

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 932**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2014 PCT/EP2014/050123**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14121959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2014 E 14700337 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2953989**

54 Título: **Aminas apropiadas para empleo en la producción de poliuretanos**

30 Prioridad:

05.02.2013 DE 102013201829

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

04.08.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMITZ, SARAH;
GLOS, MARTIN;
HUBEL, ROLAND y
TERHEIDEN, ANNEGRET**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 628 932 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

Aminas apropiadas para empleo en la producción de poliuretanos

5 Es objeto de la invención el empleo de compuestos nitrogenados de la fórmula (I) o correspondientes productos cuaternizados o protonados, para la obtención de poliuretanos, composiciones que contienen estos compuestos, así como sistemas de poliuretano que se obtuvieron bajo empleo de los compuestos.

Estado de la técnica

El empleo de aminas terciarias en la producción de poliuretanos es conocido. En este caso se emplea una pluralidad de aminas diferentes estructuralmente como catalizadores.

10 En este caso, se entiende por poliuretanos todos los productos de reacción partiendo de isocianatos y correspondientes moléculas reactivas con isocianato. Esto comprende también poliisocianuratos, poliureas, alofanatos, biurets, etc. Es preferente el empleo de aminas terciarias en la producción de productos de poliadición de poliisocianato.

15 Especialmente en la producción de espumas de poliuretano (espumas de PU) juegan un papel importante las aminas terciarias, ya que, en este caso, la denominada reacción de propulsión – el agua reacciona con isocianato bajo formación de dióxido de carbono como gas propulsor – y la reacción de gelificación – los polioles reaccionan con isocianatos para dar uretanos, lo que conduce a un aumento del peso molecular y la correspondiente gelificación – se deben ajustar entre sí exactamente para que se pueda producir una espuma de alto valor cualitativo.

20 Como gran problema, en la literatura se conoce la aparición de emisiones, entre otras emisiones de la espuma de PU acabada debidas a la catálisis.

25 Como posible solución para la reducción de emisiones de amina a partir de espumas de PU, el documento EP 1977826 describe el empleo de derivados de N,N,N'-trimetil-bis-(aminoetil)éter como catalizadores en la producción de espuma de poliuretano. Estos compuestos se producen mediante reacción de glicidiléter y glicidiléster con compuestos de tipo éter, que comprenden N,N,N'-trimetilbis-(aminoetil)éter, N,N,N'-trimetil-bis-(aminoetil)éter y derivados de los mismos.

El documento US 2005/0059749 describe propionamidas, que se obtienen mediante reacción (adición de Michael) de bis(dimetilaminopropil)amina con derivados de acrilamida, y sirven como catalizadores con emisiones reducidas para la producción de espumas de PU.

30 El documento EP 1038896 describe propionamidas que se producen mediante reacción (adición de Michael) de dimetilaminopropilamina con derivados de acrilamida, y sirven como catalizadores con emisiones reducidas para la producción de espumas de PU.

35 El documento EP 1299445 describe catalizadores para la preparación de productos de adición de poliisocianato que, además de la funcionalidad amina terciaria, contienen un grupo que compleja o protona la amina tras la hidrólisis. En este caso se trata de productos de adición de Michael de aminas secundarias – que portan grupos OH en caso dado – en carboxilatos insaturados, pudiéndose hidrolizar entonces las unidades éster.

El documento WO 2012072441 describe nuevos catalizadores pobres en emisión a base de estructuras que contienen funcionalidades dialquilaminoalcoxilalquil y NH.

40 El documento DE 102007046860 describe catalizadores a base de aminas, que reducen las emisiones de dimetilformamida (DMF) y minimizan la aptitud para recatálisis. Sin embargo, el catalizador descrito en este caso se debe emplear en concentraciones relativamente elevadas para obtener un espumado suficientemente rápido.

El documento US5478494 describe un procedimiento para la producción de espumas de PU bajo empleo de aminas terciarias, como por ejemplo piperazinas e imidazoles, como sustancias con actividad catalítica.

45 El documento EP 1457507 describe el empleo de aminas terciarias que contienen funciones hidroxilo, que se producen mediante adición de glicidiléter a una funcionalidad amina secundaria. Como producto de partida se describen, por ejemplo, N-metilpirrolidinas.

El documento EP 1435365 describe el empleo de catalizadores de amina-amida terciaria que se producen mediante reacción de ácidos orgánicos en una funcionalidad amina secundaria. Las aminas descritas como producto de partida son, por ejemplo, N-metilpirrolidinas.

5 La producción de las citadas aminas es costosa en parte, y existe la necesidad de otras aminas alternativas, que sean apropiadas para la obtención de poliuretanos y espumas de PU con baja emisión de amina o de otro tipo, para poner a disposición catalizadores que impulsen más la reacción de propulsión, o más la reacción de gelificación.

Era tarea de la presente invención la puesta a disposición de un catalizador alternativo para la producción de espumas de poliuretano.

10 Sorprendentemente se descubrió que los compuestos de la siguiente fórmula (I) o los correspondientes compuestos cuaternizados o protonados solucionan este problema.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención el empleo de compuestos de la fórmula (I) o de los correspondientes compuestos cuaternizados o protonados en la obtención de poliuretanos y espumas de PU, así como composiciones correspondientes que presentan los compuestos de la fórmula (I) o los correspondientes compuestos cuaternizados o protonados.

15 El empleo según la invención de compuestos de la fórmula (I) o de los correspondientes compuestos cuaternizados o protonados conduce a una reducción o inhibición de emisiones ocasionadas por el catalizador. En especial se puede substituir diaminobiciclooctano (TA 33), uno de los catalizadores más importantes en el espumado de PU, por un catalizador que presente un perfil ascensional similar, pero que no presente ninguna emisión.

20 Los compuestos de la fórmula (I) o los correspondientes compuestos cuaternizados o protonados empleados según la invención pueden catalizar tanto la reacción de gelificación, como también la reacción de propulsión, en el espumado, y de este modo permiten una reducción de las cantidades de empleo de un catalizador de gel habitual, como por ejemplo etilhexanoato de estaño (II).

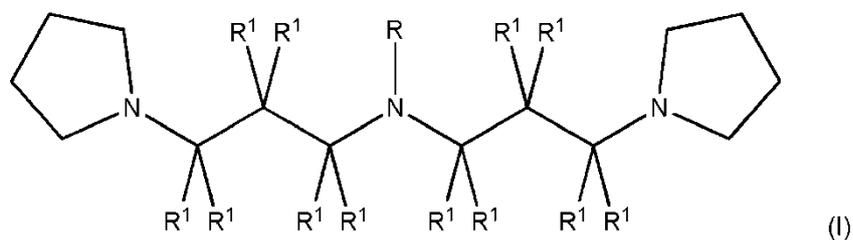
25 Otra ventaja consiste en que los compuestos de la fórmula (I) o los correspondientes compuestos cuaternizados o protonados empleados según la invención no presentan grupos dimetilamino, de modo que se puede evitar una emisión de amina de dimetilformamida (DMF) debida a catalizador.

Las espumas producidas según la invención presentan preferentemente emisiones de DMF mayores o iguales a $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y menores o iguales a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, preferentemente menores que $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y de modo especialmente preferente menores que $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, determinadas según el procedimiento de cámara de ensayo, DIN 13419-1, 24 horas después de la carga de la cámara de ensayo.

30 Los objetos según la invención se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas o clases de compuestos generales, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos aislados. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial respecto a la situación en cuyo contexto se citó el documento, debe pertenecer al contenido divulgativo de la presente invención. En el caso de porcentajes, si no se indica lo contrario, se trata de datos en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario, se trata de media ponderal. Si a continuación se indican parámetros que se determinaron mediante medida, si no se indica lo contrario, las medidas se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C y a una presión de 101.325 Pa.

40 En el ámbito de la presente invención se entiende por poliuretano (PU) un producto obtenible mediante reacción de isocianatos y polioles, o bien compuestos con grupos reactivos con isocianato. En este caso, además del poliuretano, que da el nombre, se pueden formar también otros grupos funcionales, como por ejemplo alofanatos, biurets, ureas o isocianuratos. Por lo tanto, en el sentido de la presente invención, se entiende por PU tanto poliuretano, como también poliisocianurato. En el ámbito de la presente invención, se entiende por espuma de poliuretano (espuma de PU) una espuma que se obtiene como producto de reacción basado en isocianatos y polioles, o bien compuestos con grupos reactivos con isocianato. En este caso, además del poliuretano, que da el nombre, se pueden formar también otros grupos funcionales, como por ejemplo alofanatos, biurets, ureas o isocianuratos. Por lo tanto, en el sentido de la presente invención se entiende por espumas de PU tanto espumas de poliuretano (espumas de PUR), como también espumas de poliisocianurato (espumas de PIR). Espumas de poliuretano preferentes son espumas duras de poliuretano.

El empleo de un compuesto nitrogenado según la invención en la producción de poliuretanos se distingue por que el compuesto satisface la fórmula (I)



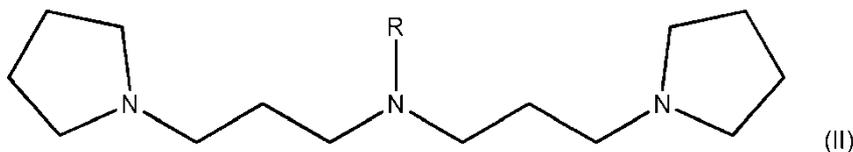
con

- 5 R igual o diferente a hidrógeno o un resto orgánico con 1 a 60, preferentemente 1 a 30 átomos de carbono, que contiene opcionalmente heteroátomos, como por ejemplo átomos de oxígeno, nitrógeno y/o halógeno,

R¹ igual o diferente a hidrógeno o un resto orgánico con 1 a 30 átomos de carbono, que puede presentar opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno y/o halógeno, siendo el resto orgánico preferentemente un resto C₁- a C₃₀-alquilo, R¹ es preferentemente hidrógeno, preferentemente todos los R¹ son hidrógeno,

- 10 o un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente de la fórmula (I).

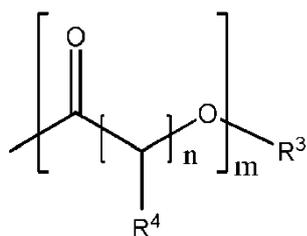
El compuesto de la fórmula (I) satisface preferentemente la fórmula (II), o es un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente,

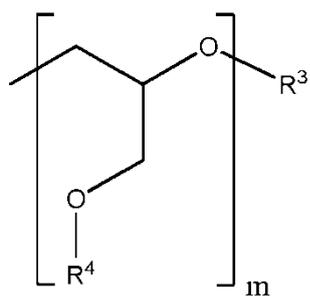


con R como se define anteriormente.

- 15 Para la cuaternización de compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear todos los reactivos conocidos como reactivo de cuaternización. Como agentes de cuaternización se emplean preferentemente agentes de alquilación, como por ejemplo sulfato de dimetilo, cloruro de metilo o cloruro de benzoilo, preferentemente agentes de metilación, como especialmente sulfato de dimetilo. Del mismo modo se puede cuaternizar con óxidos de alquileo, como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, preferentemente con neutralización subsiguiente con ácidos inorgánicos u orgánicos.
- 20

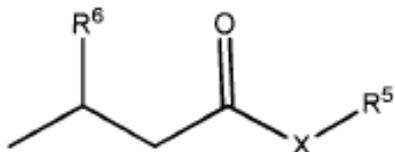
Si el resto R en los compuestos de las fórmulas (I), preferentemente de la fórmula (II), o los compuestos cuaternizados o protonados correspondientes de la fórmula (I) o (II), no es un resto hidrógeno, R es preferentemente un resto de la fórmula





(VIII)

o



(IX),

m = 1 a 20

5 n = 1 a 36

y igual o diferente 1 a 10, preferentemente 2 a 5,

X = O o NH

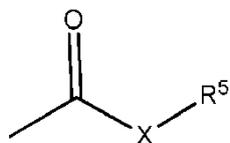
R² = igual o diferente -H, -CH₃, -CH₂CH₃ o resto fenilo, preferentemente hidrógeno,

10 R³ igual o diferente -H, o alquilo, preferentemente C₁- a C₄₀-alquilo, restos que presentan funciones éster, funciones uretano o funciones amida, preferentemente H o C₁- o C₆- a C₃₀-alquilo, de modo especialmente preferente hidrógeno,

R⁴ = resto C₁ a C₂₂-alquilo, arilo o alquilarilo,

R⁵ = H, resto C₁ a C₂₂-alquilo, arilo o alquilarilo, que puede contener opcionalmente también funciones OH,

R⁶ = H o un resto de la fórmula (X):

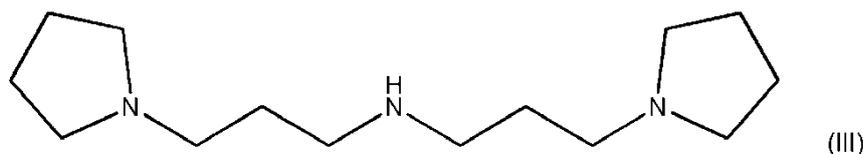


15

(X)

20 con R⁵ y X como se definen anteriormente. El resto R es preferentemente hidrógeno o un resto orgánico, que es reactivo preferentemente frente a un grupo isocianato, como por ejemplo un resto R, que porta uno o varias funcionalidades correspondientes, como por ejemplo una función OH o amina. El resto R es preferentemente un resto hidrógeno o un resto de la fórmula (VI).

De modo especialmente preferente, el compuesto de la fórmula (I) satisface la fórmula (III)



o es un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente de la fórmula (III). De modo especialmente preferente, el compuesto de la fórmula (I) es un compuesto de la fórmula (III), que no está cuaternizado o protonado.

5 Los compuestos de las fórmulas (I) a (III) pueden estar cuaternizados una o varias veces. Preferentemente, los compuestos de las fórmulas (I) a (III) están cuaternizados solo una vez. En el caso de cuaternización simple, los compuestos de las fórmulas (I) a (III) están cuaternizados preferentemente solo en un átomo de nitrógeno, que es parte de un anillo.

De modo especialmente preferente, los compuestos de la fórmula (I) o las formas de realización preferentes según la fórmula (II) o (III) descritas se emplean sin cuaternizar.

10 Los compuestos de la fórmula (I) o las formas de realización preferentes según la fórmula (II) o (III) descritas se pueden transformar en los correspondientes compuestos protonados mediante reacción con ácidos orgánicos o inorgánicos. Estos compuestos protonados pueden ser preferentes, por ejemplo, si se debe conseguir una reacción de poliuretano retardada.

15 Como ácidos orgánicos se pueden emplear, por ejemplo, ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono (aromáticos o alifáticos, lineales o ramificados), o también ácidos polímeros, como por ejemplo ácidos poliacrílicos o polimetacrílicos. Como ácidos orgánicos se pueden emplear, por ejemplo, ácidos basados en fósforo, ácidos basados en azufre o ácidos basados en boro.

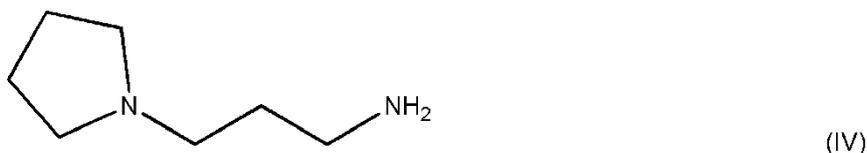
20 Los compuestos de la fórmula (I) a (III) se pueden producir, por ejemplo, en ajuste al procedimiento descrito en el documento WO 2012072441 mediante una cianoetilación y reducción a amina, como se describe en Katritzky et al. (J. Org. Chem. (1994), 59, 5206-5214) para la obtención de algunas bis[3-(1-pirrolidinil)propil]aminas. Los compuestos de la fórmula (III) son conocidos como bis[3-(1-pirrolidinil)propil]amina con el n° CAS [1281779-39-2], y se pueden adquirir, por ejemplo, en la firma Aurora Fine Chemicals (número ID: A02.124.463).

De modo especialmente preferente, los compuestos de la fórmula (I) o las formas de realización preferentes según la fórmula (II) o (III) descritas se emplean sin protonar.

25 Los compuestos empleados según la invención son obtenibles preferentemente con el procedimiento descrito anteriormente, que se distingue por que se adiciona acrilonitrilo o un acrilonitrilo correspondiente, substituido en los átomos de carbono con restos R^1 y/o en el átomo de nitrógeno con restos R, a pirrolidina, y se lleva a cabo una aminación reductiva con el producto intermedio obtenido. La reacción de adición se efectúa preferentemente como adición de Michael.

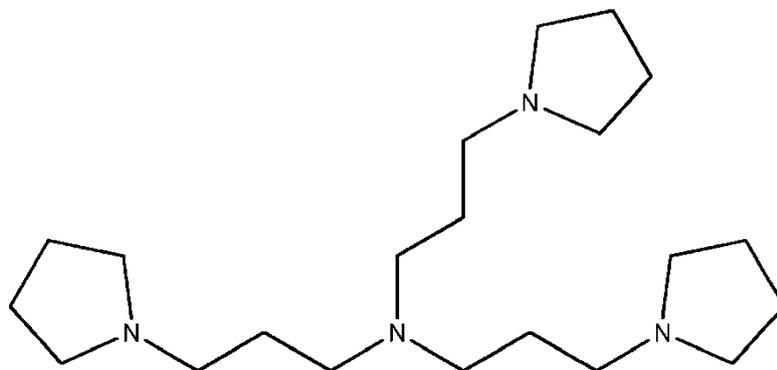
30 La adición se lleva a cabo en el procedimiento preferentemente en presencia de ácido de Brönstedt. La aminación reductiva se puede llevar a cabo, por ejemplo, en presencia de catalizadores metálicos, como por ejemplo cobalto Raney.

35 Si en el procedimiento se producen compuestos de la fórmula (III), preferentemente se adiciona acrilonitrilo a pirrolidina, y el producto intermedio obtenido se hace reaccionar mediante una aminación reductiva para dar bis(pirrolidinopropil)amina (compuesto de la fórmula (III)). En el caso de aminación reductiva se puede obtener como producto secundario, o bien derivado, un compuesto (N-aminopropilpirrolidina) de la fórmula (IV)



En la figura 1 se representa de manera ejemplar el esquema de reacción para la obtención del compuesto de la fórmula (III).

Como producto secundario, o bien derivado ulterior, se puede presentar una tris(pirrolidinopropil)amina de la fórmula (V):



5

(V)

Moore et al. (J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1987), 545-550) describen la producción de algunos derivados de 3-(1-pirrolidinil)propilamina a base de compuestos de la fórmula (IV). En este caso se describe la cianoetilación de pirrolidina y la subsiguiente reducción con sodio como vía de síntesis. El documento US 5349063 describe la producción de compuestos de la fórmula (IV) mediante adición de acrilonitrilo a pirrolidina y subsiguiente reducción con LiAlH_4 .

10

Si se deben producir compuestos de las fórmulas (I) o (II) con R diferente a H, se debe emplear un acrilonitrilo sustituido en el átomo de hidrógeno con restos R correspondientes, o bien se debe hacer reaccionar el correspondiente compuesto de la fórmula (I) o (II) con R igual a H con reactivos apropiados. Para la obtención de compuestos de las fórmulas (I) o (II) en los que R satisface la fórmula (VII), se pueden emplear como reactivos, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas, como por ejemplo ácido hidroxiesteárico, ácido láctico, butirólactona o valerólactona.

15

Para la obtención de compuestos de las fórmulas (I) o (II) en los que R satisface la fórmula (VI), se pueden emplear como reactivos, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno.

20

Para la obtención de compuestos de las fórmulas (I) o (II) en los que R satisface la fórmula (VIII), se pueden emplear como reactivos, por ejemplo, glicidol o éter glicídico.

Para la obtención de compuestos de las fórmulas (I) o (II) en los que R satisface la fórmula (IX), se pueden emplear como reactivos, por ejemplo, derivados de ácido maleico, derivados de ácido (met)acrílico o acrilamida.

25

Los compuestos de la fórmula (I) descritos con anterioridad se emplean preferentemente como catalizador en la producción de poliuretanos según la invención. En este caso, los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear de manera complementaria a catalizadores habituales, o como sustitución de catalizadores habituales. Los compuestos según la invención se emplean en especial como sustitución de otros catalizadores de amina.

30

En la producción de poliuretanos, o bien sistemas de poliuretano según la invención, se hacen reaccionar entre sí preferentemente al menos un compuesto de la fórmula (I) según la invención, al menos un componente de polioliol y al menos un componente de isocianato, opcionalmente en presencia de agua, agentes propulsores físicos, agentes ignífugos, otros catalizadores y/u otros aditivos.

Como componentes de isocianato se emplean preferentemente uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Como componentes de polioliol se emplean preferentemente uno o varios polioliol con dos o más grupos reactivos frente a isocianato.

5 Isocianatos apropiados como componentes de isocianato en el sentido de esta invención son todos los isocianatos orgánicos polifuncionales, como por ejemplo diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HMDI), y diisocianato de isoforona (IPDI). Es especialmente apropiado la mezcla de MDI y análogos de condensación más elevada conocida como "MDI polímero" ("MDI crudo"), con una funcionalidad media de 2 a 4, así como los diferentes isómeros de TDI en forma pura, o como mezcla de isómeros. Se citan ejemplos de isocianatos especialmente apropiados, a modo de ejemplo, en los documentos EP 1 712 578, EP 1 161 474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1 678 232 y el documento WO 2005/085310.

10 Polioles en el sentido de la presente invención apropiados como componente de polioliol son todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, preferentemente grupos OH, así como sus preparados. Son polioles preferentes todos los polieterpolioles y poliesterpolioles empleados habitualmente para la producción de espumas de poliuretano, o polioles de origen natural, los denominados polioles basados en aceite natural. Se pueden obtener polieterpolioles mediante reacción de alcoholes o aminas polivalentes con óxidos de alquileo. Los poliesterpolioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (que pueden ser alifáticos, a modo de ejemplo ácido adípico, o aromáticos, a modo de ejemplo ácido ftálico) con alcoholes polivalentes (en la mayor parte de los casos glicoles).

15 Según las propiedades requeridas de las espumas resultantes se pueden emplear polioles correspondientes, como se describen, a modo de ejemplo, en: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828, US 2007/0238800, US 6,359,022 o WO 96/12759. También se pueden emplear polioles basados en aceite vegetal. Tales polioles se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1 678 232.

20 Una proporción preferente de isocianato y polioliol, expresada como índice de formulación, es decir, como proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos reactivos frente a isocianato (por ejemplo grupos OH, grupos NH) multiplicada por 100, se sitúa en el intervalo de 10 a 1000, preferentemente 80 a 350.

25 Como catalizadores adicionales se pueden emplear catalizadores para las reacciones de isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato.

30 Catalizadores adicionales apropiados en el sentido de la presente invención son – además de los compuestos según la invención – sustancias que catalizan la reacción de gel (isocianato-polioliol), la reacción de propulsión (isocianato-agua) o la di-, o bien trimerización de isocianato. Son ejemplos típicos las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentríamina, pentametildipropilentríamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, así como compuestos que contienen metales, como por ejemplo compuestos de estaño, como dilaurato de dibutilestaño o 2-etilhexanoato de estaño-II, y sales potásicas, como acetato potásico y 2-etilhexanoato potásico. Se indican catalizadores apropiados, a modo de ejemplo, en los documentos DE 102007046860, EP 1985642, EP 1985644, EP 1977825, US 2008/0234402, EP 0656382 B1 y US 2007/0282026, y las solicitudes de patente citadas en los mismos.

35 Los compuestos de las fórmulas (I) a (III) según la invención, o los compuestos protonados o cuaternizados correspondientes, se pueden emplear como sustancia pura o en mezcla con disolventes y aditivos apropiados.

40 Como disolventes entran en consideración todas las sustancias apropiadas según el estado de la técnica. Son preferentes sustancias que se pueden elaborar sin problema en el espumado y no influyen negativamente sobre las propiedades de la espuma. De este modo, por ejemplo son apropiados compuestos reactivos con isocianato, ya que éstos reaccionan concomitantemente en la matriz de polímero y no generan emisiones en la espuma. Son ejemplos compuestos con funcionalidad OH, como (poli)alquilenglicoles: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, así como homólogos superiores.

45 Como aditivos se pueden emplear todas las sustancias conocidas según el estado de la técnica, que se utilizan en la obtención de espuma de PU, como por ejemplo antioxidantes, agentes ignífugos, biocidas, colorantes, pigmentos, aditivos antiestáticos, sustancias catalíticamente activas o agentes tensioactivos ulteriores.

Cantidades de empleo de catalizadores adicionales apropiados se ajustan al tipo de catalizador, y se sitúan preferentemente en el intervalo de 0,05 a 5 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso de polioliol), o bien 0,1 a 10 pphp para sales potásicas.

50 Si se deben producir espumas de poliuretano como poliuretanos, o bien sistemas de poliuretano, puede ser ventajoso emplear agua como agente propulsor. Preferentemente se emplea tanta agua, que la cantidad de agua asciende a 0,1 hasta 25 pphp.

También se pueden emplear agentes propulsores físicos apropiados. Estos son, a modo de ejemplo, CO₂, y líquidos muy volátiles, a modo de ejemplo hidrocarburos con 3, 4 o 5 átomos de carbono, preferentemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferentemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluorclorados, preferentemente HCFC 141b, hidrofluorolefinas (HFO) o hidrohaloolefinas, como por ejemplo 1234ze, 1233zd(E) o 1336mzz, compuestos nitrogenados, como formiato de metilo, acetona y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente diclorometano y 1,2-dicloroetano.

Además de agua y los agentes propulsores físicos, también se pueden emplear otros agentes propulsores químicos, que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas, como por ejemplo ácido fórmico.

Agentes ignífugos apropiados en el sentido de esta invención son todas las sustancias que se consideran apropiadas a tal efecto según el estado de la técnica. Agentes ignífugos preferentes son compuestos de fósforo líquidos orgánicos, como fosfatos orgánicos exentos de halógeno, por ejemplo fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, por ejemplo fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) y fosfato de tris(2-cloroetilo) (TCEP) y fosfonatos orgánicos, por ejemplo fosfonato de dimetilmetano (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP), o productos sólidos, como polifosfato amónico (APP), y fósforo rojo. Por lo demás, como agentes ignífugos son apropiados compuestos halogenados, a modo de ejemplo polioles halogenados, así como productos sólidos, como grafito expansivo y melamina.

Para la influencia de las propiedades de espuma de espumas de poliuretano, en su obtención se pueden añadir aditivos. Tales aditivos pueden ser en especial siloxanos, o bien siloxanos organomodificados, pudiéndose emplear las sustancias citadas en el estado de la técnica. Preferentemente se emplean aquellos compuestos que son especialmente apropiados para los respectivos tipos de espuma (espumas duras, espumas blandas en caliente, espumas viscoelásticas, espumas de éster, espumas HR, espumas semiduras). Se describen siloxanos (organomodificados) apropiados, a modo de ejemplo, en los siguientes documentos: EP 0839852, EP 1544235, DE 10 2004 001 408, EP 0839852, WO 2005/118668, US 20070072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, EP 867465. La producción de estos compuestos se puede efectuar como se describe en el estado de la técnica. Se describen ejemplos apropiados, por ejemplo, en los documentos US 4,147,847, EP 0493836 y US 4,855,379.

Como estabilizadores (de espuma) se pueden emplear todos los estabilizadores conocidos por el estado de la técnica. Preferentemente se emplean estabilizadores de espuma a base de copolímeros de polidialquilsiloxano-polioxilquileno, como se utilizan generalmente en la producción de espumas de poliuretano. Estos compuestos están estructurados preferentemente de modo que, por ejemplo, un copolímero de cadena larga, constituido por óxido de etileno y propileno, está unido a un resto polidimetilsiloxano. El enlace entre el polidialquilsiloxano y la parte de poliéter se puede efectuar en este caso a través de una unión SiC o un enlace Si-O-C. Estructuralmente, el poliéter, o los poliéteres diferentes, pueden estar unidos al polidialquilsiloxano en posición terminal o lateral. El resto alquilo o los diversos restos alquilo pueden ser en este caso alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. En este caso son muy especialmente ventajosos los grupos metilo. En este caso, el polidialquilsiloxano puede ser lineal, o también contener ramificaciones. Estabilizadores apropiados, en especial estabilizadores de espuma, se describen, entre otros, en los documentos US 2834748, US2917480, así como en US3629308. Se pueden adquirir estabilizadores apropiados de Evonik Industries AG bajo el nombre comercial TEGOSTAB®.

Los compuestos según la invención se emplean preferentemente en la obtención de sistemas de poliuretano, en especial espumas de poliuretano.

Puede ser ventajoso que en la producción de poliuretano, o bien del sistema de poliuretano, se produzca y/o se emplee una composición que presenta al menos un compuesto según la invención, al menos un componente de polioliol, en caso dado, al menos un componente de isocianato, así como opcionalmente uno o varios agentes propulsores, y esta composición reaccione. De modo especialmente preferente se emplean aquellas composiciones que presentan las sustancias, o bien los componentes descritos anteriormente en el empleo para la producción de poliuretanos, o bien sistemas de poliuretano.

La composición según la invención que contiene al menos un componente de polioliol se distingue por que presenta al menos un compuesto de la fórmula (I), (II) o (III), como se describe anteriormente, o un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente. Preferentemente, la composición según la invención presenta además al menos un componente de isocianato. La composición presenta preferentemente un 0,01 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 1 % en peso de compuestos de las fórmulas (IV) y/o (V), referido a la suma de compuestos de las fórmulas (I) a (V).

La proporción molar de compuestos de las fórmulas (I), (II) o (III) o de los compuestos cuaternizados correspondientes respecto a grupos reactivos frente a isocianatos del componente de polioli asciende preferentemente a 4×10^{-4} a 1 hasta 0,2 a 1.

5 La composición según la invención puede contener adicionalmente uno o varios agentes propulsores, como se describen anteriormente. Además o en lugar de agentes propulsores, la composición según la invención puede presentar otros aditivos/agentes auxiliares o aditivos, que se emplean en la producción de sistemas de poliuretano, preferentemente espumas de poliuretano. Ya en la obtención de los poliuretanos se describió una selección de agentes auxiliares/productos adicionales/aditivos apropiados, como por ejemplo estabilizadores de espuma o agentes ignífugos.

10 La elaboración de las composiciones según la invención para dar sistemas de poliuretano; en especial espumas de PU, se puede efectuar según todos los procedimientos comunes para el especialista, a modo de ejemplo en procedimiento de mezclado manual, o preferentemente con ayuda de máquinas de espumado, en especial máquinas de espumado de baja presión o presión elevada. En este caso se pueden emplear procedimientos discontinuos, a modo de ejemplo para la producción de espumas de moldeo, neveras y paneles, o procedimientos
15 continuos, a modo de ejemplo en el caso de placas aislantes, elementos compuestos metálicos, bloques, o en el caso de procedimientos de pulverizado.

Se pueden emplear todos los procedimientos conocidos por el especialista para la producción de espumas de PU, en especial espumas blandas de poliuretano. De este modo, el proceso de espumado se puede efectuar tanto en sentido horizontal, como también en sentido vertical, en instalaciones discontinuas o continuas. Del mismo modo se
20 pueden utilizar las composiciones empleadas según la invención para la tecnología de CO₂. El empleo en máquinas de baja presión y alta presión es posible, pudiéndose tanto dosificar las composiciones directamente en la cámara de mezclado, como también añadir con mezclado las mismas, ya antes de de la cámara de mezclado, a uno de los componentes que llegan después a la cámara de mezclado. La adición con mezclado se puede efectuar también en el tanque de materias primas.

25 Por medio del empleo de compuestos de la fórmula (I) según la invención son obtenibles los sistemas de poliuretano descritos a continuación según la invención.

Estos sistemas de poliuretano según la invención son preferentemente espumas de poliuretano, preferentemente espumas duras de poliuretano, espumas blandas de poliuretano, espumas viscoelásticas, espumas altamente elásticas, las denominadas "espumas de resistencia elevada", espumas de poliuretano semiduras, espumas de
30 poliuretano conformables por vía térmica, o espumas integrales. En este caso, la denominación poliuretano se debe entender a su vez como concepto genérico para un polímero producido a partir de di-, o bien poliisocianatos y polioles, u otras especies reactivas frente a isocianato, como por ejemplo aminas, no debiendo ser el enlace de uretano un tipo de enlace exclusivo o predominante. También se incluyen concomitantemente poliisocianuratos y poliureas.

35 Las espumas de poliuretano según la invención se distinguen preferentemente por que presentan una fracción másica de compuestos de la fórmula (I), o bien de los restos obtenidos mediante reacción en la espuma de poliuretano acabada, de un 0,005 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 3 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,1 a un 1 % en peso.

40 En una forma de realización preferente, en el caso de las espumas de PU según la invención, o bien producidas según la invención, se trata de espumas blandas de PU de células abiertas. En el ámbito de la presente invención, de células abiertas significa que una espuma presenta una buena permeabilidad al aire. La permeabilidad al aire de la espuma se puede determinar mediante una medida de presión dinámica en la espuma. La medida de presión dinámica se puede efectuar en ajuste a EN 29053. Si la presión dinámica medida se indica en mm de etanol, las espumas de PU de células abiertas, en especial espumas blandas de PU, presentan una presión dinámica de
45 menos de 100 mm, preferentemente 50 mm de columna de etanol, determinado según el método de medida descrito en los ejemplos.

Una composición preferente para la producción de espuma de poliuretano, o bien poliisocianurato, en el sentido de la presente invención, proporcionaría un peso específico de 20 a 90 kg/m³, y tendría la siguiente composición:

Componente	Fracción ponderal
Poliol	100
Catalizador (de amina)	0,05 a 5
Catalizador de trimerización potásico	0 a 10
Siloxano	0,1 a 15, preferentemente 0,2 a 7
Agua	0 a <25, preferentemente 0,1 a 15
Agente propulsor	0 a 130
Agente ignífugo	0 a 70
Cargas	0 a 150
Aditivos ulteriores	0 a 20
Índice de isocianato:	Mayor que 15

La presente invención se explica más detalladamente por medio de la figura 1, sin que la invención deba estar limitada a las formas de realización indicadas en la misma.

5 El procedimiento según la invención se explica más detalladamente por medio del esquema de reacción para la obtención de compuestos de la fórmula (III), y en caso dado (IV), representado en la fig. 1, sin tener que limitarse al esquema de reacción representado. En este caso, el paso de reacción de adición está caracterizado con A y el paso de reacción de aminación reductiva está caracterizado con B.

10 En los ejemplos indicados a continuación se describe la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuya amplitud de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, se deba limitar a las formas de realización citadas en los ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: producción de espumas duras

15 La puesta en práctica de espumados se efectuó en el procedimiento de mezclado manual. Se emplean formulaciones como las que se indican en la tabla 1. A tal efecto se pesaron poliol, catalizador convencional, o bien según la invención, agua, estabilizador de espuma y agente propulsor en un vaso, y se mezclaron con un agitador de plato (6 cm de diámetro) 30 s a 1000 rpm. Mediante nueva pesada se determinó y se completó de nuevo la cantidad de agente propulsor evaporada en el proceso de mezclado. Ahora se añadió el isocianato (MDI), se agitó la mezcla de reacción con el agitador descrito 5 s a 3000 rpm, y se trasladó inmediatamente a una caja revestida con papel. Para la valoración de las propiedades catalíticas se determinaron los siguientes parámetros característicos:

20 tiempo de cremaje, tiempo de gelificación, tiempo de ascenso y tiempo sin adherencia.

Tabla 1: formulación para la producción de espuma dura

ES 2 628 932 T3

Componente	Fracción ponderal
Daltolac R 471*	100 partes
Agua	2,6 partes
ciclo-pentano	13,1 partes
TEGOSTAB [®] B 8460	1,5 partes
Catalizador	1,5 partes
Desmodur 44V20L**	198,5 partes
* Polieterpoliol de la firma Huntsman ** MDI polímero de la firma Bayer; 200 mPa*s; 31,5% NCO; funcionalidad 2,7.	

Los resultados de la valoración de propiedades catalíticas de ambos catalizadores comparados Tegoamin DMCHA (estado de la técnica) y del compuesto de la fórmula (III) empleado según la invención se indican en la tabla 2.

5 Tabla 2: resultados de tiempos de reacción en segundos – comparación de las estructuras de amina según la invención con N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA)

	Tiempo de cremaje	Tiempo de gelificación	Tiempo de ascenso	Tiempo sin adherencia
TEGOAMIN [®] DMCHA	37	137	197	272
FORMEL III	47	222	307	417

10 Como se puede extraer de la tabla 2, la amina de la fórmula (III) muestra una actividad suficientemente buena en la espuma dura y una característica equilibrada de reacción de gelificación y propulsión. La espuma catalizada bajo empleo del compuesto de la fórmula (III) no muestra inconvenientes respecto a las propiedades físicas frente a la espuma catalizada con TEGOAMIN[®] DMCHA.

Ensayos técnicos de aplicación

Propiedades físicas de las espumas blandas de poliuretano

Las espumas blandas de poliuretano producidas se valoraron en base a las siguientes propiedades físicas:

- 15 a) Descenso de la espuma tras el fin de la fase ascendente (= retroceso). El retroceso, o bien el ascenso subsiguiente, resulta de la diferencia de altura de espuma tras soplado directo y después de 3 minutos tras soplado de la espuma. En este caso, la altura de espuma se mide mediante una aguja fijada a una regla en el máximo, en el centro de la cima de espuma. Un valor negativo describe en este caso el descenso de la espuma tras el soplado, un valor positivo describe correspondientemente el ascenso subsiguiente de la espuma.
- 20 b) Peso específico (RG); la determinación se efectúa como se describe en ASTM D 3574 – 08 bajo el ensayo A, mediante medida de la densidad de núcleo.

- c) La permeabilidad de la espuma se determinó mediante una medida de presión dinámica en la espuma. La presión dinámica medida se indica en mm de columna de etanol, caracterizando valores de presión dinámica menores una espuma más abierta. Los valores se midieron en el intervalo de 0 a 300 mm.

5 La medida de la presión dinámica se efectuó por medio de una instalación que comprendía una fuente de nitrógeno, una válvula de reducción con manómetro, rosca de regulación de flujo, botella de lavado, aparato de medida de flujo, pieza en T, tobera de apoyo y un tubo de vidrio graduado, en el que se carga etanol. La tobera de apoyo presenta una longitud de canto de 100 x 100 mm, un peso de 800 g, una anchura libre del orificio de salida de 5 mm, una anchura libre del anillo de apoyo inferior de 20 mm, y un diámetro externo del anillo de apoyo inferior de 30 mm.

10 La medida se efectúa mediante ajuste de la presión previa de nitrógeno por válvula de reducción a 1 bar, y regulación de la cantidad de flujo a 480 l/h. La cantidad de etanol se ajusta en el tubo de vidrio graduado de modo que no se forme una diferencia de presión, y sea legible. Para la medida del cuerpo de ensayo con una dimensión de 250 x 250 x 50 mm se coloca la tobera de apoyo en las esquinas del cuerpo de ensayo coincidiendo los cantos, así como una vez en el medio (estimado) del cuerpo de ensayo (respectivamente en el lado con la mayor superficie). Se lee cuando se ha ajustado una presión dinámica constante.

15 La valoración se efectúa mediante formación de valor medio sobre los cinco valores de medida obtenidos.

- d) Dureza al recalado CLD, 40 según la norma DIN EN ISO 3386-1.

Medida de las emisiones (del contenido en VOC) según la prescripción de ensayo de Daimler-Chrysler

20 La emisión se determinó en ajuste a la prescripción de ensayo de Daimler-Chrysler PB VWT 709. A continuación se describe la puesta en práctica de la termodesorción con subsiguiente acoplamiento de cromatografía de gases/espectroscopía de masas (GC/MS).

- a) Técnica de medida: la termodesorción se llevó a cabo con un aparato de termodesorción "TDS2" con cambiador de muestras de la firma Gerstel, Mülheim, en combinación con un sistema Hewlett Packard HP6890/HP5973 GC/MSD.
- b) Las condiciones de medida se indican en las tablas 3 y 4.

25 Tabla 3: parámetro de medida termodesorción

Termodesorción	Gerstel TDS2
Temperatura de desorción	90°C
Tiempo de desorción	30 min
Flujo	60 ml/min
Línea de transferencia	280°C
Criofofocalización	HP 6890 PTV
Liner	Tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizada
Temperatura	-150°C

Tabla 4: parámetro de medida cromatografía de gases/espectrometría de masas

ES 2 628 932 T3

GC	GC capilar HP 6890
Inyector	PTV Split 1:50
Programa de temperatura	-150°C; 3 min; ↻12°C/s; 280°C
Columna	Agilent 19091 B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5µm
Flujo	1 ml/min de flujo constante
Programa de temperatura	50°C; 5 min; ↻3°C/min; 92°C; 5°C/min; 160°C; ↻10°C/min; 280°C, 20 min
Detector	HP MSD 5973
Modo	Scan 29-350 amu 2,3 scans/sec
Valoración	Valoración del cromatograma de corriente iónica total mediante cálculo como equivalente de tolueno

c) Calibrado

5 Para el calibrado se introdujo 1µl de una mezcla de tolueno y hexadecano en pentano (respectivamente 0,6mg/ml) en un tubo de adsorción purificado, cargado con Tenax[®]TA (abertura de malla 35/60), y se midió (desorción 5 min; 280 °C).

d) Preparación de muestras

Se colocaron 10 mg de espuma en tres muestras parciales en un tubo de termodesorción. En este caso se procuró no comprimir la espuma.

Determinación de la emisión a temperatura ambiente según el denominado ensayo de cámara de control:

10 Se determinó la emisión a temperatura ambiente en ajuste a la prescripción DIN DIN 13419-1. La toma de muestras se efectuó después de 24 horas. A tal efecto se introdujeron 2 litros de atmósfera de cámara de ensayo con una velocidad de flujo de 100 ml/min a través de un tubo de adsorción cargado con Tenax[®]TA (abertura de malla 35/60). A continuación se describe la puesta en práctica de termodesorción con acoplamiento siguiente de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).

15 En el caso de Tenax[®]TA se trata de una resina polímera porosa basada en óxido de 2,6-difenileno, obtenible, a modo de ejemplo, en la firma Scientific Instrument Services, 1027 Old York Rd., Ringoes, NJ 08551.

Técnica de medida

Se llevó a cabo la termodesorción con un aparato de termodesorción "TDS2" con cambiador de muestras de la firma Gerstel, Müllheim, en combinación con un sistema Hewlett Packard HP6890/HP5973 GC/MSD.

20 Las condiciones de medida se indican en la tabla 5 y 6.

Tabla 5: parámetro de medida termodesorción

Termodesorción	Gerstel TDS2
Temperatura de desorción	280°C
Tiempo de desorción	5 min
Flujo	60 ml/min
Línea de transferencia	280°C
Criofoalización	HP 6890 PTV
Liner	Tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizada
Temperatura	-150°C

Tabla 6: parámetro de medida cromatografía de gases/espectrometría de masas

GC	GC capilar HP 6890
Programa de temperatura	-150°C; 3 min; ↻ 12°C/s; 280°C
Columna	Agilent 19091 B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5µm
Flujo	1 ml/min de flujo constante
Programa de temperatura	50°C; 5 min; ↻ 3°C/min; 92°C; 5°C/min; 160°C; ↻ 10°C/min; 280°C, 20 min
Detector	HP MSD 5973
Valoración	Valoración del cromatograma de corriente iónica total mediante cálculo como equivalente de tolueno

5 Para el calibrado se introdujo 1µl de una mezcla de tolueno y hexadecano en pentano (respectivamente 0,6mg/ml) en un tubo de adsorción purificado, cargado con Tenax®TA (abertura de malla 35/60) y se midió (desorción 5 min; 280°C).

Ejemplo 2: producción de espumas blandas de poliuretano

10 En el espumado se emplearon 300 g de polioliol, los demás componente de formulación se convirtieron correspondientemente. En este caso, 1,0 parte de un componente significaba, a modo de ejemplo, 1 g de esta sustancia por 100 g de polioliol.

Para el espumado se mezclaron convenientemente el polioli, agua, amina, sal de estaño y estabilizador de silicona bajo agitación. Tras adición de isocianato se agitó con un agitador 7 segundos a 3000 rpm, y la mezcla se vertió en una caja de madera revestida con papel (área básica 27 cm x 27 cm). Se produjo una espuma que se sometió a los ensayos técnicos de aplicación descritos a continuación.

- 5 En una receta basada en 3,0 partes de agua se comparó el comportamiento de diferentes aminas entre sí. Por una parte se registraron perfiles de tiempo de ascenso de las espumas para poder comparar la actividad catalítica. Por otra parte se compararon los valores de emisión de las espumas. Se compararon entre sí las siguientes aminas: trietilendiamina, disolución al 33 % en peso en dipropilenglicol (TEGOAMIN® 33, obtenible en la firma Evonik Industries), disolución al 70 % en peso de bis(2-dimetilaminoetiléter) en dipropilenglicol (TEGOAMIN® BDE, obtenible en la firma Evonik Industries), N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropilamina (TEGOAMIN® ZE-1, obtenible en la firma Evonik Industries) y el compuesto de la fórmula (III). La receta se indica en la tabla 7.

Tabla 7: receta empleada en el ejemplo 2

Receta	
100	Partes de polioli ^{*1}
3,0	Partes de agua
0,6	Partes de estabilizador de espuma ^{*2} TEGOSTAB®B 8110
0,15	Partes de catalizador ^{*3}
0,15	Partes de amina
40,1	Partes de isocianato (diisocianato de tolueno T80: 80% de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6)
^{*1} = polietertriol con el índice de OH 48. ^{*2} = productos TEGOSTAB®, obtenibles en la firma Evonik Industries, en este caso se trata de un copolímero en bloques de polisiloxano-polioxilquileno para empleo como estabilizador de espuma en la producción de espumas flexibles en bloques y de moldeo de poliuretano. ^{*3} = KOSMOS®29, obtenible en la firma Evonik Industries, en este caso se trata de la sal de estaño-II de ácido 2-etilhexanoico.	

Los resultados de espumado se representan en la tabla 8.

- 15 Tabla 8: resultados de espumado del ejemplo 2

Amina (0,15 partes)	Tiempo de ascenso (en s)	Peso específico (in kg/m ³)	Celularidad abierta*	Dureza al recalado CLD40 Compresión (in kPa)	Retroceso (en cm)
TEGOAMIN® 33	150	31,2	23	4,0	0,4
TEGOAMIN® BDE	121	30,4	11	3,4	0,3
TEGOAMIN® ZE-1	168	31,2	29	3,2	0,0

ES 2 628 932 T3

Amina (0,15 partes)	Tiempo de ascenso (en s)	Peso específico (in kg/m ³)	Celularidad abierta*	Dureza al recalado CLD40 Compresión (in kPa)	Retroceso (en cm)
Compuesto de la fórmula (III)	152	31,7	34	4,1	0,3
* = (presión dinámica en mm de columna de etanol)					

- 5 Se puede determinar de manera inequívoca que el tiempo de ascenso del compuesto de la fórmula (III) corresponde al de TEGOAMIN® 33. Por lo tanto se trata de una amina que se mueve en su reactividad entre un catalizador propulsor puro, como TEGOAMIN® BDE, y un catalizador de gelificación más fuerte, reactivo, como TEGOAMIN® ZE-1.

Ejemplo 3: resultados de espumado – emisión

Para investigar la influencia de las aminas sobre la emisión de espuma se seleccionó una receta que contenía un polioliol pobre en emisión. En este caso se consideró tanto la emisión total, como también la emisión de amina. La receta empleada se indica en la tabla 9.

- 10 Tabla 9: receta empleada en el ejemplo 3

Receta	
100	Partes de polioliol ⁴
3,0	Partes de agua
0,8	Partes de estabilizador de espuma ² (TEGOSTAB®B 8228 ²)
0,2	Catalizador ³ (KOSMOS®29 ³)
0,25	Amina
39,6	Partes de isocianato (diisocianato de toluileno T80) (80 % de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6)
² = productos TEGOSTAB®, obtenibles en la firma Evonik Industries, en este caso se trata de un copolímero en bloques de polisiloxano-polioxilalquileno para empleo como estabilizador de espuma en la producción de espumas flexibles en bloques y de moldeo de poliuretano. ³ = KOSMOS®29, obtenible en la firma Evonik Industries, en este caso se trata de la sal de estaño-II de ácido 2-etilhexanoico. ⁴ = polietertriol pobre en emisión de índice de OH 56.	

Se investigó el comportamiento de emisión de las espumas descritas anteriormente de modo correspondiente a las instrucciones de ensayo de Daimler-Chrysler BP VWT 709 determinación de VOC (30 min. a 90°C). Los resultados se representan en la tabla 10.

- 15 Tabla 10: resultados del ejemplo 3

Catalizador de amina	Contenido en		
	VOC (total)	VOC (amina)	Cámara de ensayo
TEGOAMIN [®] 33	800 µg/g	224 µg/g	110 µg/m ³
TEGOAMIN [®] BDE	980 µg/g	466 µg/g	325 µg/m ³
TEGOAMIN [®] ZE-1	420 µg/g	No detectable	20 µg/m ³
Compuesto de la fórmula (III)	240 µg/g	No detectable	< 20 µg/m ³

5 De la tabla 10 se puede extraer de manera inequívoca que las emisiones totales en el caso de empleo del compuesto de la fórmula (III) se pueden reducir drásticamente, no solo en comparación con aminas no reactivas, como TEGOAMIN[®] BDE o TEGOAMIN[®] 33, sino también respecto a aminas ya optimizadas en VOC, como TEGOAMIN[®] ZE-1. Además, mediante empleo de compuestos de la fórmula (III) se pueden acortar los tiempos de ascenso frente a ZE-1.

Ejemplo 4: espuma HR (bloque/moldeada)

En este caso se aplicaron los mismos métodos de espumado que en el caso de espuma blanda de poliuretano clásica en el ejemplo 2.

10 Se emplearon 500 g de polioli; los demás componentes de formulación se convirtieron correspondientemente. En este caso, a modo de ejemplo 1,0 parte de un componente significa 1 g de esta sustancia por 100 g de polioli.

15 Para el espumado se mezclaron convenientemente el polioli, agua, amina y estabilizador de silicona bajo agitación. Tras adición de isocianato se agitó con un agitador 4 segundos a 3000 rpm, y la mezcla se vertió en una caja de madera revestida con papel (área básica 27 cm x 27 cm). Se produjo una espuma que se sometió a los ensayos técnicos de aplicación descritos a continuación.

20 En una receta como se indica en la tabla 11 se comparó el comportamiento de diferentes aminas entre sí. Por una parte se registraron perfiles de tiempo de ascenso de las espumas para poder comparar la actividad catalítica. Por otra parte se compararon los valores de emisión de las espumas. Se compararon entre sí las siguientes aminas: trietilendiamina, disolución al 33 % en peso en dipropilenglicol (TEGOAMIN[®] 33, obtenible en la firma Evonik Industries), Jeffcat[®] Z-130 (1,3-propanodiamina), N-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetilo obtenible en Huntsman) y el compuesto de la fórmula (III).

Tabla 11: receta empleada en el ejemplo 4

Receta	
70	Partes de polioli 1
30	Partes de polioli 2
3,7	Partes de agua
1,0	Partes de estabilizador de espuma ² TEGOSTAB [®] B 8727 LF 2

ES 2 628 932 T3

Receta	
0,5	Partes de glicerina
1,0	Partes de dietanolamina
0,33	Partes de amina
44	Partes de isocianato (diisocianato de tolueno T80: 80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6)
Polirol 1 = polietertriol con el índice de OH 32 Polirol 2 = polietertriol con el índice de OH 20, que contiene un 43 % de producto sólido (SAN). ² = productos TEGOSTAB [®] , obtenibles en la firma Evonik Industries	

Los resultados de espumado se representan en la tabla 12.

Tabla 12: resultados de espumado del ejemplo 4

Amina (0,33 partes)	Tiempo de ascenso (en s)	Tiempo de gelificación (en s)	Número de células (en cm ⁻¹)	Altura de espumado (en cm)	Retroceso (en cm)
TEGOAMIN [®] 33	127	79	10	32,5	0,7
Jeffcat Z-130	169	100	10	31,7	0,9
Compuesto de la fórmula (III)	160	95	10	32,2	0,2

- 5 Del mismo modo se determinaron las emisiones de las espumas correspondientemente a las instrucciones de ensayo de Daimler-Chrysler BP VWT 709. Los resultados se reúnen en la tabla 13.

Tabla 13: resultados del ejemplo 4

Catalizador de amina	Contenido en VOC	
	VOC (total)	VOC (amina)
TEGOAMIN [®] 33	810 µg/g	210 µg/g
Jeffcat [®] Z-130	320 µg/g	No detectable

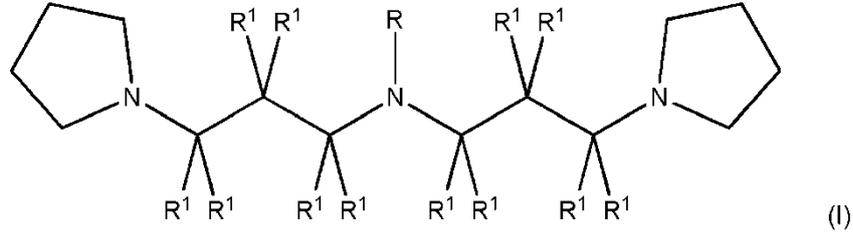
Catalizador de amina	Contenido en VOC	
	VOC (total)	VOC (amina)
Compuesto de la fórmula (III)	210 µg/g	No detectable

De la tabla 13 se puede extraer de manera inequívoca que las emisiones totales en el caso de empleo del compuesto de la fórmula (III) se pudieron reducir, no solo en comparación con aminas no reactivas, como TEGOAMIN[®] 33, sino también en aminas ya optimizadas en VOC, como Jeffcat[®] Z-130. Además, mediante empleo de compuestos de la fórmula (III) se pudieron acortar los tiempos de ascenso frente a Jeffcat[®] Z-130.

5

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de un compuesto nitrogenado en la producción de poliuretanos, caracterizado por que éste satisface la fórmula (I)



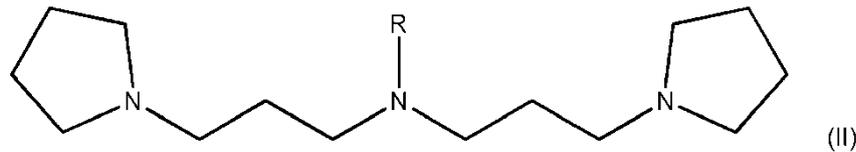
5 con

R igual o diferente a hidrógeno o un resto orgánico con 1 a 60, que contiene opcionalmente heteroátomos, como por ejemplo átomos de oxígeno, nitrógeno y/o halógeno,

R¹ igual o diferente a hidrógeno o un resto orgánico con 1 a 30 átomos de carbono, que puede presentar opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno y/o halógeno,

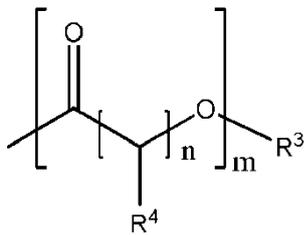
10 o un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente.

2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de la fórmula (I) satisface la fórmula (II)

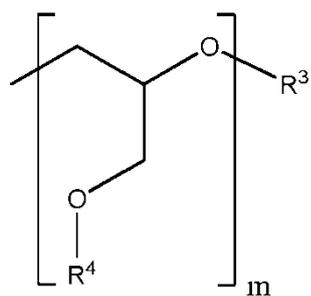


con R como se define en la reivindicación 1, o es un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente.

15 3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el resto R en los compuestos de las fórmulas (I) o (II) o en los compuestos cuaternizados o protonados correspondientes es un resto de la fórmula

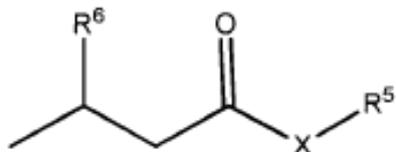


20



(VIII)

o



(IX),

m = 1 a 20

5 n = 1 a 36

y igual o diferente 1 a 10, preferentemente 2 a 5,

X = O o NH

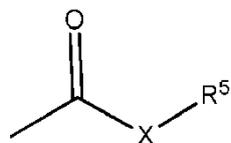
R² = igual o diferente -H, -CH₃, -CH₂CH₃ o resto fenilo, preferentemente hidrógeno,

10 R³ igual o diferente -H, o alquilo, preferentemente C₁- a C₄₀-alquilo, restos que presentan funciones éster, funciones uretano o funciones amida, preferentemente H o C₁- o C₆- a C₃₀-alquilo, de modo especialmente preferente hidrógeno,

R⁴ = resto C₁ a C₂₂-alquilo, arilo o alquilarilo,

R⁵ = H, resto C₁ a C₂₂-alquilo, arilo o alquilarilo, que puede contener opcionalmente también funciones OH,

R⁶ = H o un resto de la fórmula (X):

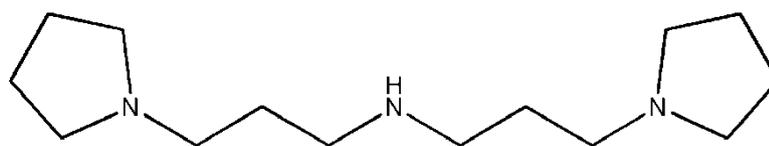


15

(X)

con R⁵ y X como se definen anteriormente.

4.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el compuesto de la fórmula (I) satisface la fórmula (III)



20

(III)

o es un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente.

- 5.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el resto R es un resto orgánico, que es reactivo frente a un grupo isocianato.
- 5 6.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 se emplea en la producción de poliuretanos como catalizador.
- 7.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se produce espuma de poliuretano.
- 8.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que, en la producción de poliuretano, se obtiene una composición que presenta al menos un compuesto según una de las fórmulas (I) a (III) o un compuesto cuaternizado o protonado correspondiente, al menos un componente de polioliol, al menos un componente de isocianato, así como opcionalmente uno o varios agentes propulsores, y se hace reaccionar esta composición.
- 10 9.- Composición que contiene al menos un componente de polioliol, caracterizada por que la composición presenta al menos un compuesto de la fórmula (I), (II) o (III), como se define en las reivindicaciones 1 a 5, o los compuestos cuaternizados o protonados correspondientes.
- 15 10.- Composición según la reivindicación 9, caracterizada por que presenta al menos un componente de isocianato.
- 11.- Composición según la reivindicación 9 o 10, caracterizada por que la proporción molar de compuestos de la fórmula (I), (II) o (III), o los compuestos cuaternizados o protonados correspondientes respecto a grupos reactivos frente a isocianatos del componente de polioliol asciende a 4×10^{-4} a 1 hasta 0,2 a 1.
- 20 12.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que presenta uno o varios agentes propulsores.
- 13.- Sistema de poliuretano, caracterizado por que es obtenible mediante un empleo según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25 14.- Sistema de poliuretano según la reivindicación 13, caracterizado por que es una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma de resistencia elevada, una espuma de poliuretano semidura, una espuma de poliuretano conformable por vía térmica, o una espuma integral.
- 15.- Sistema de poliuretano según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que presenta una fracción masica de compuestos de la fórmula (I), o bien de restos obtenidos mediante reacción de los mismos en la espuma de poliuretano acabada de un 0,005 a un 10 % en peso.

30

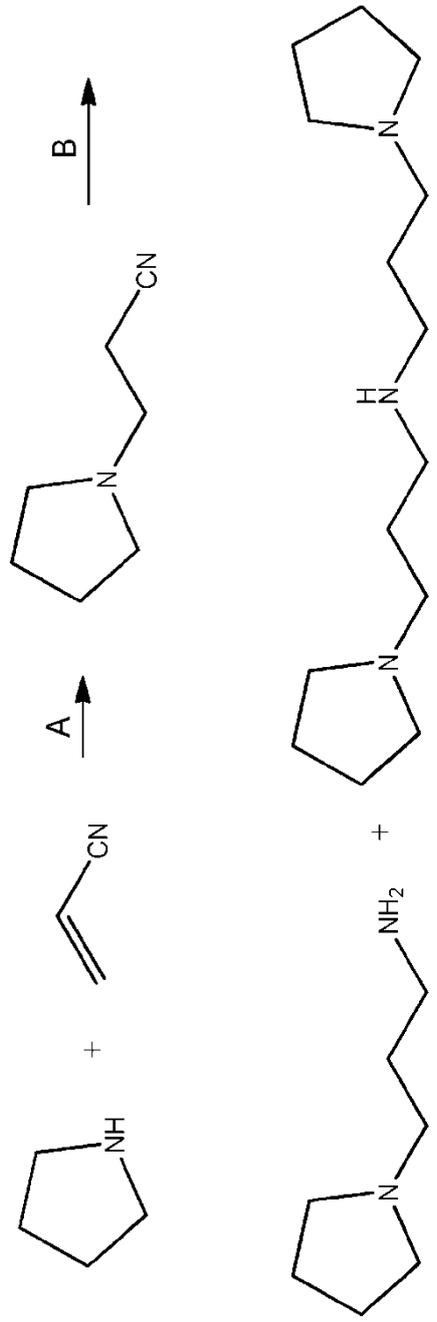


Fig. 1