

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 884**

51 Int. Cl.:

**C07D 295/13** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2012 PCT/US2012/072095**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13102097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2012 E 12816818 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2797902**

54 Título: **Composiciones que contienen compuestos de amina cíclica, y espumas de poliuretano elaboradas con ellos**

30 Prioridad:

**29.12.2011 US 201161581323 P**  
**24.10.2012 US 201261717913 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.08.2017**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**LATHAM, DWIGHT D.;**  
**ATHEY, PHILLIP S./O THE DOW CHEMICAL**  
**COMPANYINTELLECTUAL PROPERTY LAW y**  
**KING, STEPHEN W.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 628 884 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

Composiciones que contienen compuestos de amina cíclica, y espumas de poliuretano elaboradas con ellos

La presente invención se refiere a composiciones que contienen aminas cíclicas así como a espumas de poliuretano preparadas a partir de aminas cíclicas

### 5 Antecedentes

10 Las espumas de poliuretano se producen por reacción de polioles con isocianatos en presencia de un agente esponjante, usándose generalmente agua como agente esponjante. La reacción que lleva a la formación de espuma de poliuretano generalmente consta de la reacción con uretano (gelificación) y la reacción con urea (esponjado) que se asocia con la producción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Habitualmente se incluyen en la composición catalizadores así como otros agentes auxiliares tales como reticulantes, agentes esponjantes, agentes de extensión de cadena, tensioactivos, estabilizantes y antioxidantes, junto con los componentes poliol e isocianato. Los catalizadores pueden tener un papel clave para asegurar propiedades deseables de la espuma controlando y equilibrando las reacciones de gelificación y esponjado durante la producción de la espuma. Los catalizadores también pueden tener un efecto sobre la moldeabilidad y la velocidad de curado de la espuma.

15 Las aminas terciarias y las sales organometálicas han sido utilizadas en la técnica como catalizadores para las espumas de poliuretano. Sin embargo, los catalizadores de amina terciaria usados generalmente dan lugar a varios problemas, particularmente en aplicaciones de espumas flexibles, semi-rígidas y rígidas. Las espumas recién preparadas usando estos catalizadores a menudo tienen el olor típico de las aminas y dan lugar a un empañamiento aumentado debido a la emisión de productos volátiles.

20 La presencia, o formación, de vapores del catalizador de amina terciaria en los productos de poliuretano son perjudiciales para las películas de vinilo o las láminas de policarbonato expuestas a ellos. Específicamente, los catalizadores de amina terciaria presentes en las espumas de poliuretano han sido relacionados con el empañamiento de la película de vinilo y la degradación de las láminas de policarbonato. Estos problemas de empañamiento del PVC y descomposición del policarbonato son especialmente preponderantes en medios en los que se producen elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo, tales como los interiores de automóviles.

25 Los inventores de la presente solicitud han entendido que existen muchas dificultades en la producción de productos de espuma de poliuretano adecuados para aplicaciones de consumo e industriales y que la preparación e identificación de catalizadores de amina adecuados para espumas de poliuretano es todavía un área problemática. Por ejemplo, aunque se manifiesta que algunos catalizadores (p. ej., véase el documento US 4.517.313) reducen el olor y el empañamiento del vinilo relacionado con el uso de catalizadores de trietilendiamina convencionales, desafortunadamente proporcionan una actividad catalítica menor y no están capacitados para los estándares de los catalizadores convencionales. Es problemático alterar la estructura química del catalizador de amina sin afectar adversamente la actividad catalítica. En algunos casos, los catalizadores deben ser usados en niveles elevados en la formulación de poliuretano para compensar su falta de actividad catalítica o movilidad durante las reacciones.

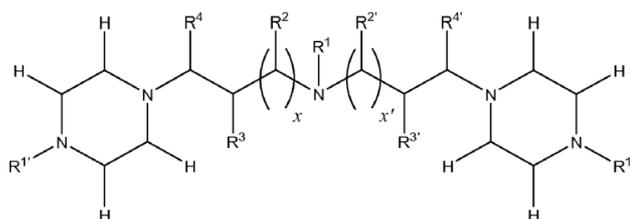
30 Otro problema se refiere a la estabilidad de las composiciones, incluyendo los componentes formadores de espuma. Los componentes que se han hecho reaccionar previamente en una composición pueden presentar una tendencia a pre-gelificar o a tener una pobre estabilidad durante el almacenamiento. Otro problema todavía es que algunos catalizadores que favorecen una rápida gelificación dan lugar a problemas con el procesamiento de la espuma y las propiedades de la espuma. Por ejemplo, la resistencia al desgarro y la elongación de ruptura pueden verse afectadas de forma negativa debido a un elevado nivel de reticulación. Además, algunos catalizadores, cuando se someten a temperaturas elevadas como las que se encuentran generalmente en el interior de los automóviles, migran dentro de una espuma.

35 El documento US 2008/4362 se refiere a un método para preparar una espuma de poliuretano rígida usando una composición de polialquilenpoliamina hidroxialquilada que incluye al menos un grupo amino terciario.

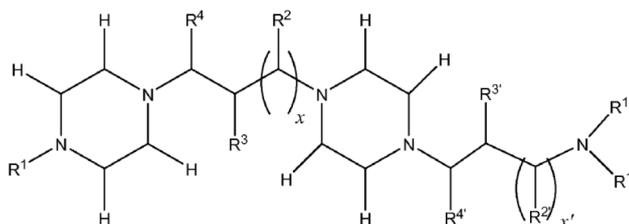
La presente solicitud proporciona compuestos, composiciones y métodos para formar espumas de poliuretano basadas en el uso de compuestos de amina cíclica.

### Compendio

50 La presente invención proporciona composiciones que incluyen compuestos de amina cíclica, incluyendo composiciones para la preparación de espumas de poliuretano usando los compuestos de amina cíclica. Las composiciones y las espumas de poliuretano se preparan usando aminas cíclicas de fórmula I:



o de fórmula II:



En la fórmula I o II, bien:

- 5 (i)  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre el hidrógeno y los grupos hidrocarbilo  $C_1$ - $C_3$ , donde al menos uno de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  o  $R^{1''}$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_3$ ; o  
 (ii)  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$  y  $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

10  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$  y  $R^{4'}$ , se eligen independientemente entre hidrógeno,  $-CH_3$  y  $-CH_2CH_3$ . Además, en la fórmula I o II,  $x$  y  $x'$  son independientemente 0 (un enlace covalente) o 1. Las aminas cíclicas de la invención también incluyen derivados bloqueados con ácido en los que uno cualquiera o más de los átomos de nitrógeno en la fórmula I o II llevan una carga positiva y están bloqueados electrostáticamente por un anión ácido.

15 Compuestos ejemplo de la fórmula I o II tienen  $x$  y  $x'$  como 0 (un enlace covalente),  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$  y  $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ ; y tienen  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$  y  $R^{4'}$  como hidrógeno. Incluidos como especies químicas de los compuestos de fórmula I y II son N-metil-2-(4-metilpiperazin-1-il)-N-(2-(4-metilpiperazin-1-il)etil)etanamina (metil-BPEA; meBPEA), N-etil-2-(4-etilpiperazin-1-il)-N-(2-(4-etilpiperazin-1-il)etil)etanamina (etil-BPEA; eBPEA), N,N-bis(2-(4-isopropilpiperazin-1-il)etil)propan-2-amina (isopropil-BPEA; iBPEA), 2-etil-N,N-bis(2-(4-(2-etilhexil)piperazin-1-il)etil)hexan-1-amina (2-etilhexil-BPEA; 2-ehBPEA), N,N-dimetil-2-(4-(2-(4-metilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etanamina, N,N-dietil-2-(4-(2-(4-etilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etanamina, N-isopropil-N-2-(4-(2-(4-isopropilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etil)propan-2-amina y 2-etil-N-(2-etilhexil)-N-(2-(4-(2-(4-(2-etilhexil)piperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etil)hexan-1-amina.

25 Las aminas cíclicas bloqueadas con ácido de la fórmula I y II se pueden formar por protonación de uno cualquiera o más de los átomos de nitrógeno de los compuestos de fórmula I y II, creando de este modo catión(ones) de amonio cuaternario, que están bloqueados electrostáticamente por el grupo aniónico de un(unos) ácido(s). En modos de realización ejemplo, los átomos de nitrógeno en las posiciones  $R^1$ -N,  $R^{1'}$ -N o  $R^{1''}$ -N portan una carga positiva y están bloqueados electrostáticamente por un anión ácido.

30 Los compuestos de las fórmulas I y II, incluyendo las especies bloqueadas con ácido, proporcionan ventajas significativas en las áreas de las aminas cíclicas, incluyendo el uso en composiciones que contienen reactivos formadores de espuma, tales como reactivos formadores de espuma de poliuretano. Los compuestos representados por meBPEA, eBPEA, iBPEA y 2-ehBPEA tienen propiedades físicas y catalíticas adecuadas para la producción de espumas de poliuretano.

35 Por ejemplo, estos compuestos tienen una o más de las siguientes propiedades: (a) líquidos a temperatura ambiente, (b) un punto de ebullición elevado ( $> 250^\circ C$  a presión atmosférica) proporcionando de esta forma un perfil bajo de compuesto orgánico volátil (VOC); (c) viscosidad adecuada; (d) buen color; (e) olor no inadecuado; (f) actividad catalítica adecuada; y (g) propiedades de aumento de la estabilidad en presencia de otros reactivos formadores de espuma. El uso de estos compuestos puede proporcionar distintos beneficios para las composiciones de reacción, métodos y espumas de poliuretano.

40 Con respecto a la actividad catalítica, los compuestos de las fórmulas I y II tienen estructuras favorables para la quelación del agua, que a su vez favorecen una mayor actividad catalítica (p. ej., esponjado). Los compuestos de fórmulas I y II (p. ej., meBPEA) tienen estructuras favorables para la quelación del agua mediante enlace de hidrógeno en múltiples conformeros. A su vez, la actividad catalítica mejorada puede dar lugar a espumas de poliuretano que tienen propiedades finales más adecuadas.

Las propiedades como líquido y de viscosidad de los compuestos de amina cíclica de las fórmulas I y II pueden asegurar un mejor mezclamiento en las composiciones formadoras de espuma. Los compuestos de amina cíclica de las fórmulas I y II son también más fáciles de manipular en comparación con aminas más volátiles o aminas que están en fórmula sólida, o aductos de epoxi-amina (reacciones de aminas con un epoxi) que pueden ser viscosos.

Debido tanto a la naturaleza exotérmica de las reacciones formadoras de espuma como a las elevadas temperaturas para la reacción, muchos de los catalizadores de amina conocidos que son volátiles producen una liberación olorosa que puede ser no deseable. Además, la viscosidad adecuada de los compuestos de amina cíclica de la invención permite una mejor movilidad molecular, lo que puede llevar a una distribución más exhaustiva del compuesto con reacciones formadoras de espuma mejoradas, que finalmente proporcionan espumas con propiedades mejoradas.

También se ha encontrado que los compuestos de amina cíclica de fórmula I y II se pueden usar para mejorar la estabilidad de composiciones que incluyen agentes esponjantes, tales como hidrofluoroclorocarbonos o hidrofluorocarbonos. Los agentes esponjantes tienen un papel en la generación de estructuras celulares mediante un procedimiento de formación de espuma y se usan habitualmente cuando los materiales formadores de espuma están en estado líquido. Los agentes esponjantes de hidrofluoroclorocarbonos o hidrofluorocarbonos atrapados en las células de las espumas pueden reducir la densidad de la espuma y proporcionar un aislamiento térmico y acústico mejorado. Se ha encontrado que, en comparación con algunos catalizadores esponjantes aminados tradicionales, los compuestos de amina cíclica de fórmula I o II mejoran la estabilidad de las composiciones (p. ej., tal como evitando el empañamiento de la composición debido a la incompatibilidad) que incluyen un agente esponjante con hidrofluoroclorocarbonos o hidrofluorocarbonos, tal como el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano.

Como otro beneficio, las aminas cíclicas de fórmula I o II tienen buen color y no presentan olor inadecuado. Estas propiedades deseables pueden pasar a los productos elaborados con las aminas cíclicas, tales como las espumas de poliuretano. Por ejemplo, una espuma de poliuretano con un buen color puede ser incolora o esencialmente incolora y se puede usar para elaborar artículos que son resistentes a las manchas, etc. que a su vez pueden tener un valor mayor para el consumidor. Los productos de espuma de poliuretano que no tienen ningún olor desagradable también tienen un valor mayor para el consumidor.

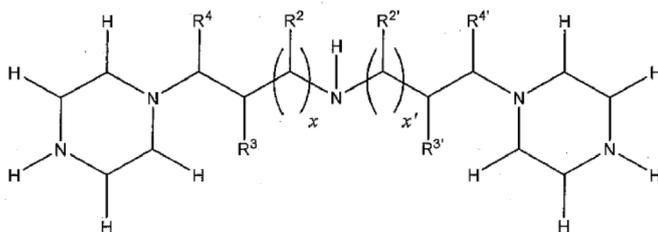
En un aspecto, la invención proporciona una composición que comprende (a) una amina cíclica de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido, (b) un poliol, y (c) un poliisocianato.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición que comprende (a) una amina cíclica de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido, y (b) un hidrofluoroclorocarbono o hidrofluorocarbono. Esta composición puede incluir además componentes formadores de espuma de poliuretano, tales como un poliol y un poliisocianato.

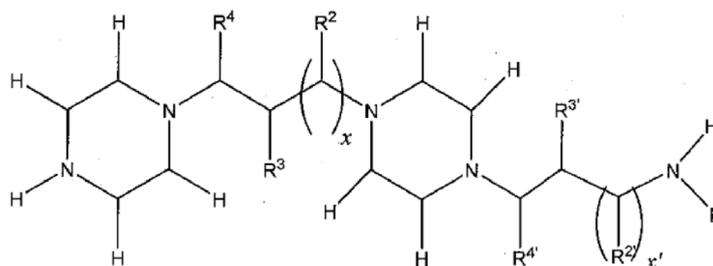
La invención también proporciona espumas de poliuretano elaboradas usando una amina cíclica de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido. Las espumas elaboradas usando una amina cíclica de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido pueden incluir un agente esponjante tal como un hidrofluoroclorocarbono o hidrofluorocarbono, que puede proporcionar la espuma con una o más propiedades adecuadas, tal como una propiedad aislante.

Las espumas de poliuretano, incluyendo las que son flexibles o rígidas, formadas usando un compuesto de amina cíclica de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido de ella, pueden ser usadas para varias aplicaciones. Dichas aplicaciones incluyen el uso en mobiliario comercial y doméstico y ropa de cama; vehículos comerciales y privados, tales como en asientos y paneles interiores; refrigeradores y congeladores; materiales de construcción, vestidos, ropa y calzado; materiales de embalaje; así como mecanismos electrónicos e industriales, entre otros.

La invención también proporciona un método para preparar un compuesto de fórmula I o II. El método comprende una etapa de hacer reaccionar un compuesto de fórmula III:



o un compuesto de fórmula IV:



con un aldehído de C1-C8 o una cetona de C3-C8 en presencia de un agente reductor. En la fórmula III o IV,  $R^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^4$  se eligen independientemente entre hidrógeno,  $-CH_3$  y  $-CH_2CH_3$ ; y  $x$  y  $x'$  son independientemente 0 (un enlace covalente) o 1.

### 5 Descripción detallada

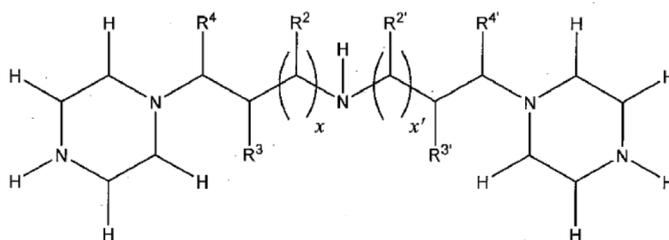
A continuación se hará referencia detalladamente a modos de realización representativos de la invención. Aunque la invención se describirá junto con los modos de realización mencionados, se entenderá que no pretenden limitar la invención a dichos modos de realización. Por el contrario, la invención pretende cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que se pueden incluir dentro del alcance de la presente invención definida por las reivindicaciones.

Los expertos en la técnica reconocerán muchos métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, que podrían ser utilizados y están dentro del alcance de la práctica de la presente invención. La presente invención no se limita de ninguna manera a los métodos, materiales y composiciones descritas.

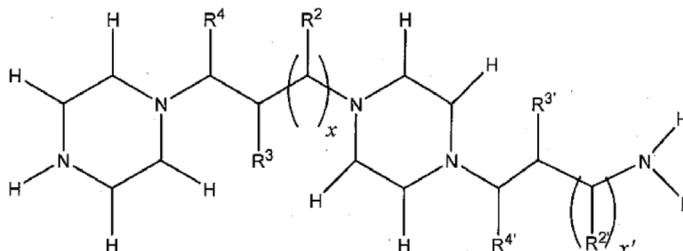
A menos que se defina de otra forma en la presente memoria, los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el que se entiende habitualmente por un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria pueden ser usados en la práctica o ensayo de la invención, los métodos, dispositivos y materiales preferidos se describen a continuación.

Los compuestos de fórmula I o II se pueden elaborar por la alquilación reductora de un compuesto tal como la bis-(2-(piperazin-1-il)etil)amina (BPEA). La preparación de la BPEA y otras aminas cíclicas que tienen una estructura de bis-piperazinil-amina se describe en la solicitud de patente estadounidense provisional de titularidad compartida N° de serie 61/581.323 titulada *Formation of Higher Molecular Weight Cyclic Polyamine Compounds from Cyclic Polyamine Compounds*, presentada el 29 de diciembre de 2011 (King).

Un compuesto de fórmula I o II puede prepararse mediante la alquilación reductora de un compuesto de fórmula III o IV, como se muestra a continuación. En la fórmula III:



o en fórmula IV:



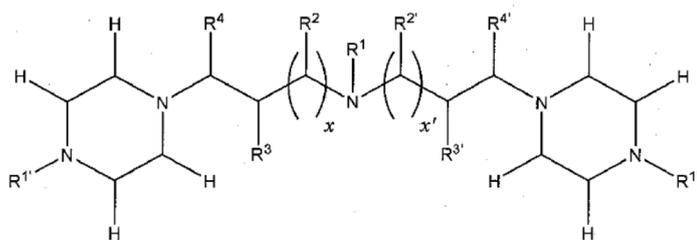
$R^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^4$  se eligen independientemente entre hidrógeno,  $-CH_3$  y  $-CH_2CH_3$ ; y  $x$  y  $x'$  son independientemente 0 (un enlace covalente) o 1.

Ejemplos de aminas cíclicas de fórmula III que pueden ser alquiladas de forma reductora incluyen labis(2-(piperazin-1-il)etil)amina (BPEA), bis(3-(piperazin-1-il)propil)amina, bis(1-(piperazin-1-il)propan-2-il)amina y bis(2-(piperazin-1-il)propil)amina.

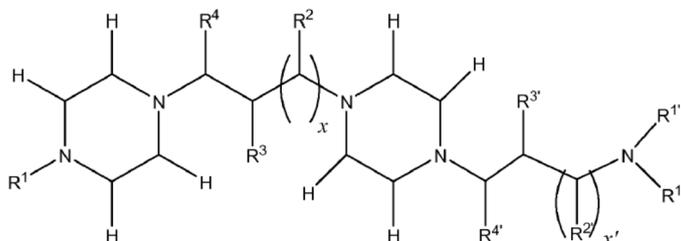
- 5 Ejemplos de aminas cíclicas de fórmula IV que pueden ser alquiladas de forma reductora incluyen la 2(4-(2-(piperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etanamina, 3-(4-(3-(piperazin-1-il)propil)piperazin-1-il)propan-1-amina, 1-(4-(1-(piperazin-1-il)propan-2-il)piperazin-1-il)propan-2-amina y 2-(4-(2-(piperazin-1-il)propil)piperazin-1-il)propan-1-amina.

La alquilación reductora es un método eficaz para sintetizar aminas secundarias y terciarias a partir de aminas primarias y secundarias usando aldehídos y cetonas. La alquilación reductora se puede realizar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula III o IV con un aldehído de C1-C8 o una cetona de C3-C8 en presencia de un agente reductor. Los aldehídos ejemplo incluyen formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y 2-etilhexanal. Las cetonas ejemplo incluyen acetona, 2-butanona, 3-pentanona y metil isobutil cetona. La reacción se puede realizar con una cantidad adecuada de un compuesto de fórmula III o IV y un aldehído o una cetona para proporcionar un producto parcial o totalmente alquilado (fórmula I o II). La alquilación parcial se puede realizar usando menos de los equivalentes molares de cetona o de aldehído con respecto a los equivalentes molares de nitrógeno en un compuesto de fórmula III o IV (p. ej., 2 equivalentes molares o 1 equivalente molar para tres grupos funcionales NH). La alquilación total se puede realizar usando un número equimolar de equivalentes, o mayor, de cetona o aldehído con respecto a los equivalentes de los grupos funcionales NH. La alquilación reductora se puede realizar en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación, tal como un catalizador con base de níquel, a temperaturas elevadas, y un disolvente adecuado, tal como metanol.

- 20 La alquilación parcial o totalmente reductora puede proporcionar un compuesto de amina cíclica de fórmula I:



o de fórmula II:



- 25 En la fórmula I o II,  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  son como se han definido anteriormente,  $R^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^4$  se eligen independientemente entre hidrógeno,  $-CH_3$  y  $-CH_2CH_3$ . Además en la fórmula I o II  $x$  y  $x'$  son independientemente 0 (un enlace covalente) o 1.

Los grupos hidrocarbilo como se denominan en la presente memoria son grupos hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos no sustituidos, tales como alquilo.

- 30 Más específicamente, en algunos casos, en la fórmula I o II, al menos uno de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  es un grupo hidrocarbilo de C1-C3. Por ejemplo, si uno o dos de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y/o  $R^{1''}$  es/son un(os) grupo(s) hidrocarbilo(s) de C1-C3, el(los) grupo(s) no hidrocarbilo de C1-C3 de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y/o  $R^{1''}$  puede ser hidrógeno. En este caso, el compuesto de fórmula I o II puede estar parcialmente alquilado. En otros casos en la fórmula I o II todos los grupos  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre los grupos hidrocarbilo de C1-C3, que pueden ser el mismo o diferentes. En este caso, el compuesto de fórmula I o II puede estar totalmente alquilado.

- 35 En algunos casos de alquilación total, todos los  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$  y  $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ . En casos más específicos de alquilación total todos los  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  son  $-CH_3$ .

- 40 Como especies químicas se incluyen en los compuestos de fórmula I o II la N-metil-2-(4-metilpiperazin-1-il)-N-(2-(4-metilpiperazin-1-il)etil)etanamina (metil-BPEA; meBPEA), N-etil-2-(4-etilpiperazin-1-il)-N-(2-(4-etilpiperazin-1-il)etil)etanamina (etil-BPEA; eBPEA), N,N-bis(2-(4-isopropilpiperazin-1-il)etil)propan-2-amina (isopropil-BPEA; iBPEEA) y 2-etil-N,N-bis(2-(4-(2-etilhexil)piperazin-1-il)etil)hexan-1-amina (2-etilhexil-BPEA; 2-ehBPEA), N,N-dimetil-

2-(4-(2-(4-metilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etanamina, N,N-dietil-2-(4-(2-(4-etilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etanamina, N-isopropil-N-2-(4-(2-(4-isopropilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etil-piperazin-1-il)etanamina, N-isopropil-N-(2-(4-(2-(4-isopropilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etanamina, N,N-dietil-2-(4-(2-(4-etilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etanamina, N-isopropil-N-(2-(4-(2-(4-isopropilpiperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etil-propan-2-amina y 2-etil-N-(2-etilhexil)-N-(2-(4-(2-(4-(2-etilhexil)piperazin-1-il)etil)piperazin-1-il)etil)hexan-1-amina.

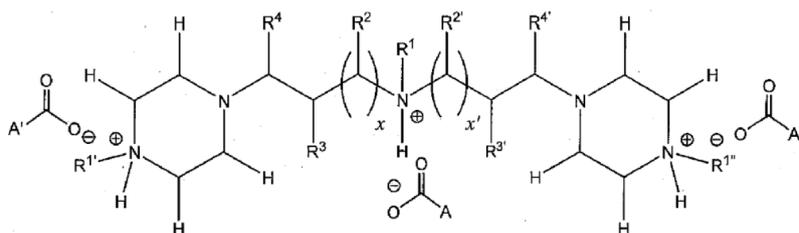
En algunos modos de realización, la invención proporciona derivados de amina cíclica de fórmula I o II en los que uno cualquiera o más de los átomos de nitrógeno en el derivado de amina cíclica llevan una carga positiva y están bloqueados electrostáticamente por un anión ácido. Dichos derivados de amina cíclica bloqueados con ácido pueden formarse protonando uno cualquiera o más de los átomos de nitrógeno de los compuestos de fórmula I o II, creando de este modo catión (cationes) de amonio cuaternario que están bloqueados electrostáticamente por el grupo aniónico de un(os) ácido(s). Como se usa en la presente memoria, un "derivado" se refiere a una especie bloqueada con ácido de fórmula I y II.

Un procedimiento ejemplo de bloqueo con ácido implica mezclar un compuesto no bloqueado con ácido de fórmula I o II con un ácido o combinación de ácidos adecuados en disolución. Los disolventes que pueden utilizarse incluyen agua, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol o butanodiol, o sus mezclas. Una cantidad de catalizador ejemplo es una relación en peso en el intervalo de 10-80% en el disolvente. El compuesto no bloqueado con ácido de fórmula I o II se mezcla con el ácido para proporcionar un valor de pH de 7,0 o superior en una disolución acuosa. Las técnicas de bloqueo con ácido usando un ácido dicarboxílico se describen en el documento EP0989146 (Kometani, *et al.*).

Los ejemplos de compuestos bloqueantes ácidos incluyen aniones de los ácidos dicarboxílicos tales como el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,11-undecanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico y ácido hexadecanodioico.

Los compuestos bloqueantes ácidos ejemplo también incluyen aniones de ácidos monocarboxílicos saturados tales como el ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido caproico, ácido 2-etilhexanoico y ácido 2-cianoacético. Los compuestos bloqueantes ácidos ejemplo también se pueden obtener abriendo el anillo de anhídridos de ácido graso.

El alcance del bloqueo con ácido puede ser determinado a partir de factores tales como la estructura química de un compuesto de fórmula I o II, y la cantidad y tipo del reactivo ácido usado para el bloqueo. Los derivados de amina cíclica bloqueados con ácido pueden incluir derivados de amina cíclica parcialmente bloqueados y derivados de amina cíclica totalmente bloqueados. Un monoácido que tiene un grupo aniónico será capaz de bloquear un grupo catiónico de una amina protonada, mientras que un diácido que tiene dos grupos aniónicos será capaz de bloquear dos grupos catiónicos, tal como en el mismo o en diferentes compuestos de amina cíclica. Los derivados de amina cíclica bloqueados con ácido ejemplo que muestran bloqueo con ácido en las aminas protonadas de  $R^1-N$ ,  $R^1-N$  o  $R^{1''}-N$  incluyen los de fórmula V:



En la fórmula V,  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  son como se han definido anteriormente, y  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$  y  $R^{4'}$ , se eligen independientemente entre hidrógeno,  $-CH_3$  y  $-CH_2CH_3$ . Además, en la fórmula V,  $x$  y  $x'$  son independientemente 0 (un enlace covalente) o 1.  $A$ ,  $A'$  y  $A''$  se eligen independientemente entre  $-R^5R^6$ , donde  $R^5$  es un grupo hidrocarbilo de C2-C14 lineal, ramificado o cíclico y  $R^6$  es  $-H$  o  $-C(O)O^-$ . Para el bloqueo total de las aminas protonadas como se muestra, la fórmula V muestra una relación molar de 1:3 entre la amina cíclica y el ácido, cuando el compuesto bloqueante ácido es un ácido monocarboxílico. Sin embargo, si el compuesto bloqueante ácido es un ácido dicarboxílico, la relación molar entre la amina cíclica y el ácido es de 2:3 para el bloqueo total (la otra amina cíclica no se muestra).

Antes de la inclusión en una composición, tal como en una composición formadora de espuma de poliuretano, el compuesto de fórmula I o II puede ser separado (refinado) por cualquier método conocido en la técnica. Los métodos para la purificación o separación incluyen la tecnología de destilación convencional usando columnas de pared divisoria, separación por membrana, cristalización por fundido y destilación reactiva.

Los compuestos de fórmula I o II pueden utilizarse en forma "pura" como por ejemplo un líquido sin presencia de disolvente. Por ejemplo, la N-metil-2-(4-metilpiperazin-1-il)-N-(2-(4-metilpiperazin-1-il)etil)etanamina (metil-BPEA; meBPEA) es un líquido a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ C$ ) y tiene un punto de ebullición (760 torr) de  $\sim 338^\circ C$ .

Alternativamente, los compuestos de fórmula I o II se pueden usar junto con un disolvente, o combinación de disolventes. Adecuadamente, el disolvente no es excesivamente reactivo con el producto de amina cíclica de fórmula I o II. Algunos ejemplos de disolventes que podrían mezclarse con la amina cíclica incluyen hidrocarburos saturados, tales como pentano, hexano, octano, nonano, decano o similares; hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, benceno, xileno, éter, combinaciones de ellos, y similares.

Los compuestos de amina cíclica de fórmula I o II también pueden describirse en términos del peso molecular. Los compuestos de amina cíclica de fórmula I o II ejemplo tienen un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 255 Da a aproximadamente 690 Da, aproximadamente 269 Da a aproximadamente 600 Da, o aproximadamente 283 Da a aproximadamente 578 Da.

Un compuesto de fórmula I o II, uno de sus derivados de amina cíclica bloqueado con ácido, o una mezcla de compuestos de fórmula I o II o sus derivados bloqueados con ácido, puede estar presente en una composición con componentes usados para elaborar espumas. Por ejemplo, otros aspectos de la invención se refieren a composiciones para elaborar espumas de poliuretano, métodos para elaborar espumas de poliuretano y espumas de poliuretano elaboradas usando una amina cíclica de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido. En algunos modos de realización, un compuesto de amina cíclica de fórmula I o II o uno de sus derivados bloqueados con ácido se puede usar en una composición para proporcionar actividad catalítica durante la reacción de formación de espuma. En la composición junto con (a) la amina cíclica o el derivado bloqueado con ácido se incluye (b) un compuesto poliólico, y (c) un poliisocianato.

Los compuestos de amina cíclica de fórmula I o II, o sus derivados bloqueados con ácido, se pueden usar en una composición a una concentración adecuada para proporcionar actividad catalítica durante la reacción de formación de espuma. Las concentraciones ejemplo de los compuestos de amina cíclica de fórmula I o II, o su derivado bloqueado con ácido, puede ser diferente para espumas flexibles o rígidas. Para espumas flexibles, las concentraciones ejemplo de la amina cíclica o su derivado están en el intervalo de aproximadamente 0,02% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, 0,05% en peso a aproximadamente 1% en peso, o 0,1% en peso a aproximadamente 0,8% en peso respecto al peso del polioli. Para espumas rígidas, las concentraciones ejemplo de la amina cíclica o el derivado están en el intervalo de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3% en peso, 0,2% en peso a aproximadamente 2% en peso o 0,5% en peso a aproximadamente 1,5% en peso respecto al peso del polioli.

Uno o más catalizadores que son diferentes de la amina cíclica de fórmula I o II, o su derivado bloqueado con ácido, pueden ser utilizados opcionalmente en la composición junto con la amina cíclica o su derivado. Los catalizadores de gelificación ejemplo que pueden ser usados opcionalmente en combinación con la amina cíclica o su derivado incluyen, pero sin estar limitados a ellos, la N,N-bis(3-dimetilamino-propil)N-isopropanol-amina; N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina; N,N,N'-triemetilaminopropiletanolamina; N,N-dimetiletanolamina; N,N-dimetil-N',N'-2-hidroxi(propil)-1,3-propilendiamina; dimetilaminopropilamina; (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol; metilhidroxietilpiperazina; bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina; N,N-dimetil-aminopropilurea; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil); bis(dimetilamino)-2-propanol; N-(3-aminopropil)imidazol; N-(2-hidroxipropil)imidazol; y N-(2-hidroxietil)imidazol. El tipo y cantidad de catalizador de gelificación opcional se puede elegir basándose en factores tales como los componentes en la composición formadora de espuma y las propiedades deseadas de la espuma formada.

Catalizadores esponjantes ejemplo que pueden ser utilizados opcionalmente en combinación con la amina cíclica o su derivado incluyen catalizadores esponjantes no fugitivos incluyendo, pero sin limitarse a ellos, 2-[N-(dimetilaminoetoxi-etil)-N-metilamino]etanol; dimetilaminoetoxi-etanol; N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)éter; y N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetil)éter. El tipo y cantidad de catalizador esponjante opcional se pueden elegir basándose en los factores tales como los componentes en la composición formadora de espuma y las propiedades deseadas de la espuma formada.

Los polioles ejemplo que pueden ser utilizados para producir materiales de poliuretano con los catalizadores de amina cíclica de fórmula I o II incluyen aquellos que son bien conocidos en la técnica. Estos incluyen los polioles descritos en la presente memoria, polioles disponibles comercialmente y polioles descritos en la bibliografía. Los tipos generales de polioles que pueden ser utilizados en la composición formadora de espuma de poliuretano incluyen polioles de poliéter, polioles de poliéster, resinas de acetal con terminación polihidroxi, aminas y poliaminas con terminación hidroxilo (véase por ejemplo, la patente estadounidense N° 4.394.491). Otros tipos de polioles incluyen polioles basados en poli(carbonato de alquileo) y polioles basados en polifosfato. Los polioles copolímeros, algunos de los cuales se pueden preparar por metodologías de injerto, incluyen polioles copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA) y polioles copolímeros de dispersión poliharnstoff (PHD). Los polioles copolímeros pueden incluir segmentos de polímero diferentes de la parte poliólica para introducir propiedades deseables en el polioli copolímero, tal como dureza. Los polioles ejemplo también se describen en el *Polyurethane Handbook* (G. Oertel, Hanser Publishers). La composición formadora de espuma de poliuretano puede incluir opcionalmente mezclas de uno o más tipos de polioles diferentes, tales como mezclas de dos polioles diferentes elegidos entre homopolímeros de polioli y copolímeros de polioli.

Los polioles ejemplo que pueden utilizarse en la composición formadora de espuma incluyen polioles basados en óxido de alquileno, preparados a partir de monómeros generadores de polioles tales como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus combinaciones. Los polioles con base de óxido de alquileno se pueden elaborar a partir de iniciadores monoméricos con átomos de hidrógeno activos, tales como los que tienen dos o más grupos hidroxilo o amina. En algunas preparaciones de polioliol, los iniciadores monoméricos tienen de 2 a 8, o más específicamente 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. Los iniciadores monoméricos ejemplo incluyen ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico y alcoholes polihídricos, en particular alcoholes dihídricos a octahídricos o dialquilenglicoles, por ejemplo etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritriol, sorbitol y sacarosa, o sus mezclas. Otros iniciadores incluyen compuestos lineales y cíclicos que contienen una amina tal como N-metildietanolamina, trietanolamina y varios isómeros de tolueno diamina.

El polioliol o la mezcla de polioles particulares, y la cantidad de polioliol usada en la composición formadora de espuma de poliuretano se pueden elegir basándose en factores tales como las propiedades de la espuma de poliuretano deseadas y/o el uso final particular del producto de espuma. Las propiedades del polioliol tales como el peso molecular o el número de hidroxilo pueden elegirse para proporcionar características de la espuma elegidas entre: baja densidad, alta densidad, convencional, resiliencia elevada, moldeo en caliente, moldeo en frío, flexible, y rígida y combinaciones adecuadas de ellas. Para muchas aplicaciones o propiedades de la espuma, el número de hidroxilo del polioliol está en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 800, con un número de hidroxilo preferido para espumas flexibles en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 y un número de hidroxilo preferido para espumas flexibles en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 800.

Las composiciones para la producción de espumas de poliuretano flexibles habitualmente incluyen un polioliol de poliéter y/o un polioliol de poliéster. El polioliol generalmente tiene una funcionalidad media que varía de 2 a 5, preferiblemente 2 a 4, y un número de hidroxilo medio que varía de 20 a 100 mg de KOH/g, preferiblemente de 20 a 70 mg de HOH/g (véase, por ejemplo, la patente estadounidense N° 7.361.695).

Para espumas flexibles, el número de hidroxilo del polioliol base puede estar en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 terminado con óxido de etileno (OE) y para espumas en bloques el número de hidroxilo puede estar en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 75 (véase, por ejemplo, la patente estadounidense N° 7.361.695).

Las composiciones formadoras de espuma de poliuretano también incluyen un poliisocianato tal como un poliisocianato elegido entre los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos. Los poliisocianatos aromáticos se prefieren para la producción de espumas flexibles.

Los poliisocianatos ejemplo incluyen los isómeros 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- del diisocianato de difenilmetano (MDI) y sus mezclas; mezclas de MDI monomérico y polimérico; 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI) y sus mezclas; TDIs y mezclas de TDI/MDI modificados por biuret; isocianatos polimerizados, m- y p-fenilendiisocianato, clorofenil-2,4-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato, difeniléterdiisocianato, 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter (véase, por ejemplo, la patente estadounidense N° 7.361.695).

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen el diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados anteriormente y sus mezclas.

Los prepolímeros terminados con isocianato se preparan haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato con polioles, incluyendo polioles aminados o sus iminas/enaminas, o poliaminas (véase, por ejemplo, el documento US7361695).

Para algunos productos de espuma tales como espumas de poliuretano flexible, el agua puede ser utilizado opcionalmente como un agente esponjante. Las cantidades ejemplo de agua están en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes en peso, o más específicamente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del polioliol. Los ácidos carboxílicos o sales también se pueden usar opcionalmente como agentes esponjantes.

El uso de dióxido de carbono, bien como gas o bien como líquido, como agente esponjante auxiliar, puede usarse opcionalmente además del agua. Durante la formación de espumas se puede ajustar la presión atmosférica, se puede usar esponjado, o combinaciones de ellos, como se describe en la patente estadounidense N° 5.194.453 para variar la densidad de la espuma.

Para la preparación de algunas espumas poliméricas aislantes térmicamente, se puede usar como agente esponjante un gas de baja conductividad, tal como un hidroclorofluorocarbono (HCFC) o un hidrofluorocarbono (HFC). Las espumas de poliuretano aislantes se pueden preparar usando HCFCs o HFCs para proporcionar materiales aislantes de espuma de células cerradas de poliuretano. La elevada resistencia térmica de los HCFCs o los HFCs puede proporcionar aislamiento al poliuretano con valores de R generalmente en el intervalo de aproximadamente R-6 a aproximadamente R-8 por pulgada. Los valores de R son una medida de la resistencia

térmica que es una relación entre la diferencia de temperatura a lo largo de un aislante y el flujo de calor (transferencia de calor por unidad de área) a través de él.

Un "hidrofluoroclorocarbono" (HCFC) se refiere a un compuesto que tiene átomos de carbono, hidrógeno, cloro y flúor; un "hidrofluorocarbono" (HFC) se refiere a un compuesto carbonado que tiene grupos de carbono, hidrógeno y flúor. Los HCFCs y HFCs típicos derivan del metano, etano, propano y butano. Los hidrofluoroclorocarbonos e hidrofluorocarbonos ejemplo se eligen entre el grupo que consiste en clorodifluorometano; 1-cloro-1,1-difluoroetano; 1,1-difluoroetano; 1,2-difluoroetano; 1,1,1,2-tetrafluoroetano; 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano; 1,2,2-trifluoroetano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano; 1,1,1,3,3,3-pentafluoropropano; 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno; 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano; 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno; 1,2,2,3,3-pentafluoropropano; 1,1,1,3,3-pentafluorobutano; y 1,1,2,2-tetrafluoroetil metil éter.

En algunas preparaciones, la cantidad del agente esponjante de HCFC y HFC está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 partes en peso, aproximadamente 4 a aproximadamente 35 partes en peso, o más específicamente aproximadamente 6 a aproximadamente 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polioli. También se pueden usar mezclas de agentes esponjantes. Por ejemplo, el agente esponjante puede comprender una mezcla de dos o más agentes esponjantes de HCFC y/o HFC o la mezcla puede comprender una mezcla de uno o más agentes esponjantes de HCFC o HFC y un agente esponjante de un hidrocarburo no halogenado tal como butano, pentano o ciclopentano.

Además de la amina cíclica de fórmula I o II, o su derivado bloqueado con ácido y los reactivos formadores de espuma (componentes polioli y poliisocianato) se pueden usar otros componentes. Estos otros componentes incluyen, pero sin estar limitado a ellos, tensioactivos, conservantes, retardadores de la llama, colorantes, antioxidantes, agentes de refuerzo, estabilizantes y agentes de relleno.

Al elaborar la espuma de poliuretano, generalmente se prefiere emplear una cantidad de un tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción formadora de espuma hasta que se cure. En algunas formulaciones, la composición incluye un tensioactivo de organosilicona líquido o sólido. Otros tensioactivos incluyen éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga, sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de sulfato de ácido con alquilo de cadena larga y ácidos alquilarilsulfónicos. Se pueden usar tensioactivos en cantidades suficientes para estabilizar la mezcla de reacción formadora de espuma frente al colapso y la formación de una estructura celular adecuada. Las cantidades ejemplo del tensioactivo están en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3 partes de tensioactivo por 100 partes en peso total de polioli. Se pueden usar mezclas de tensioactivos.

En algunas formulaciones, la composición puede incluir un catalizador organometálico para favorecer la reacción del polioli con el poliisocianato. Los catalizadores organometálicos ejemplo incluyen catalizadores organomercuricos, organoplúmbicos, organoférricos y organoestánnicos. Los catalizadores de estaño ejemplo incluyen el cloruro estañoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como el dilaurato de dibutilestaño, así como otros compuestos organometálicos como se describe en la patente estadounidense N° 2.846.408. También se puede usar opcionalmente en las composiciones formadoras de espuma un catalizador para la trimerización de poliisocianatos, que da lugar a un poliisocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino. Las cantidades ejemplo de catalizadores organometálicos opcionales varían de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1 por ciento de la composición.

Otros componentes que se pueden añadir opcionalmente a la composición formadora de espuma incluyen agentes de reticulación y agentes de extensión de cadena. Los agentes de reticulación y agentes de extensión de cadena ejemplo incluyen alcoholes polihídricos de bajo peso molecular tales como el etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y glicerina; polioli-aminas de bajo peso molecular, tales como la dietanolamina y la trietanolamina; diaminas tales como etilendiamina, xilendiamina y metilen-bis(o-cloroanilina). El uso de agentes de reticulación y agentes de extensión de cadena es conocido en la técnica según se describe en las patentes estadounidenses N° 4.863.979 y 4.963.399 y en el documento EP 549.120.

En algunos modos de realización, una composición formadora de espuma que incluye (a) un compuesto de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido; (b) un HCFC o HFC; (c) un polioli; y (d) un poliisocianato, se usa para una aplicación por pulverización o formación de espuma *in situ*. Las espumas de baja densidad formadas usando una composición que incluye estos componentes, se pueden pulverizar sobre un área deseada y se expande rápidamente para sellar y rellenar la cavidad. Usos ejemplo de composiciones para pulverizar o formar la espuma *in situ* incluyen el aislamiento de edificios residenciales y comerciales.

Las espumas producidas usando un compuesto de fórmula I o II, o uno de sus derivados bloqueados con ácido, se pueden usar en aplicaciones conocidas en la industria. Por ejemplo, las espumas flexibles encuentran uso en aplicaciones tales como partes de vehículos tales como asientos, reposabrazos, salpicaderos o paneles de instrumentos, viseras parasol, protectores de puertas, partes aislantes del ruido bien bajo el recubrimiento del piso o en otras partes del interior del coche o en el compartimento del motor, así como en muchas aplicaciones domésticas tales como suelas de zapatos, entreforros para ropa, aparatos electrodomésticos, muebles y ropa de cama.

Los procedimientos para elaborar productos de poliuretano son bien conocidos en la técnica. En general, los componentes de la mezcla de reacción formadora de poliuretano se pueden mezclar juntos de cualquier forma conveniente, por ejemplo usando cualquiera de los equipos de mezcla descritos en la técnica anterior para este objetivo, tal como se describe en *Polyurethane Handbook*, de G. Oertel, Hanser Publisher.

- 5 Los productos de poliuretano se producen bien de forma continua o bien de forma discontinua, por inyección, colada, pulverización, moldeado, calendrado, etc. Las espumas se pueden elaborar en condiciones de crecimiento libre o en molde, a presión atmosférica, con presión de aire reducida o aumentada, con o sin agentes desmoldeadores, con revestimiento en el molde o con cualquier inserción o recubrimiento puesto en el molde. Las espumas flexibles moldeadas pueden ser de dureza simple o de doble dureza.
- 10 Las espumas de poliuretano pueden describirse opcionalmente por una o más propiedades de la espuma incluyendo, pero sin limitarse a ellas, flujo de aire, densidad, deformación por flexión bajo fuerza de indentación (IFD), factor de compresión, relación de recuperación, factor guía, resistencia a la compresión (CLD), porcentaje (%) de deformación remanente por compresión, resistencia a la tracción, elongación, desgarre, permeabilidad, resiliencia al impacto y grosor.
- 15 La densidad es peso por unidad de volumen (peso/volumen) y se expresa habitualmente en libras/pie<sup>3</sup> (lpc) o g/L. Densidades de espuma ejemplo están en el intervalo de aproximadamente 0,4 libras/pie<sup>3</sup> (6,4 g/L) a aproximadamente 50 libras/pie<sup>3</sup> (800,9 g/L), aproximadamente 0,5 libras/pie<sup>3</sup> (8,0 g/L) a aproximadamente 30 libras/pie<sup>3</sup> (480,6 g/L), aproximadamente 1 libras/pie<sup>3</sup> (16,0 g/L) a aproximadamente 10 libras/pie<sup>3</sup> (160,2 g/L), aproximadamente 1,5 libras/pie<sup>3</sup> (24,0 g/L) a aproximadamente 5 libras/pie<sup>3</sup> (80,1 g/L), o más específicamente en el
- 20 intervalo de aproximadamente 1,75 libras/pie<sup>3</sup> (28,0 g/L) a aproximadamente 3 libras/pie<sup>3</sup> (48,1 g/L).

La fuerza-deformación en compresión (CFD), medida según la norma ISO 3386/1, es una norma de ensayo diseñada para medir la tensión/deformación por compresión (carga dividida por el área superficial de la muestra para cierto porcentaje de compresión) característica de una espuma. La CFD también es una medida de la firmeza y se expresa en kilopascales (kPa) o en libras por pulgada cuadrada (psi) para un porcentaje de deformación dado. Las

25 composiciones de espuma pueden ser preparadas para proporcionar una CFD adecuada o una CFD dentro de un intervalo adecuado.

El porcentaje (%) de deformación remanente por compresión (CS), medido según la norma ISO 1856, es una medida de la deformación permanente de una espuma después de que ha sido comprimida entre dos placas metálicas durante un periodo de tiempo y unas condiciones de temperatura controlados. Las condiciones estándar

30 son 22 horas a 70°C (158°F). Los valores ejemplo de la deformación remanente por compresión son menos de 20%, menos de 10% o más específicamente menos de 5%.

La resistencia a la tracción es una medida de la cantidad de fuerza necesaria para romper un área de espuma al separarla y generalmente se expresa en libras por pulgada cuadrada (psi). Los valores ejemplo de la resistencia a la

35 tracción son mayores de aproximadamente 10 psi (68,95 kPa) o más específicamente mayor de aproximadamente 14 psi (96,53 kPa).

La resiliencia al impacto (rebote de bola), medida según la norma ASTM D-3574-H, es una medida de la elasticidad, empuje o flexibilidad de una espuma y se expresa como % de retorno o % de resiliencia. Las composiciones de

40 espuma se pueden preparar para proporcionar una espuma con una resiliencia adecuada o una resiliencia dentro de un intervalo adecuado.

#### 40 **Ejemplo 1. Preparación de la meBPEA**

En un matraz de tres bocas de 300 mL se cargaron 27,3 gramos (0,11 moles) de bis(2-(piperazin-1-il)etil)amina (BPEA) disueltos en 80 mL de metanol. Se añadieron lentamente con agitación en atmósfera de nitrógeno 23,7

45 gramos (0,43 moles) de metilformal (formaldehído al 55%) con enfriamiento del matraz manteniendo una temperatura <40°C para dar una disolución de color amarillo claro. El material se diluyó con 100 mL adicionales de metanol y se cargó en un reactor a presión que contenía 10,1 gramos de catalizador de Ni Raney® R3111 (Grace Davison) que se había lavado tres veces con metanol. El reactor se purgó y se evacuó tres veces con nitrógeno, seguido por tres veces con hidrógeno. Se añadió hidrógeno al reactor a temperatura ambiente a una presión inicial

50 de 500 psig (3,45 MPa, man) aprox. Durante una hora se añadió hidrógeno adicional para mantener una presión en el reactor de 360-580 psig (2,48-4,00 MPa, man). A continuación se calentó el reactor a 70°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2,5 horas aprox. Se enfrió el reactor, se filtraron los contenidos a vacío y el filtrado se concentró en un rotavapor para dar 31 gramos (100%) de N-metil-2-(4-metilpiperazin-1-il)-N-(2-(4-metilpiperazin-1-il)etil)etanamina (BPEA metilada) como un aceite amarillo.

#### **Ejemplos 2-4. Preparación de espuma de poliuretano**

Las espumas de los ejemplos 2-4 se elaboraron en el laboratorio sobre la mesa de trabajo mezclando polioles, tensoactivo, catalizadores y agua de los tipos y cantidades según la tabla 1. Las pre-mezclas se acondicionaron a

55 25°C. Se añadió isocianato, también acondicionado a 25°C, a las pre-mezclas con agitación a 2.800 rpm durante 5 segundos. Al final de la mezcla se vertieron los reactivos en un molde de aluminio de 30x30x10 cm calentado a 50°C

que se cerró a continuación. Antes de usarlo, el molde se pulverizó con un agente de desmoldeo. Después de 6 minutos, la parte de la espuma curada se desmoldeó manualmente y se dejó asentarse durante 7 días a 23°C con humedad relativa de 50%. A continuación se realizó el ensayo de las propiedades de la espuma. Se ensayaron varias propiedades de la espuma que se muestran en la tabla 2.

5 Tabla 1

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Poliol A	100	100	100
Poliol B	3	3	3
H <sub>2</sub> O	3,8	3,8	3,8
Tensioactivo	1,35	1,35	1,35
Catalizador A	0,196	-	0,196
Catalizador B	0,075	0,075	-
Catalizador C	-	0,165	0,109
Índice	100	100	100
Poliisocianato	62,2	62,2	62,2

Componente	Marca registrada	Descripción
Poliol A	VORANOL <sup>™</sup> CP 6001	Un poliol terminado con óxido de etileno con una funcionalidad de 3 y un número de OH de 27,5
Poliol B	VORANOL <sup>™</sup> CP 1421	Un poliol de poliéter con una funcionalidad de 3 y un número de OH de 33,5 con HEW de 1675 g/mol (Dow)
Tensioactivo	Tegostab B4113	Un tensioactivo para espumas HR MDI (Evonik)
Catalizador A	Dabco 33LV	Un catalizador esponjante que contiene 33% de trietilendiamina y 67% de dipropilenglicol (Air Products)
Catalizador B	Niax A1	Un catalizador esponjante que contiene 70 por ciento de bis(2-dimetilaminoetil)éter diluido con 30 por ciento en peso de dipropilenglicol (Momentive)
Catalizador C		meBPEA
Poliisocianato	PAPI <sup>™</sup> 94	MDI polimérico con un nivel de NCO de 31,95% y una funcionalidad de 2,3 (Dow)

Tabla 2

LIMS Ref.		Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	
Flujo de aire, dm <sup>3</sup> /s	Media	3,03 (5,15)	3,348 (5,69)	0,12 (0,2)	Pie cub/min (m <sup>3</sup> /h)
	Desviación estándar	0,04 (0,07)	0,02 (0,03)	3,383 (5,75)	
	% CV	1,20%	0,63%	3,45%	%
CFD ISO-3386	25% CFD 1	7,35	7,22	6,62	kPa
	40% CFD 1	9,68	9,59	9,31	kPa
	65% CFD 1	25,55	26,56	25,1	kPa
	Histéresis %1	41,46%	44,72%	41,83%	%
CS 75% ISO	CT	9,17%	9,57	8,19%	%
	Desviación estándar de CT	0,2752	0,1954	0,2152	
	% CV de CT	3,00%	2,04%	2,63%	%
Densidad: ASTM	Densidad media	2,614 (41,87)	2,685 (43,01)	2,607 (41,76)	Lbm/pie cub. (g/L)

LIMS Ref.		Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	
	Desv. estándar de la densidad	0,02 (0,32)	0 (0)	0,01 (0,16)	
	% CV de la densidad	0,83%	0,04%	0,28%	%
Ensayo de resiliencia ASTM D-3574-H Rebote de bola	Resiliencia media	46,40%	45,40%	43,40%	%
	Desviación estándar	1,34	0,89	0,55	
	% CV	2,89%	1,96	1,27%	%
Tracción (D3574)	Media de la resistencia a la tracción	15,255 (105,2)	17,077 (117,7)	16,96 (116,9)	Psi (kPa)
	Resist. a la tracción (desv. est.)	2,32 (16)	0,401 (2,76)	0,86 (5,93)	
	CV de la resist. a la tracción, %	15,21%	2,35%	5,07%	%
	Elongación de ruptura (media), %	52,72%	61,44%	55,12%	%
	Elongación de ruptura (desv. est.)	9,702	5,547	4,348	
	% de elongación@ruptura (% CV)	18,40%	9,03%	7,89%	%

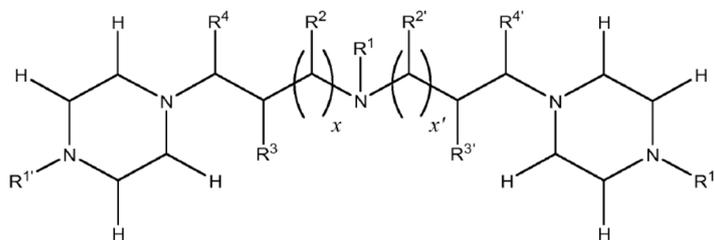
#### Ejemplo 5. Estabilización con meBPEA del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

Se llenaron dos recipientes de 100 mL cada uno de ellos con 38,4 g de 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno y 3 g de bien Polycat™ 5 (dietilentriamina pentametilada; Air Products) o bien meBPEA, respectivamente. Ambos recipientes se sellaron y se agitaron a mano durante 30 segundos. Casi inmediatamente, la disolución de Polycat™ 5 generó un precipitado blanco turbio reflejando la incompatibilidad del catalizador aminado Polycat™ 5 con el hidroclofluorocarbono en la mezcla. El meBPEA permaneció claro durante las 2,5 horas iniciales. Después de permanecer durante la noche a temperatura ambiente, la disolución de Polycat™ 5 se había vuelto de naturaleza más coloreada, con un anillo oscuro formado alrededor de la superficie de la interfaz recipiente/disolución, mientras que la meBPEA tenía solo una turbidez blanca en su apariencia, reflejando la compatibilidad del catalizador de meBPEA con el hidroclofluorocarbono en la mezcla.

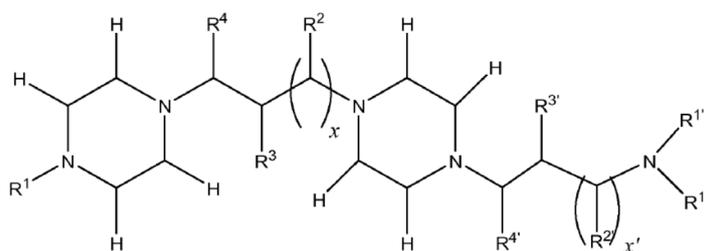
REIVINDICACIONES

1.- Una composición que comprende:

(a) una amina cíclica de fórmula I:



5 o de fórmula II:



donde, en la fórmula I o II, bien:

- 10 (i)  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre el hidrógeno y los grupos hidrocarbilo de C1-C3, donde al menos uno de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  o  $R^{1''}$  es un grupo hidrocarbilo de C1-C3; o
- (ii)  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$  y  $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

donde  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$  y  $R^{4'}$ , se eligen independientemente entre hidrógeno,  $-CH_3$  y  $-CH_2CH_3$ ; y  $x$  y  $x'$  son independientemente 0 (un enlace covalente) o 1; o donde uno cualquiera o más de los átomos de nitrógeno en la fórmula I o II llevan una carga positiva y están bloqueados electrostáticamente por un anión ácido;

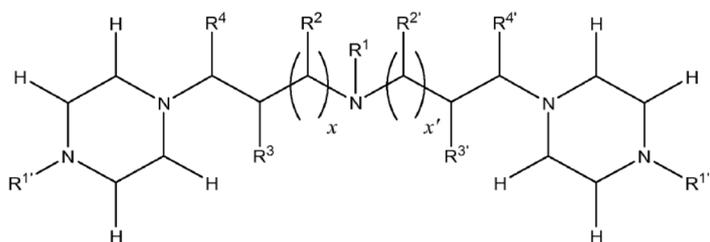
15 (b) un poliol; y

(c) un poliisocianato.

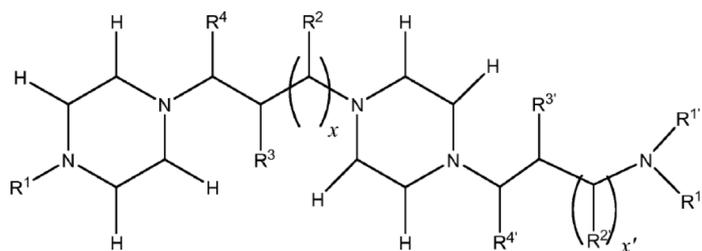
2.- La composición según la reivindicación 1 que comprende además un hidrofuroclorocarbono o un hidrofurocarbono.

3.- Una composición que comprende:

20 (a) una amina cíclica de fórmula I:



o de fórmula II:



donde, en la fórmula I o II, bien:

- (i)  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre el hidrógeno y los grupos hidrocarbilo de  $C_1-C_3$ , donde al menos uno de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  o  $R^{1''}$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_1-C_3$ ; o
- 5 (ii)  $R^1$ ,  $R^{1'}$  y  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$  y  $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

donde  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$  y  $R^{4'}$ , se eligen independientemente entre hidrógeno,  $-CH_3$  y  $-CH_2CH_3$ ; y  $x$  y  $x'$  son independientemente 0 (un enlace covalente) o 1; o una amina cíclica bloqueada con ácido de fórmula I o II en la que uno cualquiera o más de los átomos de nitrógeno en la fórmula I o II llevan una carga positiva y están bloqueados electrostáticamente por un anión ácido; y

10

un hidrofuroclorocarbono o hidrofurocarbono.

4.- La composición según la reivindicación 3 que comprende además (b) un poliol; y (c) un poliisocianato.

5.- La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, en la fórmula I o II, al menos uno de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  o  $R^{1''}$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_1-C_3$ .

15 6.- La composición según la reivindicación 5, en la que, en la fórmula I o II, de  $R^1$ ,  $R^{1'}$  o  $R^{1''}$  se eligen independientemente entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$  y  $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ .

7.- La composición según la reivindicación 6, en la que en la fórmula I o II,  $R^1$ ,  $R^{1'}$  o  $R^{1''}$  son  $-CH_3$ .

20 8.- La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en la que el hidrofuroclorocarbono o el hidrofurocarbono se elige entre el grupo que consiste en clorodifluorometano; 1-cloro-1,1-difluoroetano; 1,1-difluoroetano; 1,2-difluoroetano; 1,1,1,2-tetrafluoroetano; 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano; 1,2,2-trifluoroetano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano; 1,1,1,3,3,3-pentafluoropropano; 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno; 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano; 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno; 1,2,2,3,3-pentafluoropropano; 1,1,1,3,3-pentafluorobutano; y 1,1,2,2-tetrafluoroetil metil éter.

25 9.- La composición según la reivindicación 8, en la que el hidrofuroclorocarbono es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

10.- Una espuma de poliuretano obtenida a partir de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

30 11.- Un método para preparar una espuma de poliuretano que comprende una etapa de hacer reaccionar un poliol y un poliisocianato en presencia de una amina cíclica de fórmula I o II, o una amina cíclica bloqueada con ácido de fórmula I o II según la reivindicación 1.

12.- La composición, espuma o método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en las que la amina cíclica de fórmula I es metil-bis-[2-(4-metil-piperazin-1-il)-etil]-amina (meBPEA) o la amina cíclica de fórmula II es dimetil-(2-[4-[2-(4-metil-piperazin-1-il)-etil]piperazin-1-il]-etil)-etil)-amina.