metilo, y que cuando X sea un átomo de oxígeno, R^9 sea un grupo funcional de la fórmula siguiente:



donde R^{10} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} y q es un entero de 1 a 3; (conforme a la presente invención, el compuesto amina de la fórmula (6) es un compuesto amina elegido del grupo formado por N-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N',N''-N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter y N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter) y un catalizador (E) que contiene un compuesto amina de la fórmula siguiente(7):



(7)

donde tanto R^{11} como R^{12} como R^{13}, que son independientes uno de otro, es un átomo de hidrógeno o una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquilo de cadena ramificada, y R^{14} es una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquileno de cadena ramificada. La presente invención se ha llevado a cabo sobre la base de este hallazgo.

Es decir, la presente invención proporciona un método para fabricar una resina de poliuretano que comprende la reacción de un poliol con un poliisocianato en presencia de un catalizador elegido del grupo compuesto por los catalizadores mencionados (B), (C), (D) y (E) y un catalizador para la fabricación de una resina de poliuretano.

Ahora se explicará con detalle la presente invención en lo que se refiere a sus configuraciones preferidas.

En la presente descripción, el compuesto amina de la fórmula (1) contiene un grupo amino primario y un grupo amino terciario en su molécula, y el número de carbonos del grupo alquileno entre los dos grupos amino oscila entre 5 y 10. El número de carbonos oscila preferiblemente entre 5 y 8 a la vista de la cantidad de amina que queda en la resina de poliuretano y de la actividad catalítica, y es preferiblemente de 5 ó 6.

Aquí se ha propuesto el empleo de una amina primaria sustituida por un grupo dialquilo como la dimetilaminopropilamina o la dietilaminoetilamina como un catalizador para la fabricación de una espuma de poliuretano (JP-A-46-4846).

Sin embargo, con este método, hay problemas de olor y toxicidad similares a las aminas terciarias volátiles convencionales y existe tal problema que la fluidez en el momento de la espumación tiende a ser inferior, y con ello cualquier agujero y esquina de un molde no se llena con el producto de reacción (JP-A-59-191743).

En consecuencia, la JP-A-59-191743 informa sobre el empleo de un carbonato de una amina primaria con un grupo alquilo, para superar los problemas del método de la JP-A-46-4846.

Por ejemplo, informa sobre la existencia de olor en el momento de la retirada de un molde ya que todas las moléculas de catalizador que tienen grupos amina ($-NH_2$) en sus moléculas reaccionan con grupos isocianato y están químicamente unidas al esqueleto polimérico. Además, revela que el grupo alquileno en la amina primaria con un grupo dialquilo es preferiblemente un grupo etileno, n-propileno o n-butileno a la vista de la actividad catalítica.

Sin embargo, de acuerdo con los estudios realizados por los actuales inventores, se ha descubierto que un carbonato de una amina primaria con un grupo dialquilo sustituido que tiene un grupo etileno, n-propileno o n-butileno como grupo alquileno que se exhibe como un catalizador preferido en la JP-A-59-191743, tiene una actividad catalítica baja, y en consecuencia la productividad tiende a ser baja en la producción de una resina de poliuretano, y además, la moldeabilidad tiende a ser pobre. Se ha averiguado también que la amina primaria con el grupo dialquilo tiende a mantenerse en una gran cantidad en forma libre en la resina de uretano mientras aumenta el número de carbonos del grupo alquileno, por lo que el olor tiende a ser significativo.

Por otro lado los actuales inventores han descubierto que el compuesto amínico de fórmula (1) tiene una actividad catalítica especialmente elevada y mejora de forma significativa la productividad y moldeabilidad, y además, se mantiene únicamente en una pequeña cantidad en una forma libre en la resina de uretano, por lo que se puede obtener una espuma que de un olor reducido a amina.

El compuesto amínico de fórmula (1) puede ser, por ejemplo, la N,N-dimetilpentametilendiamina, N,N-dimetilhexametilendiamina, N,N-dimetilheptametilendiamina, N,N-dimetiloctametilendiamina, N,N-dimetilnonametilendiamina, N,N-dimetildecametilendiamina, N,N-dietilpentametilendiamina, N,N-dietilhexametilendiamina, N,N-dietilheptametilendiamina, N,N-dietiloctametilendiamina, N,N-dietilnonametilendiamina, N,N-dietildecametilendiamina, N,N-dipropilpentametilendiamina, N,N-dipropilhexametilendiamina, N,N-dipropilheptametilendiamina, N,N-dipropiloctametilendiamina, N,N-dipropilnonametilendiamina, N,N-dipropildecametilendiamina, N,N-dibutilpentametilendiamina, N,N-dibutilhexametilendiamina, N,N-dibutilheptametilendiamina, N,N-dibutiloctametilendiamina, N,N-dibutilnonametilendiamina, N,N-dibutildecametilendiamina. Entre todos estos los preferidos son los N,N-dimetilpentametilendiamina y N,N-dimetilhexametilendiamina que tienen una actividad catalítica elevada.

El compuesto amínico de fórmula (1) contenido en el catalizador(A) se puede fabricar fácilmente siguiendo un método conocido. Se puede mencionar un método, por ejemplo, en el que una amina dialquílica reaccione con la bromoalquil-N-ftalimida obtenida mediante una reacción de aminación reductora de un dialquilaminoalcanol con amoníaco o bien mediante una reacción de un dibromuro de alquilo con ftalimida de potasio en presencia de dibromuro de alquilo en exceso, y luego reacciona la hidracina.

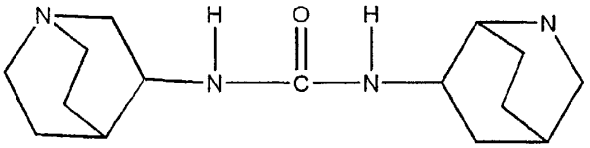
La cantidad de catalizador(A) en la producción de una resina de poliuretano oscila entre 0,01 y 10 partes en peso, preferiblemente entre 0,05 y 5 partes en peso, por 100 partes en peso del poliol que se va a utilizar. Si se emplea una gran cantidad de catalizador, la productividad de la resina de poliuretano puede mejorar pero la cantidad de una amina volátil también aumenta siendo incluso desfavorable.

El catalizador (B) para la producción de una resina de poliuretano de la presente invención contiene 3-aminoquinuclidina de fórmula (2).

El compuesto amínico de fórmula (2) contenido en el catalizador (B) de la presente invención se puede fabricar fácilmente, por ejemplo, neutralizando el dihidrocloruro de 3-aminoquinuclidina disponible en el comercio con una solución acuosa de metal alcalino. Específicamente, se puede mencionar un método en el que el dihidrocloruro de 3-aminoquinuclidina (fabricado por Aldlich) se neutralice con una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%, seguida de una extracción con benceno.

La cantidad de catalizador (B) de la presente invención en la fabricación de una resina de poliuretano oscila entre 0,01 y 10 partes en peso, preferiblemente entre 0,05 y 5 partes en peso, por 100 partes en peso del poliol que se utiliza. Si se emplea una gran cantidad de catalizador, la productividad de la resina de poliuretano puede mejorar pero la cantidad de una amina volátil también aumenta siendo por tanto desfavorable.

El catalizador (C) para la producción de una resina de poliuretano de la presente invención contiene un compuesto amínico de fórmula (3). Además, el catalizador (C) para la producción de una resina de poliuretano puede contener el compuesto amínico de la fórmula (3) y un compuesto amínico de la fórmula siguiente (4):



(4)

El catalizador (C) de la presente invención contiene preferiblemente entre un 50 y un 95% del compuesto amínico de fórmula (3) y entre un 5 y un 50% del compuesto de fórmula (4), en base a la cantidad total del compuesto de fórmula (3) y del compuesto de fórmula (4). Si el compuesto amínico de fórmula (3) es inferior al 50% en peso, la actividad catalítica tiende a ser baja por lo que la productividad de la resina de poliuretano se empobrece.

El compuesto amínico de fórmula (3) y el compuesto amínico de fórmula (4) se pueden fabricar, por ejemplo, haciendo reaccionar la urea y la 3-aminoquinuclidina en una proporción molar apropiada mientras se calientan. De acuerdo con ello, el catalizador(C) de la presente invención puede contener urea no reaccionada en una cantidad de hasta un 20% en peso. El compuesto de fórmula(3) y el compuesto de fórmula(4) se pueden aislar por separado mediante cromatografía, recristalización, sublimación o destilación.

La cantidad de catalizador (C) de la presente invención en la producción de una resina de poliuretano oscila entre 0,01 y 10 partes en peso por 100 partes en peso del poliol que se va a utilizar. Preferiblemente oscila entre 0,05 y 5 partes en peso puesto que si se emplea una cantidad mayor de catalizador, la cantidad de catalizador a incorporar en la resina de poliuretano como un elemento terminador tiende a ser grande y ello da lugar a que las propiedades físicas (propiedades funcionales) de la resina tiendan a deteriorarse.

El catalizador (D) para la producción de una resina de poliuretano de la presente invención contiene un compuesto amínico de fórmula (5) y un compuesto amínico de fórmula (6).

En la presente invención, el compuesto de fórmula (5) es un compuesto de imidazol que tiene un grupo reactivo. A la vista de la actividad catalítica, el R^3 es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, el R^4 y el R^5 son átomos de hidrógeno, y el R^6 es un grupo 2-hidroxipropilo y 2-hidroxietilo o bien un grupo 3-aminopropilo.

Específicamente el compuesto amínico de fórmula(5) de la presente invención puede ser, por ejemplo, el imidazol, 2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol, 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol, 1-(3'-hidroxipropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol y 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol a la vista de la elevada actividad catalítica.

El compuesto amínico de fórmula (6) de la presente invención es un catalizador de amina terciaria que tiene un grupo reactivo. Ejemplos de dicho compuesto amínico son el N-(2-hidroxipropil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxibutil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxibutil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxipentil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipentil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxihexil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxihexil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter, N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter y N'-(2-etoxietanol)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter. Entre ellos se prefieren los N-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxipropil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter y N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter a la vista de su elevada actividad catalítica. De acuerdo con la presente invención, el compuesto amínico de la fórmula (6) se elige del grupo compuesto por N-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxipropil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter y N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter.

El compuesto amínico de fórmula (5) y el compuesto amínico de fórmula(6) contenidos en el catalizador(D) de la presente invención se pueden fabricar, respectivamente, siguiendo un método conocido. El compuesto de fórmula (5) se obtiene, por ejemplo, haciendo reaccionar el 2-metilimidazol con acrilonitrilo, a lo que sigue una aminación, hidrogenación o bien una reacción del 2-metilimidazol con óxido de propileno o bien óxido de etileno. Además, el compuesto de fórmula (6) se puede obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar la dietilentriamina con el óxido de propileno, y luego una metilación reducida.

Si el compuesto de fórmula (5) o el compuesto de fórmula (6) en el catalizador (D) de la presente invención se utiliza para la producción de una resina de poliuretano por sí misma, la productividad y moldeabilidad de los productos tiende a ser pobre, y además, la cantidad de amina que va a ser liberada por los productos no se puede reducir de forma apropiada. Es decir, el compuesto de fórmula (5) tiene una actividad catalítica baja y se requiere una gran cantidad del mismo, por lo que es probable que permanezca como una amina en una forma libre en una resina de poliuretano, y que la cantidad de una amina que se vaya a liberar tienda a aumentar. Además, el endurecimiento de

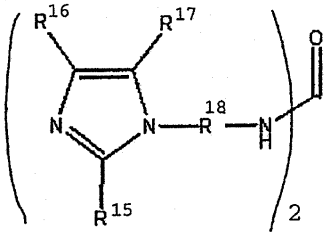
la resina de poliuretano tiende a ser lento, por lo que la productividad tiende a ser pobre. El compuesto de fórmula (6) tiene una actividad catalítica elevada, y por consiguiente el endurecimiento de la resina de poliuretano tiende a acelerarse, pero existe un problema de moldeabilidad tal que los productos espumados pueden contraerse o deformarse.

Sin embargo, sorprendentemente, cuando el compuesto de fórmula (5) y el compuesto de fórmula (6) se mezclan, la actividad catalítica como una mezcla catalítica se eleva debido a un efecto sinergístico, y la cantidad de catalizador puede reducirse, y como resultado de ello, la cantidad de amina liberada es pequeña. Además, el endurecimiento de la resina de poliuretano tiende a acelerarse, la estabilidad de la espuma puede aumentar y se obtienen productos que tienen una buena moldeabilidad sin deformación.

El porcentaje de mezcla en la composición del catalizador de la presente invención no está especialmente limitado, pero la proporción del compuesto de fórmula(5) con respecto al compuesto de fórmula(6) es preferiblemente de 1/9 a 9/1 en un porcentaje en peso. Es más preferiblemente de 3/7 a 7/3.

La cantidad de catalizador (D) de la presente invención en la producción de una resina de poliuretano oscila entre 0,01 y 10 partes en peso por 100 partes en peso del poliol a utilizar, y es preferiblemente de 0,01 a 7 partes en peso con el objetivo de reducir la amina que se va a descargar.

El catalizador (E) de la presente invención contiene un compuesto de fórmula (7). El catalizador de la presente invención puede contener además del compuesto de fórmula (7) un compuesto de la fórmula siguiente (8):



(8)

donde tanto R^{15}, R^{16} como R^{17}, que son independientes uno de otro, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} de cadena lineal o de cadena ramificada, y R^{18} es un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada.

El catalizador (E) de la presente invención contiene preferiblemente entre un 50 y un 100% de compuesto de fórmula (7) y entre un 0 y un 50% en peso de compuesto de fórmula (8) en base a la cantidad total del compuesto de fórmula (7) y de compuesto de fórmula (8). Si el compuesto de fórmula (7) es inferior al 50% en peso, la actividad catalítica tiende a ser mínima y la productividad de la resina de poliuretano puede disminuir.

En la presente invención, el compuesto de fórmula (7) es preferiblemente un compuesto donde R^{11} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{12} y R^{13} son respectivamente átomos de hidrógeno, y R^{14} es un grupo propileno a la vista de la actividad catalítica y de la facilidad en la fabricación. Además, el compuesto de fórmula (8) es preferiblemente un compuesto donde R^{15} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, tanto R^{15} como R^{17} son un halógeno, y R^{18} es un grupo propileno, a la vista de la actividad catalítica y de la facilidad en la fabricación.

Específicamente, el compuesto amínico de fórmula (7) de la presente invención puede ser, por ejemplo, 1-[3'-(imidazolinil)propil]urea, 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea, 1-[2'-(imidazolinil)etil]urea, 1-[2'-(2''-metilimidazolinil)-etil]urea, 1-[2'-(imidazolinil)-1'-metiletil]urea,o bien 1-[2'-(2''-metilimidazolinil)-1'-metiletil)urea, Entre todos, los preferidos son el 1-[3'-(imidazolinil)propil]urea y el 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea en cuanto a facilidad en síntesis .

Específicamente, el compuesto amínico de fórmula (8) de la presente invención puede ser, por ejemplo, 1,3-bis(3'-(imidazolinil)propil]urea, 1,3-bis[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea, 1,3-bis[2'-(imidazolinil)etil]urea, 1,3-bis[2'-(2''-metilimidazolinil)-etil]urea, 1,3-bis[2'-(imidazolinil)-1'-metiletil]urea o bien 1,3-bis[2'-(2''-metilimidazolinil)-1'-metiletil)urea, Entre todos, los más preferidos son el 1,3-bis[3'-(imidazolinil)propil]urea y el 1,3-bis[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea en cuanto a facilidad en síntesis.

Los compuestos de las fórmulas (7) y (8) se pueden fabricar, por ejemplo, haciendo reaccionar urea con un 1-[3'-aminopropil) imidazol en una proporción molar apropiada y calentando. De acuerdo con ello, el catalizador(E) de la presente invención puede contener urea no reaccionada en una cantidad de hasta un 20% en peso. Los compuestos de las fórmulas (7) y (8) se pueden aislar por separado por medio de cromatografía, recristalización o sublimación.

La cantidad de catalizador (E) de la presente invención en la fabricación de una resina de poliuretano oscila generalmente entre 0,01 y 10 partes en peso por 100 partes en peso del poliol que se va a utilizar. Corresponde preferiblemente a 0,05 hasta 5 partes en peso puesto que si la cantidad del catalizador es grande, la cantidad de

catalizador que se incorpora a la resina de poliuretano como un elemento terminador tiende a ser elevada, y con ello las propiedades físicas (propiedades funcionales) de la resina pueden disminuir.

Los catalizadores (A), (B) y (D) de la presente invención reaccionarán con un poliisocianato que es un material para una resina de poliuretano y se fijarán al esqueleto de la resina de poliuretano. Además, los catalizadores fijados de la presente invención no se descompondrán incluso cuando se expongan a una temperatura elevada. Por consiguiente, los catalizadores de la presente invención no estarán presentes en forma de una amina libre en la resina de poliuretano y por consiguiente no se liberarán aminas.

Además, los catalizadores (C) y (E) de la presente invención tienen una volatilidad y un olor extremadamente bajos. Además, reaccionan con un poliisocianato que es un material para una resina de poliuretano y se fijan al esqueleto de la resina de poliuretano.

Es decir, en un caso donde se utilizan los catalizadores de la presente invención, el entorno de trabajo en la producción de un poliuretano mejore y además es posible que se eviten los problemas mencionados como el del olor debido a una amina volátil y el del empañamiento.

El método para fabricar una resina de poliuretano empleando el catalizador de la presente invención es un método para obtener una resina de poliuretano haciendo reaccionar un poliol con un poliisocianato en presencia del catalizador y, en caso de necesidad, por ejemplo un agente hinchante, un tensoactivo o un agente reticulante. El poliuretano puede, por ejemplo, ser una espuma de poliuretano flexible, una espuma de poliuretano semirrígida o bien una espuma de poliuretano rígida, que se fabricará por medio de un agente hinchante.

En la resina de poliuretano fabricada usando el catalizador(A), la cantidad de catalizador de amina volátil es como máximo de 300 µg por g de resina de poliuretano, y es más preferible que sea como máximo de 100 µg por g desde el punto de vista ambiental y del automóvil.

Además en la resina de poliuretano fabricada usando el catalizador(B) de la presente invención, la cantidad de catalizador de amina volátil es como máximo de 20 µg por g de resina de poliuretano.

Aquí, en la presente invención, la cantidad de catalizador de amina volátil es la cantidad total de catalizador de amina generado a partir de una resina de poliuretano cuando la resina de poliuretano se calienta en un disolvente de metanol a 65ºC durante 48 horas.

El poliol que se va a utilizar en el método para fabricar una resina de poliuretano de la presente invención incluye, por ejemplo, polioles de poliéter convencionales, polioles de poliéster, polioles poliméricos y además polioles que resisten la llama como los polioles que contienen fósforo o polioles que contienen halógenos. Estos polioles se podrán usar solos o en una combinación apropiada.

Los polioles de poliéter se pueden fabricar, por ejemplo, mediante una reacción de adición de un óxido de alquileno como el óxido de etileno o el óxido de propileno a un material de partida que es un compuesto que tiene al menos dos grupos hidrógeno activos, como un alcohol polihídrico como el etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol, una amina como la etilendiamina o una alcanolamina como la etanolamina o dietanolamina, por ejemplo, mediante un método que aparece en el “manual de los poliuretanos” editado por Gunter Oertel(1985), Hanser Publishers (Germany), p. 42-53.

Loa polioles de poliéster se pueden obtener, por ejemplo, por una reacción de un ácido dibásico con el glicol, además de un desecho durante la producción de nylon tal como se revela en “Manual de resinas de poliuretano” editado por Keiji Iwata, (primera edición publicada en 1987), THE NIKKAN KOGYO SHIMBUN LTD., p. 117, trimetilolpropano, un desecho de pentaeritritol, un desecho de un ftalato tipo poliéster, y polioles de poliéster derivados de los tratamientos de dichos productos residuales.

Los polioles poliméricos pueden ser, por ejemplo, polioles poliméricos obtenidos por reacción del poliol de poliéter antes mencionado con un monómero insaturado etilénicamente como el butadieno, acrilonitrilo o estireno, en presencia de un catalizador de una polimerización radical.

Los polioles que resisten las llamas pueden ser, por ejemplo, polioles que contienen fósforo, que se pueden obtener añadiendo un óxido de alquileno a un compuesto de ácido fosfórico, polioles que contienen halógenos que se pueden obtener por polimerización de abertura del anillo de la epiclorohidrina o del óxido de triclorobutileno, y polioles fenólicos.
Estos polioles pueden tener pesos moleculares entre 62 y 15000.

Para las espumas de poliuretano flexibles se pueden utilizar los que tienen pesos moleculares entre 1000 y 15000. Se prefieren los polioles de poliéter y los polioles poliméricos que tienen pesos moleculares entre 3000 y 15000. Si el peso molecular es inferior a 3000, por ejemplo, las propiedades físicas (elasticidad) tienden a ser inferiores en algunos casos, y de acuerdo con ello se prefieren los que tienen pesos moleculares de al menos 3000. Los más

preferidos son las espumas flexibles de poliuretano preparadas usando polioles de poliéter y polioles poliméricos en combinación. Los polioles poliméricos tienen un efecto de incremento de la resistencia (dureza, propiedades elásticas) de una resina, donde el diseño molecular (dureza, propiedades elásticas) pasa a ser simple.

Para las espumas de poliuretano rígidas se pueden utilizar los que tienen pesos moleculares entre 62 y 8000. Se prefieren los polioles de poliéter que tienen pesos moleculares entre 62 y 1500 (Mw). Los polioles para espumas de poliuretano rígidas son preferiblemente aquellos que tienen un número grande (4-8) de grupos funcionalesy que tienen pesos moleculares bajos.

El poliisocianato que se va a utilizar en la presente invención puede ser un poliisocianato conocido y no está limitado especialmente, y puede ser, por ejemplo, un poliisocianato aromático como el diisocianato de tolueno (TDI), el diisocianato de difenilmetano (MDI), el diisocianato de naftileno o el diisocianato de xilileno, un poliisocianato alifático como el hexametilendiisocianato, un poliisocianato alicíclico como el diciclohexildiisocianato o bien el diisocianato de isoforona, o bien una mezcla de los mismos. Como TDI o como su derivado, se puede mencionar una mezcla de 2,4-tolueno diisocianato y 2,6-tolueno diisocianato, un bien un derivado prepolimérico de isocianato terminal del TDI. Como MDI o su derivado, se puede mencionar una mezcla del MDI y de su polímero, por ejemplo, un polifenil-polimetilendiisocianato y/o un isocianato terminal que contiene un derivado de diisocianato de difenilmetano. Entre dichos poliisocianatos orgánicos se emplean preferiblemente el TDI y el MDI.

El cociente de poliisocianato respecto al poliol no está limitado pero como viene representado por un índice de isocianatos (es decir, grupos de isocianato/grupos de hidrógeno activos reactivos con los grupos de isocianato), generalmente está dentro de un intervalo de 60 a 130 para la producción de una espuma de poliuretano rígida o bien un elastómero de poliuretano.

El catalizador que se va a utilizar para el método para fabricar una resina de poliuretano de la presente invención es el catalizador antes mencionado de la presente invención. Sin embargo, se pueden usar otros catalizadores en una combinación que no se aleje de la presente invención. Mencionaremos como catalizadores, por ejemplo, los catalizadores convencionales de metales orgánicos, las aminas terciarias o las sales de amonio cuaternario.

Los catalizadores de metales orgánicos incluyen, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dioleato de estaño, dilaurato de estaño, óxido de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dicloruro de dibutil estaño, dilaurato de dioctil estaño, octanoato de plomo, naftenato de plomo, naftenato de niquel y naftenato de cobalto.

Las aminas terciarias pueden ser las convencionales, por ejemplo, compuestos de amina terciaria como la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilendiamina, N,N,N',N'',N''-pentametildietiletilentriamina, N,N,N',N'',N''-pentametil-(3-aminopropil)etilendiamina, N,N,N',N'', N''-pentametildipropilentriamina, N,N,N',N'-tetrametilguanidina, 1,3,5-tris(N,N-dimetilaminopropil)hexahidro-S-triazina, 1,8-diazabiciclo[5,4,0]undeceno-7, trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina, N-metil-N'-(2-dimetilaminoetil)piperazina, N,N'-dimetilpiperazina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol y 1-dimetilaminopropilimidazol. Además, los compuestos de aminas terciarias que tienen grupos reactivos distintos de los de la presente invención también se pueden utilizar. Por ejemplo, el dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina, N,N-dimetilhexanolamina, dimetilaminoetoxietanol, N,N-dimetil-N'-(2-hidroxietil)etilendiamina, N,N-dimetil-N'-(2-hidroxietil)propanodiamina, N-metil-N'-(2-hidroxietil)piperazina, bis(dimetilaminopropil)amina, bis(dimetilaminopropil)isopropanolamina, 1-(2-hidroxietil)imidazol, 1-(2-hidroxipropil)imidazol, 1-(2-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(2-hidroxipropil)-2-metilimidazol y 3-quinuclinidol.

Las sales de amonio cuaternario incluyen, por ejemplo, haluros convencionales de tetraalquilamonio como un cloruro de tetrametilamonio, hidróxido de tetraalquilamonio como el hidróxido de tetrametilamonio y sales de ácidos orgánicos de tetraalquilamonio como el 2-etilhexanoato de tetrametilamonio, un formato de 2-hidroxipropiltrimetilamonio y un 2-etilhexanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamonio.

El agente hinchante que se va a utilizar en el método para fabricar una resina de poliuretano de la presente invención es agua y/o un compuesto orgánico de bajo punto de ebullición. El compuesto orgánico de bajo punto de ebullición puede ser, por ejemplo, un compuesto hidrocarbonado o un compuesto hidrocarbonado halogenado. El compuesto hidrocarbonado puede ser, por ejemplo, un conocido metano, etano, propano, butano, pentano o hexano. El compuesto hidrocarbonado halogenado puede ser, por ejemplo, metano halogenado, etano halogenado o un hidrocarburo fluorado como el cloruro de metileno, HCFC-141b, HFC-245fa o HFC-356mfc. Cuando se utilizan dichos agentes hinchantes, agua y un compuesto orgánico de bajo punto de ebullición se pueden utilizar solos o en combinación. Un agente hinchante especialmente preferido es el agua. La cantidad puede variar dependiendo de la densidad del producto pero generalmente es de al menos 0,1 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 partes en peso, por 100 partes en peso de poliol.

En la presente invención se puede emplear también un tensoactivo si el caso lo precisa. Como tensoactivo a utilizar en la presente invención se puede mencionar una silicona orgánia convencional, que generalmente se empleará en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de poliol.

En la presente invención, se puede incorporar un agente reticulante o extensor de cadena si el caso lo requiere. Como agente reticulante o extensor de cadena se pueden mencionar, por ejemplo, un alcohol polihídrico que tiene un peso molecular bajo como el etilenglicol, 1,4-butanodiol o glicerol, una amina poliol que tiene un peso molecular bajo como la dietanolamina o trietanolamina o una poliamina como la etilendiamina, xililendiamina o metilenbis-ortocloroanilina. Entre todos estos se prefiere la dimetanolamina o trietanolamina.

En el método de la presente invención se pueden añadir también, si el caso lo requiere, un retardador de llama, un agente antienvejecimiento o bien otro aditivo conocido. Los tipos y las cantidades de dichos aditivos pueden estar dentro de los intervalos empleados habitualmente mientras no se alejen de las costumbres y procedimientos conocidos.

El producto fabricado por del método de la presente invención se puede utilizar para diversas aplicaciones, pero es especialmente adecuado para productos espumosos fabricados por medio de un agente hinchante. Una espuma de poliuretano flexible se puede utilizar como almohada de cama, asiento de coche o colchón. Una espuma de poliuretano semi-rígida se puede aplicar, por ejemplo, a un panel de instrumental, un reposacabezas o un volante, todo ello en el sector del automóvil.

Una espuma de poliuretano rígida se puede emplear, por ejemplo, en una nevera, congelador o en material de construcción termoaislante.

Un elastómero de poliuretano se puede aplicar, por ejemplo, a un adhyesivo, un material de suelo o bien un material impermeable al agua.

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle en lo referente a Ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, se debería entender que la presente invención no se limita a dichos ejemplos.

EJEMPLOS 1 a 4 (ejemplos de referencia) y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 11

Se muestran ejemplos en los que se han fabricado espumas de poliuretano flexibles de alta resiliencia por medio de un catalizador (A) y catalizadores de los Ejemplos Comparativos.

Se empleaban como catalizadores (A) la N,N-dimetilpentametilendiamina, N,N-dimetilhexametilendiamina, N,N-dimetiloctametilendiamina y N,N-dimetildecametilendiamina.

Los polioles, el agua, los agentes reticulantes y los estabilizadores de espuma se mezclaban en el porcentaje de mezcla que se muestra en la tabla 2 para preparar la premezcla A. 86,6 g de premezcla A se colocaban en un recipiente de polietileno de 300 ml y se añadía uno de los catalizadores (A) y los catalizadores de los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 1, en una cantidad tal que la reactividad sería de 60 segundos tal como se ha representado por el siguiente tiempo de gel, y la temperatura se ajustaba a 20ºC. Un líquido de poliisocianato (TM80) a una temperatura de 20ºC, ajustada previamente en un recipiente aparte, se colocaba en el recipiente de la premezcla A en una cantidad tal que el índice de isocianato (cociente molar de grupos de isocianato/grupos OH x100) sería de 105, y rápidamente se agitaba con ayuda de un agitador a 6000 rpm durante 5 segundos. La solución mezclada obtenida por agitación se transfería a una taza de polietileno de 2l ajustada a una temperatura de 50ºC, en la que se medía la reactividad durante la espumación. Luego, se incrementaba la escala de material de partida, y la solución agitada se colocaba en un molde (hecho de aluminio y con unas dimensiones internas de 35x35x10), asimismo a una temperatura de 50ºC, de manera que la densidad total de la espuma era de 45 kg/m^3, y tras colocar una tapa, se realizaba la espumación. Transcurridos 5 minutos de la introducción de la solución mixta, se retiraba la espuma del molde. Se medían y comparaban la moldeabilidad de la espuma, las propiedades de endurecimiento, la densidad total de la espuma, la densidad del núcleo, la cantidad de catalizador de amina volatilizado y el olor de la espuma. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 1

Catalizador
N5[1)]
N6[2)]
N8[3)]
N10[4)]
L33[5)]
L33/NEM[6)]
PC17[17)]
BDMAPA[8)]
N2[9)]

N3[10)] N12[11)] N3 carbonato[12)] N6 carbonato[13)] N10 carbonato[14)]
1) N,N-dimetilpentametilendiamina 2) N,N-dimetilhexametilendiamina 3) N,N-dimetiloctametilendiamina 4) N,N-dimetildecametilendiamina 5) Una solución de dipropilenglicol que contiene un 33,3% de trietilendiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION) 6) N-etilmorfolina (fabricada por TOKYO KASEI KOGYO Co., Ltd) 7) N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)propilendiamina (fabricada por Air Productions y Chemicals) 8) Tetrametilimino-bis-propilamina (fabricada por Chemical Engineering y Production) 9) N,N-dimetiletilendiamina 10) N,N-dimetilaminopropilamina 11) N,N-dimetilundecametilendiamina 12) Una solución de carbonato acuosa de N3 (70%) 13) Una solución de carbonato acuosa de N6(70%) 14) Una solución de carbonato acuosa de N10(70%)

Tabla 2

	Partes en peso (pbw)
Poliol A[1)]	60
Poliol B[2)]	40
Dietanolamina[3)]	1,0
Trietanolamina[4)]	2,0
Agua	3,20
Estabilizante de espuma A[5)]	1,0
Estabilizante de espuma B[6)]	1,0
TM80[7)]	Isocianato INDEX 105[8)]
1)KC-211, poliol de poliéter, fabricado por Sanyo Kasei K.K(valor de OH=30 mg KOH/g) 2)FA-728R, poliol de polímero, fabricado por Sanyo Kasei K.K(valor de OH=27,5 mg KOH/g) 3) Agente reticulante (fabricado por Kanto Kagaku, K.K.) 4) Agente reticulante (fabricado por Kanto Kagaku, K.K.) 5) Tensoactivo tipo silicona, (fabricado por Toray Silicone K.K) 6) Tensoactivo tipo silicona, (fabricado por Nippon UNICAR CO LTD) 7) Un producto de mezcla de TDI:T-80 (fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) y MDI:MR200(fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) en una proporción de 80/20 8) INDEX=(moles de grupos NCO/moles de grupos OH)x100	

Tabla 3

	Ejemplo de referencia				Ejemplo comparativo			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Cantidad de catalizador(pbw)								
N5	0,73							
N6		0,71						
N8			0,77					
N10				0,84				
L33/NEM					0,88			
PC17						0,82/0,82		
BDMAPA							0,98	
N2								1,15
N3								
N12								
N3 carbonato								
N6 carbonato								
N10 carbonato								
Reactividad (seg)								
Tiempo de crema	12	12	11	11	9,5	10,5	10	9,5
Tiempo de gel	60	60	60	60	60	60	60	60
Tiempo de ascenso	80	80	80	85	85	72	85	85
Propiedades físicas de la espuma								
Densidad total del molde(kg/m^3)	45,1	44,7	45,1	45,5	45,3	44,8	45,5	45,3

Densidad total del molde(kg/m^3)	44,2	42,5	44,3	41,9	43,6	43,6	41,9	43,6
Cantidad de catalizador de amina	Máximo	Máximo						
Volatilizada (µg/g)	20	20	220	290	1140	3980	1410	2216
Moldeabilidad de la espuma	O	O	O	O	O	○	O	O
Propiedades de endurecimiento de la espuma	O	O	O	O	O	O	O	O
Olor de la espuma	O	O	Δ	Δ	X	X	X	X

Tabla 3(cont.)

	Ejemplo comparativo						
	5	6	7	8	9	10	11
Cantidad de catalizador(pbw)							
N5							
N6							
N8							
N10							
L33/NEM							
PC17							
BDMAPA							
N2	1,16						
N3		0,87					
N12			0,88				
N3 carbonato				2,86			
N6 carbonato					2,33		1,23
N10 carbonato						2,76	
Reactividad (seg)							
Tiempo de crema	9	10,5	12	9	10	11	14
Tiempo de gel	60	60	60	60	60	60	106
Tiempo de ascenso	77	72	86	76	80	86	158
Propiedades físicas de la espuma							
Densidad total del molde(kg/m^3)	44,2	44,8	45.3	44,9	45,1	45,1	45,0
Densidad total del molde(kg/m^3)	43,2	43,6	43,6	41,5	42,6	42,8	42,8
Cantidad de catalizador de amina	Como máximo						
Volatilizada (µg/g)	20	20	580	980	1380	1670	320
Moldeabilidad de la espuma	Δ	Δ	O	Δ	O	O	O
Propiedades de endurecimiento de la espuma	X	X	O	X	Δ	Δ	X
Olor de la espuma	O	O	X	X	X	X	Δ

Los métodos de medición para los elementos medidos respectivos fueron los siguientes.

Medición de la reactividad
Tiempo de crema: Tiempo de inicio de la espumación, se medía visualmente el tiempo hasta que la espuma empezaba a ascender.
Tiempo de gel: A medida que transcurría la reacción se medía el tiempo hasta que la sustancia líquida se transformaba en sustancia resinosa.
Tiempo de ascenso: El tiempo hasta que finalizaba el ascenso de la espuma. Se medía visualmente.

Moldeabilidad de la espuma
Se inspeccionaba visualmente y se evaluaba el desbastado celular en la parte superficial de la espuma moldeada como la moldeabilidad:
○: No se observaba desbastado celular
O: Se observaba un parcial desbastado celular
Δ: Se observaba desbastado celular sobre una mitad de la superficie
X: Se observaba desbastado celular en toda la zona de la superficie

Propiedades de endurecimiento de la espuma:
Inmediatamente después de retirar el molde un peso de unos 2 kg se colocaba sobre la espuma durante 5 segundos cada 30 segundos, y se registraba el tiempo hasta que desaparecía la mella en la espuma (medición de la velocidad de endurecimiento) y se evaluaba como una propiedad de endurecimiento del modo siguiente:
O: Tiempo de desaparición de la mella 5 minutos
Δ: Tiempo de desaparición de la mella entre 6 y 8 minutos
X: Tiempo de desaparición de la mella de al menos 8 minutos

Densidad del núcleo de la espuma
La parte central de la espuma moldeada se cortaba de un tamaño de 20x20x5 cm, y se medían el tamaño y el peso con exactitud, y se calculaba la densidad.

Cantidad de catalizador de amina remanente
El catalizador de amina en la espuma se analizaba cuantitativamente por extracción con un disolvente de metanol mientras se calentaba. Es decir, se recortaba un tamaño de 1,5x1, 5x5 cm de espuma, y se medía su densidad y se colocaba en un recipiente resistente a la presión de 20 ml, junto con metanol. Este recipiente se colocaba en el horno a 65ºC durante 48 horas. Al cabo de 48 horas, se confirmaba que no se había producido ningún cambio en el peso y luego se analizaba cuantitativamente el catalizador amínico mediante cromatografía de gas. El valor cuantificado se representaba por µg de catalizador de amina por g de espuma.

Olor de la espuma
Se recortaba un trozo de espuma de 5x5x5 cm, se medía la densidad del núcleo de espuma y secolocaba en un frasco de mayonesa bien tapado. Luego diez monitores olían la espuma y se medía la intensidad del olor.

O : no existía un olor básico
Δ: Se olía un ligero olor
X: Se olía un olor fuerte

En los ejemplos 1 a 4 (ejemplos de referencia), las espumas de poliuretano obtenidas usando los catalizadores (A) tienen un contenido de catalizador de amina volátil de cómo máximo 300 µg/g, por lo que las espumas tienen un débil olor. En particular en los ejemplos 1 y 2, básicamente no queda catalizador de amina, por lo que las espumas no huelen a amina y además la actividad catalítica es extremadamente elevada. Además, las moldeabilidades y las propiedades de endurecimiento de las espumas son buenas, lo que contribuye a la productividad de las espumas.

En los ejemplos comparativos 1 y 2 que son ejemplos de catalizador de amina terciaria que no tienen grupo reactivo en su molécula, un catalizador de amina volátil se mantiene en una gran cantidad en la espuma, y por eso la espuma tiene un olor fuerte.

En el ejemplo comparativo 3 que es un ejemplo de catalizador amínico que tiene un grupo hidroxietilo en su molécula, un catalizador de amina volátil se mantiene en una gran cantidad en la espuma, y por eso la espuma tiene un olor fuerte.

En el ejemplo comparativo 4 que es un ejemplo de catalizador amínico que tiene un grupo amino secundario reactivo en su molécula, un catalizador de amina volátil se mantiene en una gran cantidad en la espuma, y por eso la espuma tiene un olor fuerte.

En los ejemplos comparativos 5 y 6 que son ejemplos de catalizador amínico que tiene una cadena corta de carbonos y que tiene un grupo amino primario reactivo en su molécula, el contenido en catalizador de amina volátil es como máximo de 20 µg/g y básicamente no queda catalizador, por lo que la espuma de poliuretano no tiene olor a amina. Sin embargo, la actividad catalítica es baja, por lo que se precisa una gran cantidad de catalizador, y además, las propiedades físicas de la espuma disminuyen de forma significativa, y además, la moldeabilidad y las propiedades de endurecimiento de la espuma tienden a ser pobres, por lo que la productividad de la espuma tiende a ser pobre.

En el ejemplo comparativo 7 que es un ejemplo de catalizador amínico que tiene una cadena de carbonos larga y que tiene un grupo amino primario reactivo en su molécula, un catalizador de amina volátil se mantiene en una gran cantidad en la espuma, y por eso la espuma tiene un olor fuerte. Además, la actividad catalítica es baja por lo que se requiere una gran cantidad de catalizador.

En los ejemplos comparativos 8 a 10 que son ejemplos de un catalizador que es un carbonato de una amina que tiene un grupo amino primario reactivo en su molécula, un catalizador de amina volátil se mantiene en una gran cantidad en la espuma, y por eso la espuma tiene un olor fuerte. Además, la actividad catalítica es baja por lo que se requiere una gran cantidad de catalizador.

En el ejemplo comparativo 11 que es un ejemplo de catalizador que es un carbonato de una amina que tiene un grupo amino primario reactivo en su molécula, cuya cantidad de amina se ha ajustado para que sea la misma que en el ejemplo 2, el catalizador es insuficiente, por lo que las propiedades en endurecimiento son básicamente pobres, y una ligera cantidad de catalizador de amina volátil se mantiene en la espuma, por lo que la espuma tiene olor a amina.

PREPARACIÓN EJEMPLO 1

Preparación de una solución que contiene un 32,8% de 3-aminoquinuclidina

40,0g de una solución acuosa de sosa cáustica del 30% se añadían a 5,5g de dihidrocloruro de 3-aminoquinuclidina, y seguidamente se agitaba a temperatura ambiente. La solución así obtenida se extraía con 30,0g de benceno dos veces para obtener una capa superior, que se evaporaba para obtener una solución, y 6,6g de dipropilenglicol se añadían a 4,40g de la solución. La pureza de la solución así obtenida se analizaba llevando a cabo un análisis del valor de aminas y un análisis por cromatografía de gas, y era del 32,8%.

EJEMPLO 5 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 12 a 16

Se muestran ejemplos en los cuales se fabricaban espumas de poliuretano flexible de alta resiliencia por medio del catalizador (B) de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos. Como el catalizador se utilizaba un 32,8% de 3-aminoquinuclidina (3-AQ) en el ejemplo 5, y se utilizaba un 33,3% de trietilendiamina (L33), N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)propilendiamina (PC17), tetrametilimino-bis-propilamina (BDMAPA) y dimetilamino propilamina (DMAPA) en los ejemplos comparativos.

Se mezclaban los polioles, el agua, los agentes reticulantes y los estabilizadores de espuma en la proporción de mezcla mostrada en la tabla 4 para preparar una premezcla A. 86,6 g de premezcla A se colocaban en una taza de polietileno de 300 ml, y uno de los catalizadores (B) de la presente invención y los catalizadores de los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 5 se añadían en una cantidad tal que La reactividad resultaba ser de 60 segundos tal como se ha representado por medio del siguiente tiempo de gel, y la temperatura se ajustaba a 20ºC. Un líquido de poliisocianato (TM80) que tiene la temperatura ajustada a 20ºC en un recipiente aparte, se colocaba en el recipiente de la premezcla A en una cantidad tal que el índice de isocianato (proporción molar de grupos de isocianato/grupos OHx100) sería de 105, y se agitaba rápidamente con un agitador a 6000 rpm durante 5 segundos. La solución agitada obtenida por agitación se transfería a un recipiente de polietileno de 2l ajustado a una temperatura de 50ºC, por lo que se medía la reactividad durante la espumación. Luego, se incrementaba la escala de material de partida, y la solución mixta se colocaba en un molde (hecho de aluminio con un diámetro interior de 35x35x10 cm) ajustado a una temperatura de 50ºC de un modo similar, de manera que la densidad total de la espuma podía ser de 45kg/m^3, y después de colocar la tapa, se producía el moldeado de la espuma. Una vez transcurridos los 5 minutos desde el momento en que se introducía la solución mixta, la espuma se retiraba del molde. De la espuma moldeada, se medían y comparaban la moldeabilidad de la espuma, las propiedades de endurecimiento, la densidad total de la espuma, la densidad del núcleo, la cantidad de catalizador de amina volatilizado y el olor de la espuma. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 4

	Partes en peso (pbw)
Poliol A[1)]	60
Poliol B[2)]	40
Dietanolamina[3)]	1,0
Trietanolamina[4)]	2,0
Agua	3,20
Estabilizante de espuma A[5)]	1,0
Estabilizante de espuma B[6)]	1,0
TM80[7)]	Isocianato INDEX 105[8)]

1)KC-211, poliol de poliéter, fabricado por Sanyo Kasei K.K(valor de OH=30 mg KOH/g)
2)FA-728R, poliol de polímero, fabricado por Sanyo Kasei K.K(valor de OH=27,5 mg KOH/g)
3) Agente reticulante (fabricado por Kanto Kagaku, K.K.)
4) Agente reticulante (fabricado por Kanto Kagaku, K.K.)
5) Tensoactivo tipo silicona, (fabricado por Toray Silicone K.K)
6) Tensoactivo tipo silicona, (fabricado por Nippon UNICAR CO LTD)
7) Un producto de mezcla de TDI:T-80 (fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) y MDI:MR200(fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) en una proporción de 80/20
8) INDEX=(moles de grupos NCO/moles de grupos OH)x100

Tabla 5

	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo			
		12	13	14	15
Cantidad de catalizador(pbw)					
3-AQ[1)]	0,95				
L33[2)]		0,88			
PC17[3)]			0,98		
BDMAPA[4)]				1,15	
DMAPA[5)]					0,87
Reactividad (seg)					
Tiempo de crema	13	12	10,5	10	11
Tiempo de gel	60	60	60	60	60

Tiempo de ascenso	81	82	85	85	81
Propiedades físicas de la espuma					
Densidad total del molde(kg/m^3)	45,2	44,7	45,5	45,3	44,8
Densidad núcleo del molde(kg/m^3)	44,3	42,5	41,9	43,6	43,6
Cantidad de catalizador de amina Volatilizada (µg/g)	Máximo 20	1140	1410	2216	máximo 20
Moldeabilidad de la espuma	O	O	O	O	Δ
Propiedades de endurecimiento de la espuma	O	O	O	O	X
Olor de la espuma	O	X	X	X	O

1) Una solución de dipropilenglicol que contiene 32,8% de 3-aminoquinuclidina
2) Una solución de dipropilenglicol que contiene 33,3% de trietilendiamina(fabricada por TOSOH CORPORATON)
3) N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)propilendiamina
4) 4) Tetrametilimino-bis-propilamina
5) Dimetilaminopropilamina

Los métodos de medición para los elementos medidos fueron los siguientes.

Medición de la reactividad
Tiempo de crema: Tiempo de inicio de la espumación, se medía visualmente el tiempo hasta que la espuma empezaba a ascender.
Tiempo de gel: A medida que transcurría la reacción se medía el tiempo hasta que la sustancia líquida se transformaba en sustancia resinosa.
Tiempo de ascenso: El tiempo hasta que finalizaba el ascenso de la espuma. Se medía visualmente.

Moldeabilidad de la espuma
Se inspeccionaba visualmente y se evaluaba el desbastado celular en la parte superficial de la espuma moldeada como la moldeabilidad:
O: Se observaba un parcial desbastado celular
Δ: Se observaba desbastado celular sobre una mitad de la superficie
X: Se observaba desbastado celular en toda la zona de la superficie

Propiedades de endurecimiento de la espuma:
Inmediatamente después de retirar el molde un peso de unos 2 kg se colocaba sobre la espuma durante 5 segundos cada 30 segundos, y se registraba el tiempo hasta que desaparecía la mella en la espuma (medición de la velocidad de endurecimiento) y se evaluaba como una propiedad de endurecimiento del modo siguiente:
O: Tiempo de desaparición de la mella 5 minutos
Δ: Tiempo de desaparición de la mella entre 6 y 8 minutos
X: Tiempo de desaparición de la mella de al menos 8 minutos

Densidad del núcleo de la espuma
La parte central de la espuma moldeada se cortaba de un tamaño de 20x20x5 cm, y se medían el tamaño y el peso con exactitud, y se calculaba la densidad.

Cantidad de catalizador de amina remanente
El catalizador de amina en la espuma se analizaba cuantitativamente por extracción con un disolvente de metanol mientras se calentaba. Es decir, se recortaba un tamaño de 1,5x1, 5x5 cm de espuma, y se medía su densidad y se colocaba en un recipiente resistente a la presión de 20 ml, junto con metanol. Este recipiente se colocaba en el horno a 65ºC durante 48 horas. Al cabo de 48 horas, se confirmaba que no se había producido ningún cambio en el peso y luego se analizaba cuantitativamente el catalizador amínico mediante cromatografía de gas. El valor cuantificado se representaba por µg de catalizador de amina por g de espuma.

Olor de la espuma
Se recortaba un trozo de espuma de 5x5x5 cm, se medía la densidad del núcleo de espuma y se colocaba en un frasco de mayonesa bien tapado. Luego diez monitores olían la espuma y se medía la intensidad del olor.
O : no existía un olor básico
Δ: Se olía un ligero olor
X: Se olía un olor fuerte

Como es evidente del ejemplo 5, una espuma de poliuretano obtenida usando el catalizador de la presente invención tienen un contenido de catalizador de amina volátil de cómo no más de 20 µg/g y básicamente no queda catalizador de amina, por lo que la espuma no tiene olor a amina. Además la actividad catalítica es extremadamente elevada y del mismo nivel que la de trietilendiamina (ejemplo comparativo 12) que se utiliza convencionalmente para espumas

flexibles de poliuretano. Además, la moldeabilidad y las propiedades de endurecimiento de la espumas son buenas, lo que contribuye a la productividad de la espuma.

Mientras, en el ejemplo comparativo 12 que es un ejemplo de catalizador de amina terciaria que no tiene grupo reactivo en su molécula, un catalizador de amina volátil se mantiene en gran cantidad en la espuma, por lo que la espuma tiene un olor fuerte. En el ejemplo comparativo 13 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo hidroxietilo en su molécula, un catalizador de amina volátil se descarga en gran cantidad de la espuma. En el ejemplo comparativo 14 que es un ejemplo de catalizador de amina terciaria que no tiene grupo reactivo en su molécula, un catalizador de amina volátil se mantiene en gran cantidad en la espuma, por lo que la espuma tiene un olor fuerte. En el ejemplo comparativo 15 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo amino primario en su molécula, el contenido de catalizador de amina volátil es como máximo de 20 µg/g y básicamente no queda catalizador de amina en la espuma de poliuretano, por lo que la espuma no tiene olor a amina como en el caso del ejemplo 5. Sin embargo, la moldeabilidad y las propiedades de endurecimiento de la espuma son pobres, por lo que la productividad de la espuma es baja.

PREPARACIÓN EJEMPLO 2

Preparación de una solución que contiene 33,3% de una composición de quinuclidinilurea

160,0g de una solución acuosa de sosa cáustica del 30% se añadían a 22,0g de dihidrocloruro de 3-aminoquinuclidina, y seguidamente se agitaba a temperatura ambiente. La solución así obtenida se extraía con 80,0g de benceno dos veces para obtener una solución superior, que se evaporaba para obtener una solución. 6,9 g de urea se añadían a 17,6 g de la solución (la cantidad de 3-aminoquinuclidina:14,4 g). La solución así obtenida se hacía reaccionar a 160ºC durante 8 horas y después de la reacción, se eliminaba un componente volátil para obtener 19,3 g de composición de 3-quinuclidinilurea. Se añadían 38,6 g de dipropilenglicol y se sometían a una prueba de espumación. La composición de la solución se muestra en la tabla 6.

EJEMPLO 6 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 16 a 19

Se muestran ejemplos en los cuales se fabricaban espumas de poliuretano flexible de alta resiliencia por medio del catalizador (C) de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos. Como catalizadores se utilizaba el 33,3% de composición de 3-aminoquinuclidinilurea (QU33) obtenido en la preparación del ejemplo 2 en el ejemplo 6, y se utilizaba el 33,3% de trietilendiamina (L33), N-(3-dimetilaminopropil)-urea (urea A), N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea (urea B) y dimetilamino propilamina (DMAPA) en los ejemplos comparativos 16 a 19, respectivamente.

Se mezclaban los polioles, el agua, los agentes reticulantes y los estabilizadores de espuma en la proporción de mezcla mostrada en la tabla 8 para preparar una premezcla A. 86,6 g de premezcla A se colocaban en un recipiente de polietileno de 300 ml, y uno de los catalizadores de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 7 se añadía en una cantidad tal que la reactividad resultaba ser de 60 segundos tal como se ha representado por medio del siguiente tiempo de gel, y la temperatura se ajustaba a 20ºC. Un líquido de poliisocianato (TM80) que tiene la temperatura ajustada a 20ºC en un recipiente aparte, se colocaba en el recipiente de la premezcla A en una cantidad tal que el índice de isocianato (proporción molar de grupos de isocianato/grupos OHx100) sería de 105, y se agitaba rápidamente con un agitador a 6000 rpm durante 5 segundos. La solución agitada obtenida por agitación se transfería a un recipiente de polietileno de 2l ajustado a una temperatura de 50ºC, por lo que se medía la reactividad durante la espumación. Luego, se incrementaba la escala de material de partida, y la solución mixta se colocaba en un molde (hecho de aluminio con un diámetro interior de 35x35x10 cm) ajustado a una temperatura de 50ºC de un modo similar, de manera que la densidad total de la espuma podía ser de 45kg/m^3, y después de colocar la tapa, se producía el moldeado de la espuma. Una vez transcurridos los 5 minutos desde el momento en que se introducía la solución mixta, la espuma se retiraba del molde. De la espuma moldeada, se medían y comparaban la moldeabilidad de la espuma, la densidad total de la espuma, la densidad del núcleo y el olor de la espuma. Se medía además el olor del catalizador. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 6

Catalizador	Peso%
3-quinuclidinilurea	28,0
Bis(3-quinuclidinil)-urea	4,0
Urea	1,3
Dipropilenglicol	66,7

Tabla 7

Catalizador
QU33[1)]
L33[2)]
Urea A[3)]

Urea B[4)] DMAPA[5)]
1) Una solución de dipropilenglicol que contiene 33,3% de una composición de quinuclidinilurea 2) Una solución de dipropilenglicol que contiene 33,3% de trietilendiamina 3) N-(3-dimetilaminopropil)-urea 4) N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea 5) 3-(dimetilamino)-propilamina

Tabla 8

	Partes en peso (pbw)
Poliol A[1)]	60
Poliol B[2)]	40
Dietanolamina[3)]	1,0
Trietanolamina[4)]	2,0
Agua	3,20
Estabilizante de espuma A[5)]	1,0
Estabilizante de espuma B[6)]	1,0
Agente conector[7)]	0,2-0
TM80[8)]	Isocianato INDEX 105[9)]
1)KC-211, poliol de poliéter, fabricado por Sanyo Kasei K.K(valor de OH=30 mg KOH/g) 2)FA-728R, poliol de polímero, fabricado por Sanyo Kasei K.K(valor de OH=27,5 mg KOH/g) 3) Agente reticulante (fabricado por Kanto Kagaku, K.K.) 4) Agente reticulante (fabricado por Kanto Kagaku, K.K.) 5) Tensoactivo tipo silicona, (fabricado por Toray Silicone K.K) 6) Tensoactivo tipo silicona, (fabricado por Nippon UNICAR CO LTD) 7)NEF024 (fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) 7) Un producto de mezcla de TDI:T-80 (fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) y MDI:MR200(fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) en una proporción de 80/20 8) INDEX=(moles de grupos NCO/moles de grupos OH)x100	

Tabla 9

	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 16	17	18	19
Cantidad de catalizador(pbw)					
QU33	1,10				
L33		0,88			
Urea A			1,00		
Urea B				1,13	
DMAPA					0,87
Reactividad (seg)					
Tiempo de crema	13	12	10,5	10,5	10,5
Tiempo de gel	60	60	60	60	60
Tiempo de ascenso	79	82	74	73	72
Catalizador					
Olor del catalizador	O	X			
Propiedades físicas de la espuma					
Densidad total del molde(kg/m^3)	45,0	44,7	44,8	45,1	44,8
Densidad núcleo del molde(kg/m^3)	43,9	42,5	43,4	43,9	43,6
Olor de la espuma	O	X	O	O	O

Los métodos de medición para los elementos medidos fueron los siguientes.

Medición de la reactividad
Tiempo de crema: Tiempo de inicio de la espumación, se medía visualmente el tiempo hasta que la espuma empezaba a ascender.
Tiempo de gel: A medida que transcurría la reacción se medía el tiempo hasta que la sustancia líquida se transformaba en sustancia resinosa.
Tiempo de ascenso: El tiempo hasta que finalizaba el ascenso de la espuma. Se medía visualmente.

Olor del catalizador
10 g de catalizador se colocaban en un frasco de muestra de 20 ml, y diez monitores evaluaban el olor manteniendo una distancia de 10 cm entre la muestra y sus narices, y se medía la intensidad del olor.

O: No se olía prácticamente nada
Δ: Se olía claramente un olor
X: Se olía un fuerte olor

Densidad del núcleo de la espuma
La parte central de la espuma moldeada se cortaba de un tamaño de 20x20x5 cm, y se medían el tamaño y el peso con exactitud, y se calculaba la densidad del núcleo.

Olor de la espuma
Se recortaba un trozo de espuma de 5x5x5 cm, se medía la densidad del núcleo de espuma y se colocaba en un frasco de mayonesa bien tapado. Luego diez monitores olían la espuma y se medía la intensidad del olor.

O : no existía un olor básico
Δ: Se olía un ligero olor
X: Se olía un olor fuerte

En el ejemplo 6, que es un ejemplo donde se usaba un 33,3% del producto del catalizador (C) de la presente invención el catalizador de amina no tiene prácticamente olor. Además la actividad catalítica está al mismo nivel que la de los ejemplos comparativos 17 a 19 donde los catalizadores son productos del 100%, y la actividad es próxima a la del catalizador muy activo la trietilendiamina (ejemplo comparativo 16) que se utiliza convencionalmente para la producción de espumas flexibles de poliuretano.

Mientras, en el ejemplo comparativo 16 que es un ejemplo de catalizador de amina terciaria que no tiene grupo reactivo en su molécula, se huele un olor de catalizador de amina. Además la espuma huele a amina. En el ejemplo comparativo 17 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo ureido ($CONH_2$) en su molécula, aunque básicamente no se huele el catalizador de amina, la actividad catalítica es baja. En el ejemplo comparativo 18 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo urea (NHCONH) en su molécula, se huele a catalizador de amina y la actividad catalítica es baja. En el ejemplo comparativo 19 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo amino primario en su molécula, se huele el olor desagradable del catalizador de amina.

EJEMPLO 7 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 20 A 23

Se muestran ejemplos en los cuales las espumas de poliuretano rígido se fabricaban por medio del catalizador (C) de la presente invención y de catalizadores de ejemplos comparativos. Como catalizadores se utilizaba el 33,3% de composición de 3-aminoquinuclidinilurea (QU33) obtenido en la preparación del ejemplo 2, en el ejemplo 7, y se utilizaba el 33,3% de trietilendiamina (L33), N-(3-dimetilaminopropil)-urea (urea A), N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea (urea B) y dimetiletanolamino (DMEA) en los ejemplos comparativos 21 a 24, respectivamente.

Se mezclaban los polioles, el agua, un estabilizante de espuma y un agente hinchante en la proporción de mezcla mostrada en la tabla 11 para preparar una premezcla BA. 48,6 g de premezcla B se colocaban en un recipiente de polietileno de 300 ml, y uno de los catalizadores (C) de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 10 se añadía en una cantidad tal que la reactividad resultaba ser de 60 segundos tal como se ha representado por medio del siguiente tiempo de gel, y la temperatura se ajustaba a 20ºC. Un líquido de poliisocianato (MR200) que tiene la temperatura ajustada a 20ºC en un recipiente aparte, se colocaba en el recipiente de la premezcla B en una cantidad tal que el índice de isocianato (proporción molar de grupos de isocianato/grupos OHx100) sería de 110, y se agitaba rápidamente con un agitador a 6500 rpm durante 5 segundos. La solución agitada obtenida por agitación se transfería a un recipiente de polietileno de 2l ajustado a una temperatura de 40ºC, por lo que se medía la reactividad durante la espumación. De la espuma moldeada, se medían la densidad del núcleo, el aspecto de la espuma y el olor de la espuma. Se medía además el olor del catalizador. Los resultados se muestran en la tabla 12.

Tabla 10

Catalizador
QU33[1)] L33[2)] Urea A[3)] Urea B[4)] DMAPA[5)]
1) Una solución de dipropilenglicol que contiene 33,3% de una composición de quinuclidinilurea 2) Una solución de dipropilenglicol que contiene 33,3% de trietilendiamina 3) N-(3-dimetilaminopropil)-urea 4) N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea 5) Dimetiletanolamina

Tabla 11

	Partes en peso (pbw)
Poliol C[1)]	50
Poliol D[2)]	50
Agua	1,8
Estabilizante de espuma [3)]	1,5
Agente hinchante[4)]	30
c-MDI[5)]	Isocianato INDEX 110[6)]
1)SU-464, poliol de poliéter, fabricado por Mitsui Chemicals (valor de OH=450 mg KOH/g) 2)NT-400, poliol de poliéter, fabricado por Mitsui Chemicals (valor de OH=390 mg KOH/g) 3) SZ-1627, tensoactivo tipo silicona, fabricado por Nippon UNICAR CO LTD 4) HCFC-141b, fabricado por CENTRAL GLASS CO., LTD. 5) MDI: MR200, fabricado por Nippon Polyurethane K.K. 6) INDEX=(moles de grupos NCO/moles de grupos OH) x100	

Tabla 12

	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 20	21	22	23
Cantidad de catalizador(pbw)					
QU33	3,3				
L33		2,6			
Urea A			3,0		
Urea B				3,4	
DMEA					3,7
Reactividad (seg)					
Tiempo de crema	19	20	10	11	14
Tiempo de gel	60	59	60	60	60
Tiempo sin adherencia	76	70	78	79	84
Tiempo de ascenso	94	95	90	90	97
Catalizador					
Olor del catalizador	O	X	O	Δ	X
Propiedades físicas de la espuma					
Densidad del núcleo libre(kg/m^3)	27,6	27,6	25,4	25,6	25,4
Aspecto de la espuma	O	O	O	O	Δ
Olor de la espuma	O	X	O	O	O

Los métodos de medición para los elementos medidos fueron los siguientes.

Medición de la reactividad
Tiempo de crema: Tiempo de inicio de la espumación, se medía visualmente el tiempo hasta que la espuma empezaba a ascender.
Tiempo de gel: A medida que transcurría la reacción se medía el tiempo hasta que la sustancia líquida se transformaba en sustancia resinosa.
Tiempo de ascenso: El tiempo hasta que finalizaba el ascenso de la espuma. Se medía visualmente.

Olor del catalizador
10 g de catalizador se colocaban en un frasco de muestra de 20 ml, y diez monitores evaluaban el olor manteniendo una distancia de 10 cm entre la muestra y sus narices, y se medía la intensidad del olor.

O: No se olía prácticamente nada
Δ: Se olía claramente un olor
X: Se olía un fuerte olor

Densidad del núcleo de la espuma
La parte central de la espuma moldeada se cortaba de un tamaño de 20x20x5 cm, y se medían el tamaño y el peso con exactitud, y se calculaba la densidad del núcleo.

Aspecto de la espuma
Una hora después de la espumación, toda la espuma se sacaba del recipiente de polietileno de 2l y se inspeccionaba visualmente la rugosidad o el desbastado celular en la superficie de la espuma.

O: En el fondo no se observaba desbastado celular
Δ: Se observaba un ligero desbastado celular
X: Desbastado celular observado en toda la zona

Olor de la espuma

De la espuma en la que se medía la densidad del núcleo de espuma se recortaba un trozo de 5x5x5 cm, y se colocaba en un frasco de mayonesa bien tapado. Luego diez monitores olían la espuma y se medía la intensidad del olor.

O: no existía un olor básico
Δ: Se olía un ligero olor
X: Se olía un olor fuerte

En el ejemplo 7, que es un ejemplo donde se usaba un 33,3% de producto del catalizador (C) de la presente invención, el catalizador de amina no tiene prácticamente olor. Además la actividad catalítica está al mismo nivel que la de los ejemplos comparativos 21 a 23 donde los catalizadores son productos del 100%, y la actividad es próxima a la del trietilendiamina (ejemplo comparativo 20) que muestra una elevada actividad catalítica.

Mientras, en el ejemplo comparativo 20 que es un ejemplo de catalizador de amina terciaria que no tiene grupo reactivo en su molécula, se huele un olor de catalizador de amina. Además la espuma huele a amina. En el ejemplo comparativo 21 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo ureido ($CONH_2$) en su molécula, aunque básicamente no se huele el catalizador de amina, la actividad catalítica es baja. En el ejemplo comparativo 22 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo urea (NHCONH) en su molécula, se huele a catalizador de amina y la actividad catalítica es baja. En el ejemplo comparativo 23 que es un ejemplo de catalizador de amina que tiene un grupo amino primario en su molécula, se huele el olor desagradable del catalizador de amina.

EJEMPLOS 8 A 12 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 25 A 32

Se muestran ejemplos en los que las espumas de poliuretano semirrígidas se fabricaban por medio del catalizador (D) de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos.

Poliol E, agua y trietanolamina se mezclaban en una proporción de mezcla mostrada en la tabla 13 para obtener la premezcla (C). 105,8 g de la premezcla C se colocaban en un recipiente de polietileno de 300 ml, y uno de los catalizadores (D) de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 14 se añadía en una cantidad tal que la reactividad resultaba ser de 50 segundos tal como se ha representado por medio del siguiente tiempo de gel, y la temperatura se ajustaba a 20ºC. Un líquido de poliisocianato que tiene la temperatura ajustada a 20ºC en un recipiente aparte, se colocaba en el recipiente de la premezcla C en una cantidad de 61,5 g con lo que el índice de isocianato (proporción molar de grupos de isocianato/grupos OHx100) sería de 105, y se agitaba rápidamente con un agitador a 6000 rpm durante 5 segundos. La solución agitada obtenida por agitación se transfería a un recipiente de polietileno de 2l ajustado a una temperatura de 40ºC, por lo que se medía la reactividad durante la espumación.

Luego del mismo modo y en la misma escala, la solución agitada se colocaba en un molde (hecho de aluminio y que tiene unas dimensiones interiores de 200x200x15mm) a una temperatura de 40ºC de su borde, y tras colocar una tapa, se realizaba el moldeo de la espuma. Al cabo de 2 minutos se retiraba la espuma del molde. De la espuma moldeada se medían y comparaban los valores de la moldeabilidad de la espuma, la densidad total de la espuma, la cantidad de catalizador de amina volatilizada y el olor de la espuma. Los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 13

	Partes en peso (pbw)
Poliol E[1)]	100
Trietanolamina[2)]	3
Agua	2,8
Catalizador	Varies
Isocianato A[3)]	Isocianato INDEX 105[4)]
1)FA703, poliol de poliéter, fabricado por Sanyo Kasei K.K.(valor de OH=34 mg KOH/g) 2) Agente reticulante (fabricado por Kanto Kagaku K.K.) 3) D-Nml: MR200 (fabricado por Nippon Polyurethane K.K.) 4) INDEX=(moles de grupos NCO/moles de grupos OH) x100	

Tabla 14

	Ejemplo				
	8	9	10	11	12
Cantidad de catalizador(pbw)					
2MIZPO[5)]	0,45	0,45	0,27		
IZPO[6)]				0,60	
IZPA[7)]					0,40
DETAPO[8)]	0,50		0,65	0,50	
DMAEO[9)]		0,38			0,38
L33[10)]					
ET[11)]					
DMAPA[12)]					

BDMAPA[13)] TMAEEA[14)]					
Reactividad (seg)					
Tiempo de crema	15	14	13	13	12
Tiempo de gel	50	49	49	50	49
Tiempo de ascenso	71	72	69	71	69
Propiedades físicas de la espuma					
Densidad de la espuma en el	122	120	118	120	118
molde(kg/m3)	49	37	43	41	42
Cantidad de catalizador de amina volatilizado (µg/g)	13	12	13	13	13
Dureza de la espuma en la retirada del molde (Shore C)	O	O	O	O	O
Moldeabilidad de la espuma	○	○	○	○	○
Olor de la espuma					

Tabla 14(cont.)

	Ejemplo Comparativo							
	24	25	26	27	28	29	30	31
Cantidad de catalizador(pbw)								
2MIZPO[5)]						1,60		
IZPO[6)]								
IZPA[7)]								
DETAPO[8)]							0,80	
DMAEO[9)]								0,58
L33[10)]	0,85							
ET[11)]		0,33						
DMAPA[12)]			1,00					
BDMAPA[13)]				1,25				
TMAEEA[14)]					0,93			
Reactividad (seg)								
Tiempo de crema	18	11	14	15	15	16	12	12
Tiempo de gel	50	50	48	50	50	51	49	49
Tiempo de ascenso	76	80	71	78	77	78	70	71
Propiedades físicas de la espuma								
Densidad de la espuma en el	148	100	141	140	128	145	111	108
molde(kg/m3)	1680	1310	14	265	1510	283	97	78
Cantidad de catalizador de amina volatilizado (µg/g)	3	6	0	0	15	3	14	13
Dureza de la espuma en la retirada del molde (Shore C)	Δ	X	X	Δ	X	○	X	X
Moldeabilidad de la espuma	Δ	X	○	Δ	X	Δ	O	O
Olor de la espuma								

5) 1-(2-hidroxipropil)-2-metilimidazol (producto sintético)
6) 1-(2-hidroxipropil)imidazol (producto sintético)
7) 1-(3'-aminopropil)imidazol (producto sintético)
8) Una mezcla que comprende N,N,N';N''-tetrametil-N''-(2-hidroxipropil)dietilentriamina y N,N,N'',N''-tetrametil-N'-(2-hidroxipropil)dietilentriamina (producto sintético)
9) N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)-bis(aminoetil)éter (JEFFCAT-ZF10, fabricado por Hantsman)
10) Una solución de dipropilenglicol que contiene 33,3% de trietilendiamina (TEDA-L33), fabricado por TOSOH CORPORATION)
11) Una solución de dipropilenglicol que contiene 70% de bis(2-dimetilaminoetil)éter (TOYOCAT-ET, fabricado por TOSOH CORPORATION)
12) N,N-dimetilpropanodiamina (reactivo)
13) Bis(3-dimetilaminopropil)amina (reactivo)
14) N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)etilendiamina (TOYOCAT-RX5) , fabricado por TOSOH CORPORATION

Los métodos de medición para los elementos medidos fueron los siguientes.

Medición de la reactividad
Tiempo de crema: Tiempo de inicio de la espumación, se medía visualmente el tiempo hasta que la espuma empezaba a ascender.
Tiempo de gel: A medida que transcurría la reacción se medía el tiempo hasta que la sustancia líquida se transformaba en sustancia resinosa.
Tiempo de ascenso: El tiempo hasta que finalizaba el ascenso de la espuma se medía visualmente.

Dureza de la espuma en el momento de su retirada del molde
Se mide mediante el medidor de dureza Shore-C inmediatamente después de retirar la espuma del molde.

Moldeabilidad de la espuma
Se inspeccionaba y evaluaba visualmente el vacío y el desbastado celular de la espuma moldeada así como la moldeabilidad del modo siguiente:
○: No se observa vacío o desbastado celular
O: Se observa un parcial vacío y desbastado celular
Δ: Se observa vacío y desbastado celular sobre una mitad de la superficie
X: Se observa vacío y desbastado celular sobre toda la zona de la superficie

Densidad de la espuma en el molde
La parte central de la espuma moldeada se cortaba de un tamaño de 200x200x15 mm, y se medían el tamaño y el peso con exactitud, y se calculaba la densidad del núcleo. Se puede considerar que cuanto menor es la densidad en el molde mejor es la fluidez de la espuma.

Cantidad de catalizador de amina volatilizado
El análisis cuantitativo se llevaba a cabo de acuerdo con un método de DIN75201-G donde se medía la cantidad de catalizador de amina volatilizada de la espuma y condensada. Es decir, se cortaban cinco láminas de espuma que tienen un tamaño de 50x50x10 mm de la espuma moldeada y se colocaban en un frasco aparte de fondo plano de 500 ml, que se recubría de una lámina de aluminio. Luego, se colocaba una tapa superior de un frasco aparte modificada de manera que el agua refrigerante podía circular en un espacio vacío, sobre el frasco desplazable de 500 ml de volumen y base plana y se fijaba mediante unas pinzas. Este recipiente se sumergía en un baño de aceite a 100ºC durante 48 horas. Al cabo de las 48 horas, el catalizador de amina depositado sobre la lámina de aluminio se recogía en metanol y se analizaba cuantitativamente mediante cromatografía de gas. El valor cuantificado se representaba en µg de catalizador de amina por g de espuma.

Olor de la espuma
De la espuma moldeada se recortaba un tamaño de espuma de 50x50x10mm y se ponía en un frasco de mayonesa y se tapaba. Luego el olor de la espuma era analizado por 10 monitores y se medía la intensidad del olor.

○: No se olía prácticamente nada
O: Se olía un ligero olor
Δ: Se olía claramente un olor
X: Se olía un fuerte olor

Como es evidente de los ejemplos 8 a 12, las espumas de poliuretano obtenidas usando el catalizador (D) de la presente invención tienen un contenido bajo en catalizador de amina volátil. De acuerdo con ello, la espuma tiene un olor débil. Además el grado de vacío y desbastado celular es pequeño, la moldeabilidad de las espumas es buena, y además la dureza de las espumas en el momento de la retirada del molde es elevada, y los productos espumados se pueden sacar de los moldes en un periodo de tiempo corto, lo que contribuye a la productividad de las espumas.

Mientras, en los ejemplos comparativos 24 y 25 que son ejemplos de un catalizador de amina convencional, un catalizador de amina volátil se descarga en una gran cantidad de las espumas, por lo que las espumas tienen un olor fuerte. En el ejemplo comparativo 26 que es un ejemplo de un catalizador de amina que tiene un grupo amino primario en su molécula, la dureza de la espuma en el momento de la retirada del molde es mínima y es imposible sacar el producto espumado del molde en un periodo corto de tiempo, por lo que la productividad de la espuma es baja. En el ejemplo comparativo 27 que es un ejemplo de un catalizador que tiene un grupo amino secundario en su molécula, un catalizador de amina volátil se descarga de la espuma, por lo que la espuma tiene un olor. En el ejemplo comparativo 28 que es un ejemplo de un catalizador que tiene un grupo hidroxietilo en su molécula, un catalizador de amina volátil se descarga en una gran cantidad de la espuma. En el ejemplo comparativo 29 que es un ejemplo donde el compuesto amínico de fórmula (5) contenido en el catalizador (D) de la presente invención se utilizaba solo, la actividad catalítica es baja y por consiguiente se requiere una gran cantidad de catalizador, por lo que se descarga un catalizador de amina volátil en una gran cantidad de la espuma. Además, la dureza de la espuma en el momento de la retirada del molde es baja, por lo que la productividad de la espuma es baja. En los ejemplos comparativos 30 y 31 que son ejemplos donde el compuesto de la fórmula (6) contenido en el catalizador (D) de la presente invención se utilizaba sólo, aunque el endurecimiento de la resina de poliuretano es rápido, la moldeabilidad de la espuma es pobre.

EJEMPLOS 13 A 17 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 32 A 38

Se muestran ejemplos en los que las espumas de poliuretano tipo flexible de poliéster se fabricaban por medio del catalizador de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos.

Poliol F, agua y estabilizadores de espuma se mezclaban en una proporción de mezcla mostrada en la tabla 15 para preparar la premezcla (D). 447,5 g de premezcla D se colocaban en un recipiente de polietileno de 2l, y uno de los catalizadores (D) de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 16se añadía en una cantidad tal que la reactividad resultaba ser de 60 segundos tal como se ha representado por medio del siguiente tiempo de gel, y la temperatura se ajustaba a 25ºC. 192,6 g de un poliisocianato líquido (T-80) que tiene la temperatura ajustada a 25ºC en un recipiente aparte, se colocaba en el recipiente de la premezcla D y se agitaba rápidamente con un agitador a 6000 rpm durante 5 segundos. La solución agitada obtenida por agitación se colocaba en un molde (hecho de aluminio, que tiene unas dimensiones interiores de 25x25x25 cm y que no tiene tapa superior) ajustado a una temperatura de 40ºC, y se realizaba el moldeado de la espuma. Transcurridos 20 minutos, se retiraba la espuma del molde. Al cabo de un día, se evaluaba la moldeabilidad a partir del aspecto de la espuma moldeada. Luego se cortaba la espuma moldeada y se medían y comparaban la densidad del núcleo, la permeabilidad del aire, las propiedades físicas de la espuma, la cantidad de catalizador de amina volatilizada y el olor de la espuma. Los resultados se muestran en la tabla 16.

Tabla 15

	Partes en peso (pbw)
Poliol F[15)]	100
Agua	3,8
Estabilizador de espuma A[16)]	1,5
Catalizador	Varies
Isocianato B[17)]	Isocianato INDEX 100[4)]
1)Desmophen 2200, poliol de poliéter, fabricado por BAYER AG (valor de OH=60 mg KOH/g) 2) l-532, tensoactivo tipo silicona, fabricado por Nippon UNICAR CO LTD 4) t-80, Diisocianato de tolueno, fabricado por Nippon Polyrethane K.K.	

Tabla 16

	Ejemplo				
	13	14	15	16	17
Cantidad de catalizador(pbw)					
2MIZPO[5)]	0,46				
IZPO[6)]		0,52	0,54	0,55	
IZPA[7)]					0,45
DETAPO[8)]	0,12	0,20		0,12	
DMAEO[9)]			0,13		0,13
DB[18)]					
NEM[19)]					
DMAPA[12)]					
Reactividad (seg)					
Tiempo de crema	13	12	13	13	12
Tiempo de gel	60	61	61	61	60
Tiempo de ascenso	72	74	73	73	73
Propiedades físicas de la espuma					
Moldeabilidad de la espuma	O	O	O	O	O
Densidad del núcleo(kg/m3)	30	31	29	30	30
Permeabilidad del aire de la espuma(ft3/min)	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6
Elongación (%)	194	192	188	191	187
Resistencia a la tracción (kN/m^2)	123	125	128	125	127
Resistencia al calor y humedad permanentes	20	21	21	21	21
Cantidad de catalizador de amina volatilizado (µg/g)	37	44	46	48	46
Olor de la espuma	○	○	○	○	○

tabla 16 (cont.)

	Ejemplo						
	32	33	34	35	36	37	38
Cantidad de catalizador(pbw)							
2MIZPO[5)]				0,75			
IZPO[6)]					1,19		
IZPA[7)]							
DETAPO[8)]						0,55	
DMAEO[9)]							0,50
DB[18)]	1,50						
NEM[19)]		1,80’					
DMAPA[12)]			0,51				
Reactividad (seg)							

Tiempo de crema	13	13	12	13	13	10	10
Tiempo de gel	61	64	62	60	59	60	58
Tiempo de ascenso	72	76	75	75	77	73	70
Propiedades físicas de la espuma							
Moldeabilidad de la espuma	O	O	Δ	O	O	X	X
Densidad del núcleo(kg/m3)	30	31	32	31	33	contracción espuma	
Permeabilidad del aire de la espuma(ft3/min)	0,4	0,6	0,0	0,6	0,9		
Elongación (%)	174	162	165	198	210		
Resistencia a la tracción (kN/m^2)	127	120	120	129	138		
Resistencia al calor y humedad permanentes	22	21	43	31	30		
Cantidad de catalizador de amina volatilizado (µg/g)	3650	3450	7	250	220		
Olor de la espuma	X	X	○	Δ	Δ		

18) N,N-dimetilbenzilamina (reactivo)
19) N-etilmorfolina (reactivo)

Moldeabilidad de la espuma
Se evaluaba el estado de deformación debido al encogimiento de la espuma moldeada del modo siguiente:

O: No se observaba deformación
Δ: Se observaba una ligera deformación
X: La espuma se encoge a aproximadamente la mitad de su volumen

Densidad del núcleo de espuma
La parte central de la espuma moldeada se cortaba de un tamaño de 20x20x20 cm y se medían el tamaño y el peso con exactitud, y se calculaba la densidad del núcleo.

Permeabilidad del aire de la espuma
La parte central de la espuma en la cual se medía la densidad de la misma se recortaba de un tamaño de 50x50x25 mm, y se medía la cantidad de flujo de aire por medio de un aparato medidor de la permeabilidad de alire (Air Flow Apparatus Model DA, fabricado por Dow).

Propiedades físicas de la espuma
De acuerdo con JIS K7311-1995, de la espuma, de la cual se medía la densidad del núcleo de espuma, se determinaban las propiedades de elongación y la resistencia a la tracción de la espuma. La deformación permanente por compresión por calor y humedad se medía conforme a JIS K6401-1980 a 50ºC durante 22 horas a una humedad del 95% y bajo una compresión del 50%.

Cantidad de catalizador de amina volatilizado
Medido usando el mismo método al mencionado con anterioridad.

Olor de la espuma
Medido usando el mismo método al mencionado con anterioridad.
Tal como resulta evidente de los ejemplos 13 a 17, las espumas de poliuretano obtenidas usando los catalizadores de la presente invención tienen un contenido bajo en amina volátil, por lo que las espumas tienen un olor débil. Además, la permeabilidad del aire de las espumas es elevada, por lo que las espumas están libres de deformación debido a la contracción después del moldeo de la espuma.

Mientras, en los ejemplos comparativos 32 y 33 que son ejemplos de un catalizador de amina terciaria convencional, un catalizador de amina volátil se descarga en una gran cantidad de la espuma, por lo que la espuma tiene un olor fuerte. En el ejemplo comparativo 34 que es un ejemplo de un catalizador de amina que tiene un grupo amino primario en su molécula, la espuma es pobre en permeabilidad de aire y sufre una deformación debido a la contracción y la elongación y la deformación permanente por compresión debido al calor y humedad como propiedades físicas son pobres. En los ejemplos comparativos 35 y 36 que son ejemplos donde el compuesto amínico de fórmula (5) contenido en el catalizador (D) de la presente invención se utiliza por sí solo, la actividad catalítica es baja y por consiguiente se requiere una gran cantidad de catalizador, por lo que el catalizador de amina volátil se descarga en gran cantidad de la espuma, por lo que la espuma tiene un olor. En los ejemplos comparativos 37 y 38 que son ejemplos en los que el compuesto amínico de la fórmula (6) contenido en el catalizador (D) de la presente invención se utiliza por sí solo, las espumas no tienen permeabilidad al aire, las espumas se contraen gradualmente después del moldeado de la espuma y se deforman de forma significativa, por lo que no pueden ser comercializadas.

PREPARACIÓN EJEMPLO 3

Preparación de una solución que contiene un 60% de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea

60,0g de urea se añadían a 139,2 g de 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol y se hacían reaccionar a 160ºC durante 10 horas, y después de la reacción se extraía un componente volátil para obtener 176,1 g de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea, 117,4 g de dipropilenglicol se añadían a la misma para preparar una solución con un contenido del 60% de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea (IZUM), que se sometía al siguiente ensayo de espumación. La composición de la solución se muestra en la tabla 17.

Tabla 17

Componente de catalizador	% en peso
1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea	52,8
1,3-bis[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea	5,1
Urea	2,1
Dipropilenglicol	40,0

PREPARACIÓN EJEMPLO 4

Preparación de una solución que contiene un 60% de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea

Una solución de reacción obtenida del mismo modo que en la preparación del ejemplo 3 se separaba mediante cromatografía líquida para obtener Preparación de una solución que contiene un 60% de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea. El dipropilenglicol se añadía entonces para preparar una solución con un contenido del 60% de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea (IZU, que se sometía al siguiente ensayo de espumación.

Aquí, las composiciones de catalizador anteriores se diluían con una solución de dipropilenglicol para prevenir la cristalización, pero el tipo de disolvente y el porcentaje en peso del disolvente no se encuentran limitados a los presentes ejemplos de preparación.

EJEMPLOS 18 Y 19 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 39 A 44

Se muestran ejemplos en los cuales se fabricaban espumas de poliuretano flexible (tratamiento de bloques) por medio de catalizador (E) de la presente invención y de los catalizadores de los ejemplos comparativos.

Como catalizador, la solución que contiene un 60% de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea (IZUM) obtenida en la preparación ejemplo 3 se utilizaba en el ejemplo 18, la solución que contiene un 60% de una composición de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea (IZU obtenida en la preparación ejemplo 4 se utilizaba en el ejemplo 19, y la dimetilbenzilamina (DB), N-etilmorfolina (NEM), 1-(3'-aminopropil)imidazol (API), 1-(2'-hidroxipropil)imidazol (HPI), dimetilaminopropilamina (DMAPA) y la 3-(dimetilamino)propil-1-urea (DMAPU) se utilizaban en los ejemplos comparativos 39 a 44, respectivamente. Se muestran en la tabla 18.

Tabla 18

Catalizador
IZU[1)] IZU[2)] DB[3)] NEM[4)] API[5)] HPI[6)] DMAPA[7)] DMAPU[8)]
1) Una solución de dipropilenglicol que contiene un 60% de una composición de imidazolurea 2) Una solución de dipropilenglicol que contiene un 60% de 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea 3) Dimetilbenzilamina 4) N-etilmorfolina 5) 1-(3'-aminopropil)imidazol 6) 1-(2'-hidroxipropil)imidazol 7) 3-(dimetilamino)propilamina 8) 3-(dimetilamino)propil-1-urea

Un poliol, agua y estabilizadores de espuma se mezclaban en la proporción de mezcla que aparece en la tabla 19 para preparar la premezcla E. 447, 4 g de premezcla E se colocaban en un recipiente de polietileno de 2l y se añadía uno de los catalizadores (E) de la presente invención y los catalizadores de los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 18, en una cantidad tal que la reactividad sería de 60 segundos tal como se ha representado por el siguiente tiempo de gel, y la temperatura se ajustaba a 25ºC. 192,6 g de un líquido de poliisocianato (T-80) a una temperatura de 25ºC, ajustada previamente en un recipiente aparte, se colocaban en el recipiente de la premezcla E, y rápidamente se agitaba con ayuda de un agitador a 6000 rpm durante 5 segundos. La solución

agitada obtenida por agitación se transfería a un molde (hecho de aluminio y con unas dimensiones internas de 25x25x25 cm sin tapa), ajustado a una temperatura de 40ºC, y se realizaba la el moldeo de la espuma. Transcurridos 20 minutos de la introducción de la solución mixta, se retiraba la espuma del molde. Se medían y comparaban la densidad del núcleo de la espuma y el olor de la espuma. Además se medía el olor del catalizador. Los resultados se muestran en la tabla 20.

Tabla 19

	Partes en peso (pbw)
Poliol [1)]	100
Agua	3,8
Estabilizante de espuma A[2)]	1,1
Estabilizante de espuma B[3)]	1,5
TDI[4)]	45,8
1)Desmophen 2200, poliol de poliéster, fabricado por BAYER AG(valor de OH=60 mg KOH/g)	
2)SE232WA, tensoactivo tipo silicona, (fabricado por Witoo-Osi)	
6) B8315, tensoactivo tipo silicona, fabricado por Goldchmidt	
7) T-80, isocianato, fabricado por Nippon Polyurethane K.K.	

Tabla 20

	Ejemplo		Ejemplo comparativo					
	18	19	39	40	41	42	43	44
Cantidad de catalizador(pbw)								
IZUM	1,32							
IZU		1,15						
DB			1,50					
NEM				1,80				
API					1,04			
HPI						1,19		
DMAPA							0,51	
DMAPU								0,60
Reactividad (seg)								
Tiempo de crema	13	13	13	13	13	13	12	12
Tiempo de gel	61	60	61	64	61	59	60	60
Tiempo de ascenso	76	76	72	76	82	77	71	72
Catalizador								
Olor del catalizador	O	O	X	X	X	X	X	O
Propiedades físicas de la espuma								
Densidad núcleo del molde(kg/m^3)	30	30	30	31	29	30	30	30
Resiliencia por impacto(%)	30	30	29	32	30	28	28	28
CLD (N/m^2)								
25% fuerza compresiva	3,3	3,3	3,4	3,0	3,2	3,2	3,4	3,5
65% fuerza compresiva	8,8	8,7	10,0	8,2	8,0	7,6	9,1	9,8
Elongación(%)	208	211	174	162	189	210	154	158
Resistencia a la tracción (kN/m^2)	141	145	127	120	128	138	138	144
Resistencia al desgarre (kN/m)	0,83	0,86	0,86	0,83	0,73	0,73	0,81	0,90
Deformación por compresión permanente con calor y humedad(%)	19	22	22	21	28	17	25	32
Sobrecalentado	O	O	O	O	O	O	X	X
Olor de la espuma	O	O	X	X	O	O	O	O

Los métodos de medición para los parámetros medidos fueron los siguientes.

Medición de la reactividad

Tiempo de crema: Tiempo de inicio de la espumación, se medía visualmente el tiempo hasta que la espuma empezaba a ascender.

Tiempo de gel: A medida que transcurría la reacción se medía el tiempo hasta que la sustancia líquida se transformaba en sustancia resinosa.

Tiempo de ascenso: El tiempo hasta que finalizaba el ascenso de la espuma. Se medía visualmente.

Olor del catalizador

10 g de catalizador se colocaban en un frasco de muestra de 20 ml, y diez monitores evaluaban el olor manteniendo una distancia de 10 cm entre la muestra y sus narices, y se medía la intensidad del olor.

O: No se olía prácticamente nada
Δ: Se olía claramente un olor
X: Se olía un fuerte olor

Densidad del núcleo de la espuma
La parte central de la espuma moldeada se cortaba de un tamaño de 20x20x20 cm, y se medían el tamaño y el peso con exactitud, y se calculaba la densidad del núcleo.

Resiliencia por impacto
De la espuma, de la cual se medía la densidad del núcleo, re recortaba una espuma con un tamaño de 20x20x5 cm como una muestra de prueba y se sometía a una prueba de resiliencia por impacto de acuerdo con JIS K6401-1980, y se medía la resiliencia por impacto.

Dureza de la espuma (CLD)
La espuma, de la cual se medía la densidad del núcleo de espuma, como muestra de prueba, se sometía a una prueba de dureza de acuerdo con JIS K6401-1980, y se medían una fuerza compresiva del 25% y una fuerza compresiva del 65% en la parte central de la espuma.
Es decir, de acuerdo con JIS K6401-1980, la muestra de prueba se colocaba plana sobre un soporte de una máquina de pruebas, una placa de presión circular con un radio de 10 cm se colocaba sobre la muestra de prueba, y se medía el grosor cuando la carga era de 0,5 kgf(4,9 N) y se tomaba como grosor inicial. Luego, se oprimía la placa de presión circular en un grosor del 75% del grosor inicial, luego se retiraba inmediatamente la carga y seguidamente la placa de presión circular se presionaba de nuevo en un grosor del 65% del grosor inicial y se mantenía 20 segundos, y transcurridos los 20 segundos, se leía la carga. La dureza de la espuma se calculaba a partir de la fórmula siguiente, y la dureza de la espuma cuando la placa se presionaba en un grosor del 25% del grosor inicial se consideraba como la fuerza compresiva del 25%, y la dureza de la espuma cuando la placa se presionaba en un grosor del 65% del grosor inicial se tomaba como la fuerza compresiva del 65%.

(Dureza de la espuma)(N/m^2) = (carga obtenida usando la placa de presión circular)(N) / (área de la parte de espuma en contacto con la placa de presión circular)(m^2)

Elongación de la espuma
Una espuma con unas dimensiones de 1x1x10 cm como muestra de prueba se recortaba de la espuma, de la cual se medía la densidad del núcleo de la espuma, y se sometía a una prueba de tracción de acuerdo con JIS K7311-1995, y se medía la elongación.

Resistencia a la tracción de la espuma
Una espuma con unas dimensiones de 1x1x10 cm como muestra de prueba se recortaba de la espuma, de la cual se medía la densidad del núcleo de la espuma, y se sometía a una prueba de tracción de acuerdo con JIS K7311-1995, y se medía la resistencia a la tracción y se consideraba como la resistencia a la tracción de la espuma.

Resistencia al desgarre de la espuma
Una espuma con unas dimensiones de 1x1x10 cm como muestra de prueba se recortaba de la espuma, de la cual se medía la densidad del núcleo de la espuma, y se sometía a una prueba de desgarre de acuerdo con JIS K7311-1995, y se medía la resistencia al desgarre y se consideraba como la resistencia al desgarre de la espuma.

Deformación por compresión permanente con calor y humedad
Una espuma con unas dimensiones de 5x5x2,5 cm se recortaba de la espuma, de la cual se medía la densidad del núcleo de espuma y se sometía a una prueba de envejecimiento por calor y humedad de acuerdo con JIS K6401-1980 a 50ºC durante 22 horas con una humedad del 95% bajo una compresión del 50%, y se medía el porcentaje decreciente de la altura y se consideraba como la deformación por compresión permanente con calor y humedad.

Sobrecalentado de la espuma
La parte central de la espuma moldeada se observaba visualmente para confirmar la presencia o ausencia de coloración (sobrecalentado) de la espuma.
O: la espuma no coloreada
X: la espuma coloreada

Olor de la espuma
Se recortaba un trozo de espuma de 5x5x5 cm, se medía la densidad del núcleo de espuma y se colocaba en un frasco de mayonesa bien tapado. Luego diez monitores olían la espuma y se medía la intensidad del olor.

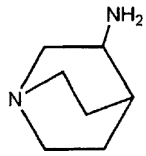
O : no existía un olor básico
Δ: Se olía un ligero olor
X: Se olía un olor fuerte

En los ejemplos 18 y 19 que son ejemplos en los que se ha utilizado el catalizador (E) de la presente invención, no se huele prácticamente nada a catalizador de amina. Además, no se ha producido sobrecalentado y la espuma está exenta de olor a amina.

Mientras, en los ejemplos comparativos 39 y 40 que son ejemplos de un catalizador de amina terciaria que no tiene grupo reactivo en su molécula, que generalmente se utiliza para un tratamiento de bloques de éster, se huele a un olor a amina muy desagradable. Además, la espuma tiene un olor a amina desagradable. En los ejemplos comparativos 41 y 42, que son ejemplos de un catalizador de amina que tiene un grupo amino primario o un grupo hidroxilo secundario en su molécula, se nota el olor a catalizador de amina. Además, en el ejemplo comparativo 43, la reacción de espumación (reacción de agua con isocianato) actúa más que necesariamente en la etapa inicial de la espumación, causando el sobrecalentado. En el ejemplo comparativo 44 que es un ejemplo de un catalizador de amina que tiene un grupo ureido ($NHCONH_2$) en su molécula, la reacción de espumación tiene lugar más que necesariamente en la etapa inicial de la espumación, causando con ello el sobrecalentado.

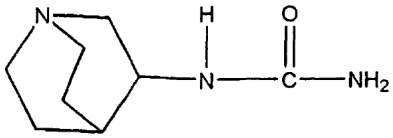
REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una resina de poliuretano que consista en hacer reaccionar un poliol con un poliisocianato en presencia de un catalizador elegido del grupo formado por un catalizador (B) que contiene un compuesto amina de la fórmula siguiente (2):



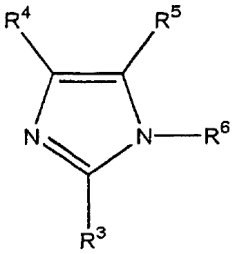
(2)

Un catalizador (C) que contenga un compuesto amina de la fórmula siguiente (3):



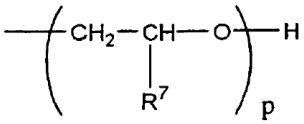
(3)

Un catalizador (D) que contenga un compuesto de la fórmula siguiente (5):

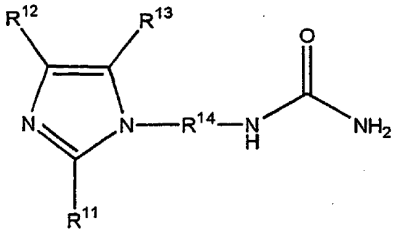


(5)

donde tanto R^3 como R^4 como R^5, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4}, R^6 es un átomo de hidrógeno, un grupo funcional de la fórmula siguiente:



donde R^7 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} y p es un entero de 1 a 3, o bien un grupo 3-aminopropilo, y un compuesto amínico de la fórmula (6), que es un compuesto amino seleccionado del grupo formado por N-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxipropil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter y N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter; y
un catalizador (E) que contiene un compuesto amínico de la fórmula siguiente(7):

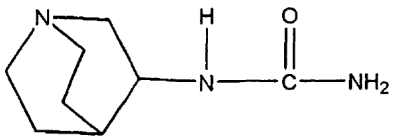


(7)

donde tanto R^{11} como R^{12} como R^{13}, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquilo de cadena ramificada, y R^{14} es una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquileno de cadena ramificada.

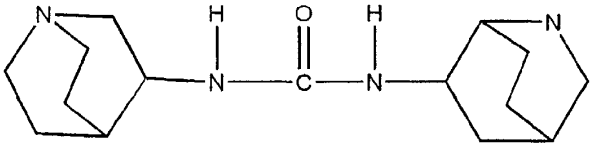
2. Un método para fabricar una espuma de poliuretano, que consiste en hacer reaccionar un poliol con un poliisocianato utilizando agua y/o un compuesto orgánico de punto de ebullición bajo como agente hinchante en presencia del catalizador tal como se ha definido en la reivindicación 1.

3. El método de producción conforme a la reivindicación 1 ó 2, donde el catalizador (C) contiene un compuesto amina de la fórmula siguiente (3):



(3)

Y un compuesto amina de la siguiente fórmula (4):



(4)

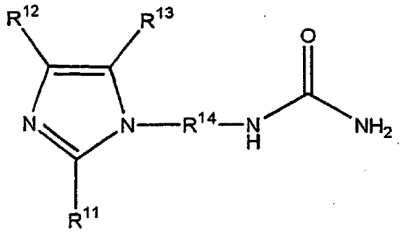
4. El método de producción conforme a la reivindicación 1 ó 2, donde el catalizador (D) contiene como compuesto amínico de fórmula (5), un compuesto amínico elegido del grupo compuesto por 1-(2'-hidroxipropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol y 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol.

5. El método de producción conforme a la reivindicación 1 ó 2, donde el catalizador (D), la proporción de compuesto amina de fórmula (5) respecto al compuesto amina de la fórmula (6) es de 1/9 a 9/1 en un porcentaje en peso.

6. El método de producción conforme a la reivindicación 1 ó 2, donde el catalizador (E), el compuesto amina de fórmula (7) es un compuesto amina donde R^{11} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, tanto R^{12} como R^{13} son un grupo hidrógeno y R^{14} es un grupo propileno.

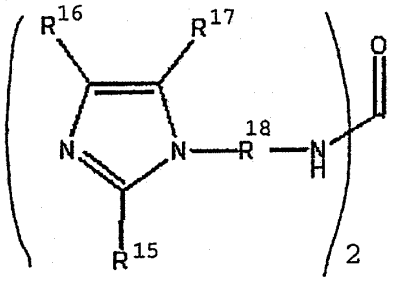
7. El método de producción conforme a la reivindicación 1 ó 2, donde el catalizador (E) contiene como compuesto amino de fórmula (7) un compuesto amínico seleccionado del grupo compuesto por 1-[3'-(imidazolinil)propil]urea y 1-[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea.

8. El método de producción conforme a la reivindicación 1 ó 2, donde el catalizador (E) contiene un compuesto amínico de la siguiente fórmula (7):



(7)

donde tanto R^{11} como R^{12} como R^{13}, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquilo de cadena ramificada, y R^{14} es una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquileno de cadena ramificada, y un compuesto de la fórmula siguiente (8):



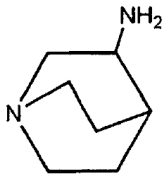
(8)

donde tanto R^{15} como R^{16} como R^{17}, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquilo de cadena ramificada, y R^{18} es una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquileno de cadena ramificada.

9. El método de producción conforme a la reivindicación 8, donde el compuesto amínico de la fórmula (8) es un compuesto amínico donde R^5 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, tanto R^6 como R^7 son hidrógeno y R^8 es un grupo propileno.

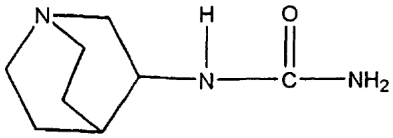
10. El método de producción conforme a la reivindicación 8, donde el compuesto amino de fórmula (8) un compuesto amínico seleccionado del grupo compuesto por 1,3-bis[3'-(imidazolinil)]propil]urea y 1,3-bis[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea.

11. Un catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que contiene un compuesto amínico de fórmula siguiente(2):



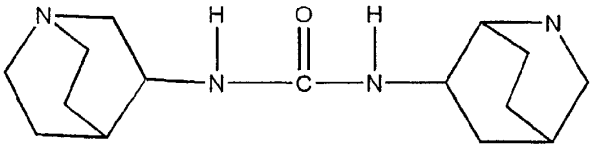
(2)

12. Un catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que contiene un compuesto amínico de fórmula siguiente (3):



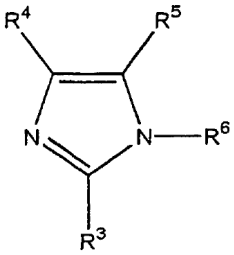
(3)

13. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 12, que contiene además un compuesto amínico de la fórmula siguiente (4):



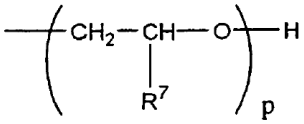
(4)

14. Un catalizador para la producción de una resina de poliuretano que contiene un compuesto de la fórmula siguiente (5):



(5)

donde tanto R^3 como R^4 como R^5, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4}, R^6 es un átomo de hidrógeno, un grupo funcional de la fórmula siguiente:

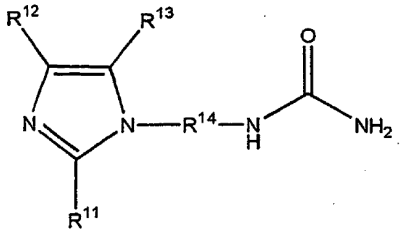


donde R^7 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} y p es un entero de 1 a 3, o bien un grupo 3-aminopropilo, y un compuesto amínico de la fórmula (6), que es un compuesto amino seleccionado del grupo formado por N-(2-hidroxietil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'',N''-tetrametildietilentriamina, N-(2-hidroxipropil)-N,N',N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'',N''-tetrametildietilentriamina, N'-(2-hidroxipropil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter y N'-(2-hidroxietil)-N,N,N'-trimetil-bis(2-aminoetil)éter.

15. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 14, donde el compuesto amínico de fórmula (5) es un compuesto amínico seleccionado del grupo compuesto por 1-(2'-hidroxipropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol y 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol.

16. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 14, donde la proporción de compuesto amínico de la fórmula (5) respecto al compuesto amínico de la fórmula (6) es de 1/9 a 9/1 en un porcentaje en peso.

17. Un catalizador para la producción de una resina de poliuretano que contiene un compuesto amínico de la siguiente fórmula (7):



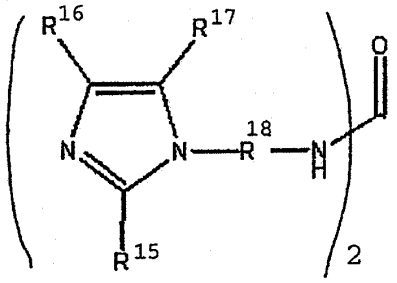
(7)

donde tanto R^{11} como R^{12} como R^{13}, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquilo de cadena ramificada, y R^{14} es una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquileno de cadena ramificada.

18. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 17, donde el compuesto amínico de fórmula (7) es un compuesto amínico donde R^{11} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, tanto R^{12} como R^{13} son hidrógenos, y R^{14} es un grupo propileno.

19. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 17, donde el compuesto amínico de fórmula (7) es un compuesto amínico seleccionado del grupo compuesto por 1-[3''-(imidazolinil)propil]urea y 1-[3''-(2''-metilimidazolinil)propil]urea.

20. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 17, que además contiene un compuesto de la fórmula siguiente (8):



(8)

donde tanto R^{15} como R^{16} como R^{17}, que son independientes uno de otro, son un átomo de hidrógeno o una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquilo de cadena ramificada, y R^{18} es una cadena lineal C_{1-4}, o un grupo alquileno de cadena ramificada.

21. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 20, donde el compuesto amínico de fórmula (8) es un compuesto amínico donde R^{15}es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, tanto R^{16}como R^{17}son hidrógenos, y R^{18}es un grupo propileno.

22. El catalizador para la producción de una resina de poliuretano conforme a la reivindicación 20, donde el compuesto amínico de fórmula (8) es un compuesto amínico seleccionado del grupo compuesto por 1,3-bis[3'-(2''-metilimidazolinil)propil]urea.