

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 863**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/18** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/65** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2007 E 07019860 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 1914254**

54 Título: **Reticulantes para mejorar la estabilidad de espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

**17.10.2006 US 582178**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VEDAGE, GAMINI ANANDA;  
ARNOLD, ALLEN ROBERT, JR.;  
BURDENIUC, JUAN JESUS y  
TOBIAS, JAMES DOUGLAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 642 863 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**

Reticulantes para mejorar la estabilidad de espumas de poliuretano

**CAMPO DE LA INVENCION**

5 Esta invención se refiere a espumas de poliuretano. Más particularmente, se refiere a aditivos reticulantes para mejorar la estabilidad de las espumas de poliuretano en condiciones de envejecimiento en húmedo.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

10 Las espumas de poliuretano son ampliamente conocidas y utilizadas en la industria automotriz, de la vivienda y otras industrias. Tales espumas se producen por reacción de un poliisocianato con un polioliol en presencia de un catalizador, típicamente una amina terciaria. Desafortunadamente, los catalizadores de amina terciaria son habitualmente malolientes y ofensivos, y muchos tienen una alta volatilidad debido a su bajo peso molecular. Para superar este problema, los fabricantes de poliuretano han tratado de conseguir emisiones casi cero de aminas utilizando catalizadores de amina terciaria "no fugitivos", que permanecen en la espuma durante y después de la formación. La retención se debe típicamente a una baja volatilidad o a la reacción con otros componentes de la composición. La última variedad permanece típicamente en la espuma debido a la presencia de un grupo reactivo con isocianato tal como una amina primaria o secundaria, un grupo hidroxilo, u otro grupo reactivo que los une a la espuma. Ya sea debido a una baja volatilidad o por la reacción con el poliuretano, el uso de catalizadores de amina terciaria no fugitivos reduce en gran medida las emisiones de amina del poliuretano, pero tiene el efecto desafortunado de reducir la estabilidad del poliuretano bajo condiciones de envejecimiento en húmedo. Por ejemplo, las espumas a base de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) apenas pueden cumplir los requisitos típicos de especificación después del envejecimiento en húmedo, y las espumas a base de diisocianato de tolueno (TDI) pueden fracasar por completo en cumplir con las especificaciones. En general, las espumas hechas con cualquier catalizador de amina terciaria que permanece en la espuma tienden a exhibir deficientes propiedades físicas de envejecimiento en humedad. Dicho deterioro puede ser tan severo que haga que las espumas no sean adecuadas para su uso, por ejemplo en aplicaciones automotrices. Por lo tanto, sería deseable superar el deterioro de comportamiento en espumas de poliuretano hechas con catalizadores de amina terciaria no fugitivos.

15  
20  
25

El documento US 5 173 516 describe la preparación de espumas de poliuretano de alta elasticidad caracterizadas por altas propiedades de resistencia y portadoras de carga.

30 El documento US 6 660 783 describe también la preparación de espumas de poliuretano flexibles de alta elasticidad que tienen una resistencia mejorada al envejecimiento al calor y a la humedad, en particular una deformación permanente por compresión en húmedo (WCS) mejorada y una deformación permanente por compresión por envejecimiento en húmedo (HACS), y que tienen suficiente rigidez.

El documento US 4 210 728 describe una composición de polioliol reactiva, útil en la preparación de espumas de poliuretano de alta elasticidad que comprenden un polioliol y de 0,5 a 5,0% en peso de una diamina cicloalifática reactiva.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

En un aspecto, la invención proporciona un método de fabricar una espuma de poliuretano. El método comprende combinar un componente de polioliol, un isocianato orgánico, un catalizador de uretano de amina terciaria no fugitivo que tiene un grupo reactivo con isocianato, seleccionado

40 - del grupo que consiste en catalizadores de gelificación N,N-bis(3-dimetilamino-propil)N-isopropanol-amina; N,N,N'-trimetilaminopropil-etanolamina; (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol; metilhidroxietilpiperazina; N,N-dimetilaminopropil-urea; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea; bis(dimetilamino)-2-propanol; N-(3-aminopropil)imidazol; N-(2-hidroxiopropil)imidazol; N-(2-hidroxi)etilimidazol y sus mezclas

o

45 - del grupo que consiste en catalizadores de soplado N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)-éter; N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetil)-éter y mezclas de los mismos,

y una composición de aditivo reticulante particular. En este aspecto, la composición de aditivo reticulante comprende uno o más compuestos de la siguiente fórmula A:



A

en que

- 5 R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo C1-C18;  
 R', cada uno independientemente, es un hidrógeno o R;  
 m es 2 o 3; y  
 n es un número entero de 1 a 10.

10 En otro aspecto, la invención proporciona una composición que comprende un componente de polioliol que comprende al menos un compuesto de polioliol, un catalizador de uretano de amina terciaria no fugitivo que tiene un grupo reactivo con isocianato seleccionado

- del grupo que consiste en catalizadores de gelificación N,N-bis(3-dimetilamino-propil)N-isopropanol-amina; N,N,N'-trimetilaminopropil-etanolamina; (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol; metilhidroxietilpiperazina; N,N-dimetilaminopropil-urea; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea; bis(dimetilamino)-2-propanol; N-(3-aminopropil)imidazol; N-(2-hidroxiopropil)imidazol; N-(2-hidroxietyl)imidazol y sus mezclas

15 o

- del grupo que consiste en catalizadores de soplado N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetyl)-éter; N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetyl)-éter y mezclas de los mismos,

20 y al menos un reticulante de acuerdo con la fórmula (A) como se ha definido arriba. Opcionalmente, la composición puede incluir también uno o más agentes de soplado, reticulantes adicionales, catalizadores de uretano adicionales y tensioactivos.

En aún otro aspecto, la composición de aditivo reticulante para uso en los aspectos de la invención de arriba comprende el producto de reacción de un aldehído o una cetona y una polietilen-poliamina o polipropilén-poliamina bajo presión de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

## 25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención se refiere a composiciones aditivas reticulantes para la fabricación de espumas de poliuretano. Las composiciones incluyen al menos un compuesto, mostrado a continuación como fórmula A, o las composiciones pueden obtenerse mediante la reacción de un aldehído o una cetona con una polietilen- o polipropilén-poliamina de bajo presión de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. La solicitante ha encontrado que la inclusión de uno o más de estos aditivos reticulantes sirve para reducir o eliminar el deterioro bajo condiciones de envejecimiento en húmedo de espumas de poliuretano hechas utilizando catalizadores de uretano de amina terciaria no fugitivos. Los compuestos aditivos reticulantes se utilizan en unión con composiciones catalíticas de aminas terciarias no fugitivos convencionales bajo condiciones de otro modo convencionales para fabricar espumas de poliuretano, es decir, produciendo espumas que contienen funcionalidad de amina terciaria resultante del uso de tales catalizadores. Las espumas se preparan combinando al menos un compuesto de isocianato, al menos un compuesto de polioliol y al menos una composición de catalizador de amina terciaria no fugitivo en presencia de la composición de aditivo reticulante definida. Habitualmente se incluye un agente de soplado, pero no es necesario.

40 Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "aditivo reticulante" significa un compuesto o mezcla de compuestos de acuerdo con la fórmula (A) que figura más adelante o el producto de reacción de un aldehído o una cetona con una polietilen- o polipropilén-poliamina bajo presión de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

Son adecuadas para uso en la invención poliaminas N-sustituidas de fórmula A:



## A

en que

R es un grupo alquilo, alquenilo, arilo o alquilarilo C1-C18, preferiblemente que comprende 6 a 18 átomos de carbono;

5 R', cada uno independientemente, es un átomo de hidrógeno o R;

m es 2 o 3; y

n es un número entero de 1 a 10.

Se prefiere que los compuestos de poliamina reticulantes N-sustituídos tengan la siguiente fórmula A1:



en que

R es un grupo alquilo, alquenilo, arilo o alquilarilo C16-C18; en particular grupos alquilo o alquilarilo C6-C12;

15 R' es un átomo de hidrógeno o un R, especialmente hidrógeno; y

n es un número entero de 1 a 6; especialmente 2 a 5.

Los aditivos reticulantes se preparan haciendo reaccionar un aldehído o una cetona y una poliamina  $H_2N-[(CH_2)_m-NH_2]_n$ , en que m es 2 o 3 y n es un número entero de 1 a 10 en las relaciones molares apropiadas a temperaturas elevadas de 80°C a 300°C, preferiblemente de 100°C a 200°C bajo presión de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrogenación, como es bien conocido en la técnica. Los reticulantes de esta invención se preparan colocando la amina correspondiente en el reactor junto con un catalizador de hidrogenación, típicamente Pd al 5%/C a 1% en peso de carga con respecto a la masa de la amina, y a una presión de hidrógeno de aproximadamente 54 atm (~ 800 psig) a 120°C. El aldehído o la cetona correspondiente se bombea después al reactor a lo largo de un periodo de 0,5 a 5,0 horas en una cantidad correspondiente a la estequiometría deseada del producto final.

25 Ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen, pero no se limitan a etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), hexaetilenheptamina, propilendiamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, hexapropilenheptamina y similares. EDA, DETA, TETA y TEPA son especialmente deseadas para producir los reticulantes.

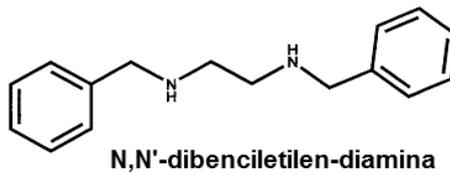
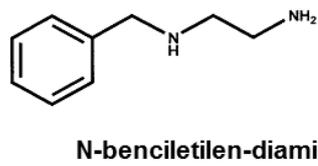
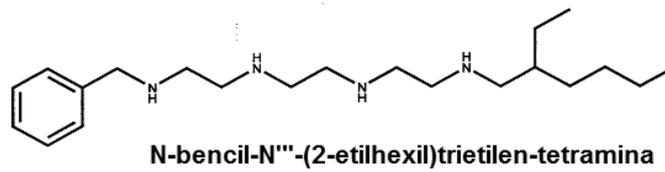
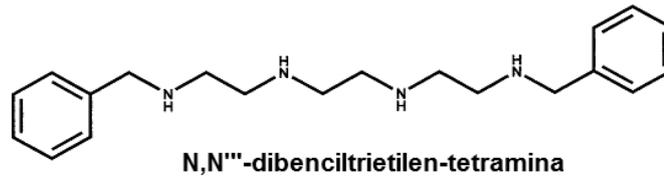
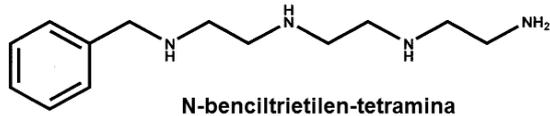
30 Ejemplos de aldehídos incluyen, pero no se limitan a benzaldehído, 4-metilbenzaldehído, 2-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 2-metoxibenzaldehído, 3-metoxibenzaldehído, cinamalaldehído, vainillina, formaldehído, acetaldehído, propanal, 2-metilpropanal, 2-metilbutanal, glutaraldehído, fenilacetaldehído, salicilaldehído, butanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, 2-etilhexanal, nonanal, decanal, undecanal, dodecanal y similares. Ejemplos de cetonas incluyen, pero no se limitan a acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisopropilcetona, metilbutilcetona, metilisobutilcetona, alcohol de diacetona, fenilmetilcetona, metilamilcetona, diisobutilcetona, isobutil-heptilcetona, metilvinilcetona, metilisopropenilcetona, óxido de mesitilo, isoforona, ciclohexanona, acetofenona, propiofenona, benzofenona, 2,4-pentadiona, difeniletandiona, metilisoamilcetona, metilisobutilcetona, dietilcetona y similares.

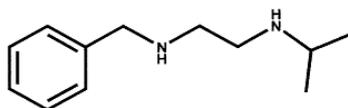
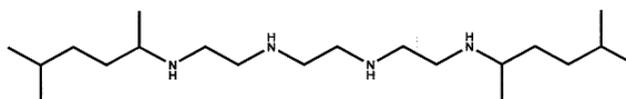
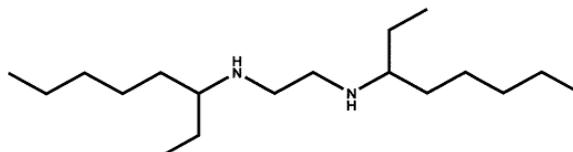
40 A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo y alquenilo descritos en esta memoria pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de una estructura dada; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos dentro de esta definición. A modo de ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, se entiende que el término propilo incluye *n*-propilo e *iso*-propilo, mientras que el término butilo pretende incluir *n*-butilo, *iso*-butilo, *t*-butilo, *sec*-butilo, y así sucesivamente.

45 Ejemplos no limitantes de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, metilisoamilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo o decilo, y similares. Ejemplos de grupos alquenilo dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no se limitan a etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo y similares. Los grupos arilo y alquilarilo (alquilarilo se define como un grupo alquilo o arilalquilo sustituido con arilo) incluyen fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo y similares. Por ejemplo, ejemplos no limitantes de grupos arilo y alquilarilo, útiles en la presente invención, incluyen, pero no se limitan a fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo y similares.

50 Representantes de diaminas parcialmente alquiladas y poliaminas para uso como reticulantes en la invención para mejorar la estabilidad de la espuma de poliuretano y, en particular, para mejorar la estabilidad de la espuma en

condiciones de envejecimiento en húmedo de espumas de poliuretano basadas en TDI son los siguientes compuestos:



**N-bencil-N'-isopropil-etilen-diamina****N,N'''-bis(metil-isoamil)trietilentetramina****N,N'-bis(2-etilhexil)etilendiamina**

Otros reticulantes adecuados incluyen N-(metilisoamil) etilendiamina, N-(bencil) etilendiamina, N-(2-etilhexil) etilendiamina, N-(isopropil) etilendiamina, N-(4-metilbencil) etilendiamina, N-(3-metilbencil) etilendiamina, N-(2-metilbencil) etilendiamina, N-(4-metoxibencil) etilendiamina, N-(3-metoxibencil) etilendiamina, N-(2-metoxibencil) etilendiamina, N-(2-metilpropil) etilendiamina, N-(2-metilbutil) etilendiamina, N-(metilpropil) etilendiamina, N-(sec.-butil) etilendiamina, N-(sec.-feniletil) etilendiamina, N-(terc.-butil) etilendiamina, N,N''-bis-(metilisoamil) trietilentetramina, N,N''-bis-(bencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-etilhexil) trietilentetramina, N,N''-bis-(isopropil) trietilentetramina, N,N''-bis-(4-metilbencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(3-metilbencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-metilbencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(4-metoxibencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(3-metoxibencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-metoxibencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-metilpropil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-metilbutil) trietilentetramina, N,N''-bis-(sec.-butil) trietilentetramina, N,N''-bis-(sec.-feniletil) trietilentetramina, N,N''-bis-(terc.-butil) trietilentetramina, N,N'-bis-(metilisoamil) etilendiamina, N,N'-bis-(bencil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-etilhexil) etilendiamina, N,N'-bis-(4-metilbencil) etilendiamina, N,N'-bis-(isopropil) etilendiamina, N,N'-bis-(3-metilbencil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-metilbencil) etilendiamina, N,N'-bis-(4-metoxibencil) etilendiamina, N,N'-bis-(3-metoxibencil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-metoxibencil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-metilbutil) etilendiamina, N,N'-bis-(metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis-(sec.-butil) etilendiamina, N,N'-bis-(sec.-feniletil) etilendiamina, N,N'-bis-(terc.-butil) etilendiamina, N-(metilisoamil) dietilentriamina, N-(bencil) dietilentriamina, N-(2-etilhexil) dietilentriamina, N-(isopropil) dietilentriamina, N-(4-metilbencil) dietilentriamina, N-(3-metilbencil) dietilentriamina, N-(2-metilbencil) dietilentriamina, N-(4-metoxibencil) dietilentriamina, N-(3-metoxibencil) dietilentriamina, N-(2-metoxibencil) dietilentriamina, N-(2-metilpropil) dietilentriamina, N-(2-metilbutil) dietilentriamina, N-(metil-propil) dietilentriamina, N-(sec.-butil) dietilentriamina, N-(sec.-feniletil) dietilentriamina, N,N'-bis-(metil-isoamil) dietilentriamina, N,N'-bis-(bencil) dietilentriamina, N,N'-bis-(2-etilhexil) dietilentriamina, N,N'-bis-(isopropil) dietilentriamina, N,N''-bis-(4-metilbencil) dietilentriamina, N,N''-bis-(3-metilbencil) dietilentriamina, N,N''-bis-(2-metilbencil) dietilentriamina, N,N''-bis-(4-metoxibencil) dietilentriamina, N,N''-bis-(3-metoxibencil) dietilentriamina, N,N''-bis-(2-metoxibencil) dietilentriamina, N,N''-bis-(2-metilpropil) dietilentriamina, N,N''-bis-(2-metilbutil) dietilentriamina, N,N''-bis-(sec.-butil) dietilentriamina, N,N''-bis-(sec.-feniletil) dietilentriamina, N,N''-bis-(terc.-butil) dietilentriamina, N-(metilisoamil) trietilentetramina, N-(bencil) trietilentetramina, N-(2-etilhexil) trietilentetramina, N-(isopropil) trietilentetramina, N-(4-metilbencil) trietilentetramina, N-(3-metilbencil) trietilentetramina, N-(2-metilbencil) trietilentetramina, N-(4-metoxibencil) trietilentetramina, N-(3-metoxibencil) trietilentetramina, N-(2-metoxibencil) trietilentetramina, N-(2-metilpropil) trietilentetramina, N-(2-metilbutil) trietilentetramina, N-(metil-propil) trietilentetramina, N-(sec.-butil) trietilentetramina, N-(sec.-feniletil) trietilentetramina, N-(terc.-butil) trietilentetramina, N-(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N-(bencil) tetraetilenpentamina, N-(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N-(isopropil) tetraetilenpentamina, N-(4-metilbencil) tetraetilenpentamina, N-(3-metilbencil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilbencil) tetraetilenpentamina, N-(4-metoxibencil) tetraetilenpentamina, N-(3-metoxibencil) tetraetilenpentamina, N-(2-metoxibencil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N-(metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(sec.-butil) tetraetilenpentamina, N-(sec.-feniletil) tetraetilenpentamina, N-(terc.-butil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis-(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis-(bencil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(isopropil) tetraetilenpentamina,

5 N,N''''-bis-(4-metilbencil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(3-metilbencil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(2-metilbencil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(4-metoxibencil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(3-metoxibencil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(2-metoxibencil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(sec.-butil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(sec-feniletil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(terc.-butil) tetraetilenpentamina y mezclas de cualquiera de éstas.

10 Ejemplos de compuestos preferidos a utilizar como reticulantes son N-(isopropil) etilendiamina, N-(metilisoamil) etilendiamina, N-(bencil) etilendiamina, N-(2-etilhexil) etilendiamina, N-(metilisoamil) etilendiamina, N-(2-metil propil) etilendiamina, N-(2-metilbutil) etilendiamina, N-(metilpropil) etilendiamina, N-(sec.-butil) etilendiamina, N-(sec.-feniletil) etilendiamina, N-(terc.-butil) etilendiamina, N,N''-bis-(metilisoamil) trietilentetramina, N,N''-bis-(bencil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-etilhexil) trietilentetramina, N,N''-bis-(isopropil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-metilpropil) trietilentetramina, N,N''-bis-(2-metilbutil) trietilentetramina, N,N''-bis-(metilpropil) trietilentetramina, N,N''-bis-(sec.-butil) trietilentetramina, N,N''-bis-(sec.-feniletil) trietilentetramina, N,N''-bis-(terc.-butil) trietilentetramina, N,N'-bis-(metilisoamil) etilendiamina, N,N'-bis-(bencil) etilendiamina, N,N'-bis-(isopropil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-etilhexil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-metilbutil) etilendiamina, N,N'-bis-(metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis-(sec.-butil) etilendiamina, N,N'-bis-(sec.-feniletil) etilendiamina, N,N'-bis-(terc.-butil) etilendiamina, N-(metilisoamil) dietilentriamina, N-(bencil) dietilentriamina, N-(2-etilhexil) dietilentriamina, N-(isopropil) dietilentriamina, N-(2-metilpropil) dietilentriamina, N-(2-metilbutil) dietilentriamina, N-(metilpropil) dietilentriamina, N-(sec.-butil) dietilentriamina, N-(sec.-feniletil) dietilentriamina, N-(terc.-butil) dietilentriamina, N,N'-bis-(metil-isoamil)- dietilentriamina, N,N'-bis-(bencil) dietilentriamina, N,N'-bis-(2-etilhexil) dietilentriamina, N,N'-bis-(isopropil)-dietilentriamina, N,N''-bis-(2-metilpropil) dietilentriamina, N,N''-bis-(2-metilbutil) dietilentriamina, N,N''-bis-(metilpropil) dietilentriamina, N,N''-bis-(sec.-butil) dietilentriamina, N,N''-bis-(sec.-feniletil) dietilentriamina, N,N''-bis-(terc.-butil) dietilentriamina, N-(metilisoamil) trietilentetramina, N-(bencil)- trietilentetramina, N-(2-etilhexil) trietilentetramina, N-(isopropil)- trietilentetramina, N-(2-metilpropil) trietilentetramina, N-(2-metilbutil) trietilentetramina, N-(metilpropil) trietilentetramina, N-(sec.-butil) trietilentetramina, N-(sec.-feniletil) trietilentetramina, N-(terc.-butil) trietilentetramina, N-(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N-(bencil) tetraetilenpentamina, N-(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N-(isopropil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N-(metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(sec.-butil) tetraetilenpentamina, N-(sec.-feniletil) tetraetilenpentamina, N-(terc.-butil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(bencil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(isopropil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(sec.-butil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(sec.-feniletil) tetraetilenpentamina, N,N''''-bis-(terc.-butil) tetraetilenpentamina y mezclas de cualquiera de estos.

35 La composición de reticulante puede mejorar la dureza de la espuma en espumas de material en láminas convencionales y de alta resiliencia así como espuma de poliuretano moldeada flexible. La composición de reticulante puede también mejorar la estabilidad química del poliuretano, tal como se evidencia por la medición de las propiedades físicas de las espumas que fueron sometidas a un envejecimiento en húmedo. La invención se puede utilizar para producir espumas a base de TDI o a base de MDI estables envejecidas en húmedo fabricadas con catalizadores de amina terciaria no fugitivos o no emisivos, es decir, catalizadores caracterizados por presiones de vapor muy bajas o por la presencia de un grupo reactivo con isocianato.

La cantidad de aditivo reticulante en la composición de espuma de poliuretano debería ser típicamente de aproximadamente 0,1 a 5 partes por cien partes de poliol sobre una base en peso (pph). Más típicamente, la cantidad será 0,2 a 3 pph, y lo más típicamente 0,4 a 2 pph.

#### Preparación de Espumas

45 Espumas de cualquiera de los diversos tipos conocidos en la técnica del poliuretano pueden fabricarse utilizando los métodos de esta invención, utilizando formulaciones de poliuretano típicas a las que se han añadido uno o más aditivos reticulantes de acuerdo con la invención. Por ejemplo, espumas de poliuretano flexibles con las características de envejecimiento mejoradas descritas en esta memoria comprenderán típicamente los componentes mostrados en la Tabla A, en las cantidades indicadas. Los componentes mostrados en la Tabla A se comentarán en detalle más adelante.

TABLA A: Componentes de Poliuretano

Componente	Partes en peso
Poliol base	20-100
Poliol polimérico	0-80
Tensioactivo de silicona	0,5-10
Agente de soplado	2-4,5
Reticulante	0,5-2
Catalizador	0,25-10
Poliisocianato	para proporcionar índice de NCO = 70-115

5 La cantidad de poliisocianato utilizada en formulaciones de poliuretano de acuerdo con la invención no está limitada, pero típicamente estará dentro de los intervalos conocidos por los expertos en la técnica. Un intervalo a modo de ejemplo se da en la tabla anterior, indicada como referencia a "Índice de NCO" (índice de isocianato). Como se conoce en la técnica, el índice de NCO se define como el número de equivalentes de isocianato, dividido por el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100. El índice de NCO se representa por la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de NCO} = [\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}) \times 100]$$

10 Las espumas flexibles utilizan típicamente polioles de copolímeros como parte del contenido global de polioles en la composición de espuma, junto con polioles de base con un peso molecular ponderal medio de aproximadamente 4000-5000 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 28-35. Los polioles base y los polioles de copolímeros se describirán en detalle más adelante en esta memoria.

15 En algunas realizaciones de la invención, el catalizador y el aditivo reticulante pueden combinarse en un envase, opcionalmente con uno o más polioles, incluyendo, por ejemplo, poliéter-polioles y poliéster-polioles, y opcionalmente con uno o más agentes de soplado y/u otros aditivos comúnmente utilizados en la formación de poliuretano. Ejemplos de estos otros componentes opcionales se enumeran a continuación, y no afectan a la naturaleza básica de la invención. Dichas mezclas pueden combinarse posteriormente con un isocianato orgánico para formar una espuma de poliuretano, de nuevo opcionalmente en presencia de otros aditivos conocidos en la técnica.

20 Además de fabricar espumas flexibles, la invención también se puede utilizar para preparar espumas semi-flexibles, tales como las que se utilizan comúnmente para muchas aplicaciones en la industria del automóvil (p. ej., paneles de instrumentos y acabados interiores).

25 Aunque arriba se describen tipos a modo de ejemplo específicos de espumas de poliuretano y en otras partes de esta memoria, debe entenderse que pueden prepararse espumas de poliuretano de cualquier tipo de acuerdo con la invención.

#### Catalizadores

30 El catalizador en las composiciones de la presente invención comprende una amina terciaria no fugitiva. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "amina terciaria no fugitiva" se refiere a una amina terciaria que también comprende un grupo reactivo con isocianato tal como una amina primaria, amina secundaria, grupo hidroxilo, amida o urea o una amina terciaria que tiene un alto punto de ebullición (típicamente por encima de 120°C). En cualquier caso, el resultado es que algo o la totalidad del catalizador permanece en la espuma. Tal como se utiliza en esta memoria, la referencia a un catalizador de amina terciaria "que permanece en la espuma" incluye catalizador que permanece en cualquier forma, independientemente de si ha reaccionado o no con cualquiera de los otros componentes en la espuma o sus materiales de partida.

35 Catalizadores de amina terciaria no fugitivos incluyen tanto catalizadores de gelificación como de soplado. Catalizadores de gelificación no fugitivos son N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina; N,N,N'-trimetilaminopropil etanolamina; (N,N-dimetilaminoetoxi)-etanol; metilhidroxietilpiperazina; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)

urea; bis(dimetilamino)-2-propanol; N-(3-aminopropil)imidazol; N-(2-hidroxiopropil)-imidazol; y N-(2-hidroxi-etil)imidazol.

Catalizadores de soplado no fugitivos son N,N,N'-trimetil-N'-3-amino-propil-bis(aminoetil) éter; y N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetil) éter.

- 5 El catalizador también puede comprender, además de aminas terciarias no fugitivas, unas que son altamente volátiles y no reactivas con isocianato. Catalizadores de gelificación volátiles adecuados pueden incluir, por ejemplo, trietilendiamina. Catalizadores de soplado volátiles adecuados incluyen, por ejemplo, bis-(dimetilaminoetil) éter, así como pentametildietilendiamina y composiciones relacionadas; poliaminas permetiladas superiores; 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol y estructuras relacionadas; poliaminas alcoxiladas; composiciones de imidazol-boro; o aminopropil-bis(aminoetil) éter. Las composiciones de catalizador también pueden incluir otros componentes, por ejemplo catalizadores de metales de transición tales como compuestos de organo-estaño, por ejemplo cuando la espuma de poliuretano deseada es un material de lámina flexible.

- 10 Típicamente, la carga de catalizador(es) de amina terciaria no fugitivos para preparar una espuma de acuerdo con la invención estará en el intervalo de 0,1 a 20 pphp, más típicamente de 0,1 a 10 pphp, y más típicamente de 0,1 a 5 pphp. Sin embargo, se puede utilizar cualquier cantidad efectiva. El término "pphp" significa partes en peso por cada cien partes en peso de polioliol.

#### Isocianatos Orgánicos

- 20 Compuestos de isocianato orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de fenileno (PDI), diisocianato de tolueno (TDI) y diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI). En un aspecto de la invención, se utiliza 2,4-TDI, 2,6-TDI, o cualquier mezcla de los mismos para producir espumas de poliuretano. Otros compuestos de isocianato adecuados son mezclas de diisocianatos conocidas comercialmente como "MDI bruto". Un ejemplo se comercializa por Dow Chemical Company bajo el nombre de PAPI, y contiene aproximadamente 60% de diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos.

- 25 También son adecuados "prepolímeros" de estos compuestos de isocianato, que comprenden una mezcla que parcialmente ha pre-reaccionado de un poliisocianato y un poliéter- o poliéster-polioliol para convertir uno o más hidroxilos en el poliéster-polioliol en grupos carbamato sustituidos. Prepolímeros adecuados derivados de poliéter- y poliéster-polioliol son bien conocidos en la técnica.

#### Componente Polioliol

- 30 Los poliuretanos se producen mediante la reacción de isocianatos orgánicos con los grupos hidroxilo en un polioliol, típicamente una mezcla de polioliol. El componente polioliol de la mezcla de reacción incluye al menos un polioliol principal, o "base". Polioliol base adecuados para su uso en la invención incluyen, como ejemplos no limitativos, poliéter- y poliéster-polioliol. El poliálquilen-éter-polioliol incluye los polímeros de poli(óxido de alquilen) tales como polímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) y copolímeros con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos, incluyendo dioles y trioles. Estos incluyen, pero no se limitan a etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, ciclohexanodiol, y azúcares tales como sacarosa y polioliol de bajo peso molecular similares.

- 40 En la presente invención se pueden utilizar poliéster-polioliol de amina. Estos pueden prepararse cuando se hace reaccionar una amina tal como, por ejemplo, etilendiamina, dietilendiamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina o trietanolamina con óxido de etileno u óxido de propileno.

En otro aspecto de la presente invención, puede utilizarse un único poliéter-polioliol de alto peso molecular, o una mezcla de poliéter-polioliol de alto peso molecular tales como mezclas de diferentes materiales multifuncionales y/o materiales de peso molecular diferente o de composición química diferente.

- 45 Todavía en otro aspecto de la presente invención, se pueden utilizar poliéster-polioliol, incluyendo los producidos cuando se hace reaccionar un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol. Ejemplos no limitativos incluyen ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico que reacciona con etilenglicol o butanodiol. Polioliol útiles en la presente

invención pueden producirse haciendo reaccionar una lactona con un exceso de un diol, por ejemplo caprolactona hecha reaccionar con propilenglicol. En un aspecto adicional, los compuestos que contienen hidrógeno activo tales como poliéster-poliolios y poliéter-poliolios, y combinaciones de los mismos, son útiles en la presente invención.

5 Además de los poliolios base arriba descritos, o en lugar de ellos, se pueden incluir materiales, a los que comúnmente se alude como "polioli copoliméricos", en un componente polioli para uso de acuerdo con la invención. Se pueden utilizar polioli copoliméricos en espumas de poliuretano para aumentar la resistencia de la espuma a la deformación, por ejemplo para mejorar las propiedades de soporte de carga de la espuma. Dependiendo de los requisitos de soporte de carga para la espuma de poliuretano, los polioli copoliméricos pueden comprender de 0 a 10 aproximadamente 80 por ciento en peso del contenido total de polioli. Ejemplos de polioli copoliméricos incluyen, pero no se limitan a polioli de injerto y polioli modificados con poliurea, ambos conocidos en la técnica y disponibles comercialmente.

#### Agentes de Soplado

15 La producción de espuma de poliuretano puede ser ayudada por la inclusión de un agente de soplado para producir huecos en la matriz de poliuretano durante la polimerización. Se puede utilizar cualquier agente de soplado conocido en la técnica. Agentes de soplado adecuados incluyen compuestos con puntos de ebullición bajos que se vaporizan durante la reacción de polimerización exotérmica. Tales agentes de soplado son generalmente inertes y, por lo tanto, no se descomponen ni reaccionan durante la reacción de polimerización. Ejemplos de agentes de soplado inertes incluyen, pero no se limitan a dióxido de carbono, clorofluorocarburos, fluorocarburos hidrogenados, 20 clorofluorocarburos hidrogenados, acetona e hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como ciclopentano, isopentano, *n*-pentano y sus mezclas. Otros agentes de soplado adecuados incluyen compuestos, por ejemplo agua, que reaccionan con compuestos de isocianato para producir un gas.

#### Otros Componentes Opcionales

25 En las formulaciones para la fabricación de espumas de acuerdo con la invención pueden incluirse una diversidad de otros ingredientes. Ejemplos de componentes opcionales incluyen, pero no se limitan a estabilizadores de células, otros agentes reticulantes, extendedores de cadena, pigmentos, cargas, retardantes de llama, catalizadores auxiliares de gelificación de uretano, catalizadores auxiliares de soplado de uretano, catalizadores de metales de transición y combinaciones de cualquiera de estos.

30 La práctica de esta invención puede permitir a los fabricantes de poliuretano realizar una o más ventajas. Éstas pueden incluir a) el uso de un material bruto relativamente barato y fácilmente disponible (TDI) para espumas moldeadas flexibles, al tiempo que se obtienen emisiones de aminas bajas o nulas; b) capacidad de utilizar condiciones de procesamiento similares a las que ya están en uso; c) evitar en muchos casos cambios significativos en la formulación (aparte de la adición del aditivo reticulante), porque el proceso puede utilizar catalizadores convencionales no fugitivos; d) el uso de materiales brutos bien conocidos por la industria; y e) propiedades físicas excelentes medidas en condiciones ambientales antes y después del envejecimiento en húmedo.

35 En los ejemplos siguientes, se utilizaron formulaciones de espuma de poliuretano basadas en TDI para evaluar aditivos de reticulación utilizando catalizadores de amina terciaria convencionales (fugitivos o emisivos) y catalizadores reactivos de amina terciaria (no fugitivos o no emisivos) en espumas libres y moldeadas. Se ensayaron todas las espumas de acuerdo con las normas ASTM 3574, ISO 3386-1 Halls, DIN 53571. Se utilizaron dos metodologías de ensayo de automóviles para evaluar las condiciones de pérdida de carga en húmedo y envejecida por calor. Metodología A: esta metodología consiste en a) secar espuma a 90°C durante 24 horas, b) colocar espuma seca en una cámara ambiental a 90°C y 100% de humedad relativa durante 200 horas adicionales, c) colocar muestras en un horno seco a 70°C y secarlas durante 22 horas, y d) volver a aclimatar las muestras a temperatura ambiente para el ensayo. Metodología B: esta metodología consiste en a) colocar la muestra en una cámara envejecida en húmedo a 120°C (2 bares) durante 5,0 horas, b) secar las muestras a 70°C durante 3,0 horas, c) 45 repetir dos veces a) y b) durante un total de 3 ciclos y d) testar las muestras después de haber sido re-aclimatadas a temperatura ambiente.

#### Espumas en cubeta de subida libre mezcladas a mano

Las formulaciones se mezclaron juntas durante aproximadamente 10 minutos utilizando un mezclador mecánico equipado con una cuchilla mezcladora de alto cizallamiento de 7,6 cm de diámetro, que gira a 5000 rpm. Las

5 formulaciones pre-mezcladas se mantuvieron a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  utilizando una incubadora a baja temperatura. Mondur TD-80 (una mezcla 80/20 de isómeros 2,4/2,6 de TDI) se añadió a la pre-mezcla en la cantidad estequiométrica correcta para el índice reseñado de cada espuma. La mezcla se combinó junto con Premier Mill Corporation Series 2000, Modelo 89 y dispersor durante aproximadamente cinco segundos. La mezcla espumante se transfirió a una cubeta de papel Imperial Bondware # GDR-170 y se permitió que se subiera libremente mientras se registraban los datos.

Espuma moldeada mecánicamente

10 Operaciones de la máquina para la espuma moldeada flexible se llevaron a cabo en un Hi Tech Sure Shot MHR-50, serie de desplazamiento del cilindro y máquina de alta presión. Se cargaron en la máquina pre-mezclas recientes, que consistían en los polioles, agua, reticulantes, tensioactivos y catalizadores apropiados para cada una de las formulaciones. Mondur TD-80 se utilizó durante todo el estudio. Todas las temperaturas químicas se mantuvieron a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  a través de las unidades de control de temperatura interna de la máquina. Se hicieron vertidos de espuma en un molde de aluminio calentado, controlado isotérmicamente, mantenido a  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ . El molde era una herramienta típica de propiedades físicas diseñada con dimensiones internas de 40,6 cm x 40,6 cm x 10,2 cm. El molde tenía cinco respiraderos, cada uno de aproximadamente 1,5 mm de diámetro, centrados en cada una de las esquinas a 10,0 cm de cada uno de los bordes y el centro geométrico de la tapa. El molde se pulverizó antes de cada vertido con un agente de liberación basado en disolvente, y se dejó secar durante un minuto antes de verter. 15 La pre-mezcla de espuma se vertió en el centro del molde con un peso de carga química en húmedo capaz de llenar completamente el molde y obtener las densidades de núcleo deseadas reseñadas. Se establecieron requisitos mínimos de relleno para cada una de las formulaciones evaluadas. El artículo de espuma se desmoldeó a 240 segundos (4 minutos) después del vertido inicial (detallado en el párrafo siguiente). Tras el desmoldeo, la espuma se colocó a través de una trituradora mecánica o se ensayó para las mediciones de Fuerza a Trituración (FTC) (detalladas a continuación).

25 Todas las espumas de propiedades físicas en cada conjunto de catalizador se trituraron mecánicamente 1 minuto después del desmoldeo utilizando una trituradora Black Brothers Roller ajustada a una separación de 2,54 cm. La trituración se llevó a cabo tres veces en cada parte, haciendo girar la espuma 90 grados después de cada paso a través de los rodillos. Todas las piezas producidas para las pruebas físicas se dejaron acondicionar durante al menos siete días en una sala de temperatura y humedad constante ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $50 \pm 2\%$  de humedad relativa).

30 Se produjeron de tres a cuatro partes de propiedades físicas para cualquier conjunto dado de condiciones. Cinco muestras de ensayo fueron troqueladas de cada una de las almohadillas y evaluadas para cada una de las propiedades físicas enumerada en las Tablas 2 y 3. Todos los resultados se incluyeron en el cálculo de las medias. Cada uno de los ensayos se llevó a cabo como se especifica en la norma ASTM D-3574.

35 Las mediciones de FTC se realizaron 45 segundos después del desmoldeo. La almohadilla se retiró del molde, se pesó y se colocó en el aparato FTC. El dispositivo de detección de fuerza está equipado con un transductor de presión de 2,2 kg de capacidad montado entre el cabezal de la placa circular de 323 cm<sup>2</sup> y el árbol de accionamiento. La fuerza real se muestra en una pantalla digital. Este dispositivo imita la Prueba de Desviación de la Fuerza de Indentación ASTM D-3574 y proporciona un valor numérico de dureza o suavidad inicial de la espuma recién desmoldeada. La almohadilla se comprimió hasta el 50% de su espesor original a una velocidad de la cruceta de 275 mm por minuto con la fuerza necesaria para alcanzar el ciclo de compresión más alto registrado en Newton. Se completaron diez ciclos de compresión. Un ciclo tarda aproximadamente 30 segundos en completarse.

40 A continuación se presenta un glosario de catalizadores utilizados en los Ejemplos.

Abreviatura	Compuesto
DABCO 33-LV®	Diazabiciclooctano [trietilendiamina (TEDA) 33% en peso en DPG]
DABCO® BL-11	bis-dimetilaminoetil-éter [33% en peso en DPG]
No fugitivo 1	75% en peso de mono- y bis-dimetilaminopropilurea [83:17 p/p] en polietilenglicol
No fugitivo 2	mezcla de N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis-(aminoetil)éter y dimetilaminopropilureas [25:75 p/p]

EJEMPLO 1

45 Este ejemplo ilustra el impacto de la alquilación de aminas y la capacidad del producto alquilado para actuar como un reticulante (o prolongador de cadena) eficaz. Si el reticulante imparte suficiente estabilidad a la masa espumante, entonces el producto será una espuma de poliuretano estable. Si el reticulante no es eficaz, entonces la masa inicialmente espumada se colapsará y el producto producido será una masa polimérica sin estructura celular

## ES 2 642 863 T3

5 uniforme alguna. Este ejemplo muestra el rendimiento de poliaminas tales como etilendiamina (EDA), trietilentetramina (TETA) como Ejemplos Comparativos (CE), así como poliaminas alquiladas tales como bencil-etilendiamina (Bz-EDA); N,N'-bis(2-etilhexil)etilendiamina (2EH-EDA) y N,N''-bis(metilisoamil)trietilentetramina (MIA-TETA) como Ejemplos de la Invención (IE). El ensayo del aumento libre muestra si un compuesto particular producía una espuma estable (pasa) o, en su lugar, se producía un colapso de la masa de espumación (falla).

Las espumas producidas en este ensayo se hicieron de acuerdo con la Formulación 1 que se muestra a continuación y que corresponde a una densidad de espuma de 31,5 kg/m<sup>3</sup>.

FORMULACIÓN DE ESPUMA 1

	Índice (Mondur TD80)	100
10	Densidad, kg/m <sup>3</sup>	31,5
	Poliol convencional, pphp	72,0
	SAN Polioliol, pphp	28,0
	DC 5169, pphp	0,60
	DC 5164, pphp	0,20
	Agua pphp	4,10
	Aditivo de reticulación pphp Véase la Tabla 1	

15 Los resultados de los ensayos cualitativos de la Tabla 1 demuestran que EDA y TETA no eran capaces de estabilizar el producto de poliuretano, produciendo un colapso de la espuma. Sin embargo, los derivados alquilados MIA-TETA, Bz-EDA y 2EH-EDA eran capaces de producir espumas de poliuretano.

TABLA 1 - ANÁLISIS DE DATOS DE ESPUMA

Reticulante	EDA (CE)	TETA (CE)	MIA-TETA (IE)	Bz-EDA (IE)	2EH-EDA (IE)
Índice	100	100	100	100	
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	31,5	31,5	31,5	31,5	
33 LV*	0,32	-	-	-	
BL 11*	0,08	-	-	-	
No fugitivo 1*	-	0,38	0,38	0,38	
No fugitivo 2*	-	0,45	0,45	0,45	
<b>Resultados de la Espuma en Cubeta</b>					
pphp/Resultado	0,50/Falla	0,25/Falla	0,50/Falla	1,0/Pasa	0,50/Falla
		0,50 Pasa	0,75 Pasa	1,2/Pasa	1,0/Falla
	1,0/Falla	1,0/Falla	1,0 Pasa		1,25/Pasa

\* pphp

### 20 EJEMPLO 2

Se utilizaron las combinaciones de catalizadores fugitivos y no fugitivos de Fórmula 1 tal como se muestra en la Tabla 2. Los reticulantes utilizados para los Ejemplos Comparativos (CE) eran DEOA (dietanolamina) y para los Ejemplos de la Invención (IE) Bz-EDA y MIA-TETA. La cantidad de catalizador y reticulante empleada y las propiedades físicas de la espuma resultante se muestran en la Tabla 2.

25 TABLA 2 - ANÁLISIS DE DATOS DE ESPUMA

Ejemplo de Formulación	1A (CE)	1B (CE)	1E (IE)	1F (IE)
Índice	100	100	100	100
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	31,5	31,5	31,5	31,5

33 LV*	0,32	-	-	-
BL 11*	0,08	-	-	-
No fugitivo 1*	-	0,38	0,38	0,38
No fugitivo 2*	-	0,45	0,45	0,45
DEOA*	1,50	1,50	-	-
Bz-EDA*	-	-	1,20	-
MIA-TETA	-	-	-	1,0
<b>Condiciones ambientales</b>				
Flujo de Aire SLM	54	60	57	83
Alargamiento de rotura,%	104	100	194	122
Resistencia al desgarro, N/m	220	214	262	229
Deform. perm. por Comp., 50%	6	9	7	8
<b>Envejecimiento por calor en húmedo</b>				
Método B HALL,%	-26	-63	-34	-22
Método B Elongación a la rotura,%	133	67	113	137
Método B Resistencia a la tracción, KPa	119	58	79	103
HACS, 50%	10	29	12	27
HACS, 50% Método A	13	28	11	21
HACS, 50% Método A			6	36

\* pphp

- 5 Los datos en la Tabla 2 indican que las propiedades físicas se deterioran cuando una combinación de catalizador convencional (o no reactivo con isocianato) (catalizadores Dabco 33 LV y Dabco BL11) fue reemplazada por una combinación no fugitiva (o reactiva con isocianato). Por lo tanto, el alargamiento envejecido en húmedo disminuyó de 133 KPa a 67 KPa cuando se cambió de la combinación de catalizadores convencionales (no reactiva con isocianato) a una combinación de catalizador no fugitivo (reactivo con isocianato). Se observaron resultados similares para la resistencia a la tracción envejecida en húmedo, 50% de deformación permanente por compresión envejecida en húmedo (50% HACS) y la pérdida de carga envejecida en húmedo (HALL).

El uso de los reticulantes de poliamina alquilados demostró que era posible utilizar una combinación de catalizador no fugitivo y obtener un producto de espuma con propiedades físicas significativamente mejoradas tal como se evidenció por la tracción envejecida en húmedo, el alargamiento envejecido en húmedo, HACS y HALL.

### 20 EJEMPLO 3

La Tabla 3 muestra las propiedades físicas medidas sobre espuma de poliuretano fabricada de acuerdo con la Formulación 1 utilizando catalizadores de amina fugitivos estándares y catalizadores no fugitivos con el reticulante DEOA para los Ejemplos Comparativos (CE) y los reticulantes 2EH-EDA y Bz-EDA para los Ejemplos de la Invención (IE).

25 TABLA 3 - ANÁLISIS DE DATOS DE ESPUMA

Ejemplo de formulación	1A (CE)	1B (CE)	1E (IE)	1F (IE)
Índice	100	100	100	100
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	31,5	31,5	31,5	31,5
33 LV*	0,32	-	-	-
BL 11*	0,08	-	-	-
No fugitivo 1*	-	0,38	0,38	0,30
No fugitivo 3*	-	0,45	0,45	0,60
DEOA*	1,50	1,50	1,50	1,50
2EH-EDA*	-	-	1,20	-
Bz-EDA*	-	-	-	1,0
<b>Condiciones ambientales</b>				
Flujo de Aire SLM	54	60	79	77
Alargamiento de rotura,%	104	100	118	92
Resistencia al desgarro, N/m	220	214	215	259
Deform. perm. por Comp., 50%	6	9	9	11

<b>Envejecimiento por calor en húmedo</b>				
Método B HALL, %	-26	-63	-22	-27
Método B Alargamiento de rotura, %	133	67	132	116
Método B Resistencia a la tracción, KPa	119	58	93	69
HACS, 50%	10	29	15	25
HACS, 50% Método B	13	28	9	26
HACS, 50% Método A			29	10

\* pphp

Como en el Ejemplo 2, utilizando 2EH-EDA y Bz-EDA permitió el uso de catalizadores no fugitivos (reactivos con isocianato) en la preparación de espumas de poliuretano que manifiestan buenas propiedades físicas envejecidas en humedad.

#### 5 EJEMPLO 4

Se preparó benciletilendiamina (Bz-EDA) colocando 250 g de etilendiamina (4,16 moles) y 2,5 g de catalizadores de Pd al 5%/C en un reactor de acero inoxidable bajo una presión de hidrógeno de 5515,84 kPa (800 psig) a 120°C. Se bombearon benzaldehído (441,7 g, 4,16 moles) dentro del reactor a lo largo de un período de una hora. Se dejó que la reacción prosiguiera durante una hora más. El reactor se enfrió luego y el catalizador se separó por filtración para dar el producto correspondiente.

Los otros reticulantes pueden prepararse de forma similar.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un componente de polioliol que comprende al menos un compuesto de polioliol, un catalizador de uretano de amina terciaria no fugitivo que tiene un grupo reactivo con isocianato seleccionado
- 5 - del grupo que consiste en catalizadores de gelificación N,N-bis(3-dimetilamino-propil)N-isopropanol-amina; N,N,N'-trimetilaminopropil-etanolamina; (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol; metilhidroxietilpiperazina; N,N-dimetilaminopropil-urea; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea; bis(dimetilamino)-2-propanol; N-(3-aminopropil)imidazol; N-(2-hidroxiopropil)imidazol; N-(2-hidroxietyl)imidazol y sus mezclas
- o
- 10 - del grupo que consiste en catalizadores de soplado N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetyl)-éter; N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetyl)-éter y mezclas de los mismos,
- y una composición de aditivo reticulante particular, que comprende uno o más compuestos de poliamina de la siguiente fórmula A



A

- 15 en que

R es un grupo alquilo, alqueno, arilo o alquilarilo C1-C18;  
 R', cada uno independientemente, es un hidrógeno o R;  
 m es 2 o 3; y  
 n es un número entero de 1 a 10.

- 20 2. La composición de la reivindicación 1, en donde el aditivo reticulante comprende el producto de reacción de un aldehído o una cetona y una poliamina  $H_2N[(CH_2)_m-NH_2]_n$   
 m es 2 o 3; y  
 n es un número entero de 1 a 10.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto de polioliol es un poliéster- o poliéter-polioliol.
- 25 4. La composición de la reivindicación 1, en donde R es un grupo alquilo o alquilarilo C6-C12.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde R es bencilo, isopropilo, metilisoamil o 2-etilhexilo.
6. La composición de la reivindicación 5, en donde la poliamina es etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietiltetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA) o pentaetilenhexamina (PEHA).
7. La composición de la reivindicación 1, en donde el aditivo reticulante comprende N-(bencil) trietiltetramina, N,N''-(dibencil) trietiltetramina, N-(bencil)-N''-(2-etilhexil) trietiltetramina, N-(bencil) etilendiamina, N,N''-(dibencil) etilendiamina, N-(bencil)-N''-(isopropil) etilendiamina, N,N''-bis(metilisoamil) trietiltetramina, N,N''-bis(2-etilhexil) etilendiamina o mezclas de cualquiera de éstas.
8. La composición de la reivindicación 1, en donde el aditivo reticulante comprende N-(bencil) etilendiamina.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde el aditivo reticulante comprende N,N''-bis(metilisoamil) trietiltetramina.
- 35 10. La composición de la reivindicación 1, en donde el aditivo reticulante comprende N,N''-bis(2-etilhexil) etilendiamina.
11. La composición de la reivindicación 1, en donde el aditivo reticulante comprende N-(isopropil)-etilendiamina, N-(metilisoamil) etilendiamina, N-(bencil) etilendiamina, N-(2-etilhexil) etilendiamina, N-(metilisoamil) etilendiamina, N-(2-metilpropil) etilendiamina, N-(2-metilbutil) etilendiamina, N-(metilpropil) etilendiamina, N-(sec.-butil) etilendiamina, N-(sec.-feniletil) etilendiamina, N-(terc.-butil) etilendiamina, N,N''-bis(metilisoamil) trietiltetramina, N,N''-bis(bencil) trietiltetramina, N,N''-bis(2-etilhexil) trietiltetramina, N,N''-bis(isopropil) trietiltetramina, N,N''-bis(2-metilpropil) trietiltetramina, N,N''-bis(2-metilbutil) trietiltetramina, N,N''-bis(metilpropil) trietiltetramina, N,N''-bis(sec.-butil) trietiltetramina, N,N''-bis(sec.-feniletil) trietiltetramina, N,N''-bis(terc.-butil) trietiltetramina, N,N''-bis(metilisoamil) etilendiamina, N,N''-bis(bencil) etilendiamina, N,N''-bis(isopropil) etilendiamina, N,N''-bis(2-
- 40
- 45

metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-etilhexil) etilendiamina, N,N'-bis-(2-metilbutil) etilendiamina, N,N'-bis-(metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis-(sec.-butil) etilendiamina, N,N'-bis-(sec.-feniletil) etilendiamina, N,N'-bis-(terc.-butil) etilendiamina, N-(metilisoamil) dietilentriamina, N-(bencil) dietilentriamina, N-(2-etilhexil) dietilentriamina, N-(isopropil) dietilentriamina, N-(2-metilpropil) dietilentriamina, N-(2-metil-butil) dietilentriamina, N-(metilpropil) dietilentriamina, N-(sec.-butil) dietilentriamina, N-(sec.-feniletil) dietilentriamina, N-(terc.-butil) dietilentriamina, N,N'-bis-(metil-isoamil)-dietilentriamina, N,N'-bis-(bencil) dietilentriamina, N,N'-bis-(2-etilhexil) dietilentriamina, N,N'-bis-(isopropil)-dietilentriamina, N,N"-bis-(2-metilpropil) dietilentriamina, N,N"-bis-(2-metilbutil) dietilentriamina, N,N"-bis-(metilpropil) dietilentriamina, N,N"-bis-(sec.-butil) dietilentriamina, N,N"-bis-(sec.-feniletil) dietilentriamina, N,N"-bis-(terc.-butil) dietilentriamina, N-(metilisoamil) trietilentetramina, N-(bencil)-trietilentetramina, N-(2-etilhexil) trietilentetramina, N-(isopropil)-trietilentetramina, N-(2-metilpropil) trietilentetramina, N-(2-metilbutil) trietilentetramina, N-(metilpropil) trietilentetramina, N-(sec.-butil) trietilentetramina, N-(sec.-fenil-etil) trietilentetramina, N-(terc.-butil) trietilentetramina, N-(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N-(bencil) tetraetilenpentamina, N-(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N-(isopropil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N-(metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(sec.-butil) tetraetilenpentamina, N-(sec.-feniletil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(bencil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(isopropil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(sec.-butil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(sec.-feniletil) tetraetilenpentamina, N,N""-bis-(terc.-butil) tetraetilenpentamina y mezclas de cualquier de éstas.

12. Una composición que comprende un catalizador de uretano de amina terciaria no fugitivo que tiene un grupo reactivo con isocianato, un componente de polioliol que consiste en uno o más polioles, y un aditivo reticulante que comprende uno o más compuestos de fórmula A1:

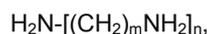


A1

en que

R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo C6-C18;  
R' es un átomo de hidrógeno o R; y  
n es un número entero de 1 a 6.

13. La composición de la reivindicación 12, en donde el aditivo reticulante comprende el producto de reacción de un aldehído o una cetona y una poliamina



en que

m es 2 o 3

n es un número entero de 1 a 10.

14. La composición de la reivindicación 12, en donde R es bencilo, metilisoamilo o 2-etilhexilo.

15. La composición de la reivindicación 14, en donde la poliamina es dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA) o pentaetilenhexamina (PEHA).

16. La composición de la reivindicación 12, en donde el aditivo reticulante comprende N-(bencil) etilendiamina.

17. La composición de la reivindicación 12, en donde el aditivo reticulante comprende N,N'-bis-(metilisoamil) trietilentetramina.

18. La composición de la reivindicación 12, en donde el aditivo reticulante comprende N,N"-bis(2-etilhexil) etilendiamina.

19. La composición de la reivindicación 12, en donde el aditivo reticulante comprende N-(bencil) trietilentetramina, N,N""-(dibencil) trietilentetramina, N-(bencil)-N""-(2-etilhexil) trietilentetramina, N-(bencil) etilendiamina, N,N'-(dibencil) etilendiamina, N,N""-bis(metilisoamil) trietilentetramina, N,N'-bis(2-etilhexil) etilendiamina o mezclas de cualquier de éstas.

20. Un método de fabricar una espuma de poliuretano, comprendiendo el método combinar un componente de polioliol, un isocianato orgánico, un catalizador de uretano de amina terciaria no fugitivo que tiene un grupo reactivo con isocianato, seleccionado

- 5 - del grupo que consiste en catalizadores de gelificación N,N-bis(3-dimetilamino-propil)N-isopropanol-amina; N,N,N'-trimetilaminopropil-etanolamina; (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol; metilhidroxietilpiperazina; N,N-dimetilaminopropil-urea; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea; bis(dimetilamino)-2-propanol; N-(3-aminopropil)imidazol; N-(2-hidroxiopropil)imidazol; N-(2-hidroxietyl)imidazol y sus mezclas

o

- 10 - del grupo que consiste en catalizadores de soplado N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)-éter; N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetil)-éter y mezclas de los mismos,

y una composición de aditivo reticulante que comprende uno o más compuestos de fórmula A:



A

en que

- 15 R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo C1-C18;  
R', cada uno independientemente, es un hidrógeno o R;  
m es 2 o 3; y  
n es un número entero de 1 a 10.

21. El método de la reivindicación 20, en el que el aditivo reticulante comprende N-(bencil) trietilentetramina, N,N,N''-(dibencil) trietilentetramina, N-(bencil)-N''-(2-etilhexil) trietilentetramina, N-(bencil) etilendiamina, N,N'-(dibencil) etilendiamina, N-(bencil)-N'-(isopropil) etilendiamina, N,N''-bis(metilisoamil) trietilentetramina, N,N'-bis(2-etilhexil) etilendiamina, N-(isopropil)-etilendiamina, N-(metilisoamil) etilendiamina, N-(bencil) etilendiamina, N-(2-etilhexil) etilendiamina, N-(metilisoamil) etilendiamina, N-(2-metilpropil) etilendiamina, N-(2-metilbutil) etilendiamina, N-(metilpropil) etilendiamina, N-(sec.-butil) etilendiamina, N-(sec-feniletil) etilendiamina, N-(terc.-butil) etilendiamina, N,N''-bis(metilisoamil) trietilentetramina, N,N''-bis(bencil) trietilentetramina, N,N''-bis(2-etilhexil) trietilentetramina, N,N''-bis(isopropil) trietilentetramina, N,N''-bis(2-metilpropil) trietilentetramina, N,N''-bis(2-metilbutil) trietilentetramina, N,N''-bis(metilpropil) trietilentetramina, N,N''-bis(sec-butyl) trietilentetramina, N,N''-bis(sec-feniletil) trietilentetramina, N,N''-bis(terc.-butil) trietilentetramina, N,N'-bis(metilisoamil) etilendiamina, N,N'-bis(bencil) etilendiamina, N,N'-bis(isopropil) etilendiamina, N,N'-bis(2-metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis(2-etilhexil) etilendiamina, N,N'-bis(2-metilbutil) etilendiamina, N,N'-bis(metilpropil) etilendiamina, N,N'-bis(sec-butyl) etilendiamina, N,N'-bis(sec-feniletil) etilendiamina, N,N'-bis(terc.-butil) etilendiamina, N-(metilisoamil) dietilentriammina, N-(bencil) dietilentriammina, N-(2-etilhexil) dietilentriammina, N-(isopropil) dietilentriammina, N-(2-metilpropil) dietilentriammina, N-(2-metil-butyl) dietilentriammina, N-(metilpropil) dietilentriammina, N-(sec.-butyl) dietilentriammina, N-(sec.-feniletil) dietilentriammina, N,N'-bis(metil-isoamil)-dietilentriammina, N,N'-bis(bencil) dietilentriammina, N,N'-bis(2-etilhexil) dietilentriammina, N,N'-bis(isopropil)-dietilentriammina, N,N''-bis(2-metilpropil) dietilentriammina, N,N''-bis(2-metilbutil) dietilentriammina, N,N''-bis(metilpropil) dietilentriammina, N,N''-bis(sec.-butyl) dietilentriammina, N,N''-bis(sec.-feniletil) dietilentriammina, N,N''-bis(terc.-butyl) dietilentriammina, N-(metilisoamil) trietilentetramina, N-(bencil)-trietilentetramina, N-(2-etilhexil) trietilentetramina, N-(isopropil)-trietilentetramina, N-(2-metilpropil) trietilentetramina, N-(2-metilbutil) trietilentetramina, N-(metilpropil) trietilentetramina, N-(sec.-butyl) trietilentetramina, N-(sec-fenil-etil) trietilentetramina, N-(terc.-butyl) trietilentetramina, N-(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N-(bencil) tetraetilenpentamina, N-(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N-(isopropil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N-(metilpropil) tetraetilenpentamina, N-(sec.-butyl) tetraetilenpentamina, N-(sec.-feniletil) tetraetilenpentamina, N-(terc.-butyl) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(bencil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(2-etilhexil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(metilisoamil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(isopropil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(2-metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(2-metilbutil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(metilpropil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(sec.-butyl) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(sec.-feniletil) tetraetilenpentamina, N,N''-bis(terc.-butyl) tetraetilenpentamina y mezclas de éstas.