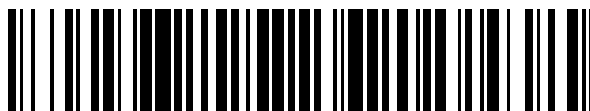


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 582**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2012 PCT/US2012/058521**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13052525**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2012 E 12780577 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2791197**

54 Título: **Composición de amina terciaria y método de preparación de la composición**

30 Prioridad:

03.10.2011 US 201161542405 P

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

17.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BURDENIUC, JUAN JESUS;
AL-RASHID, JENNIFER ELIZABETH ANTOLINE;
WANG, ANDREW WILSON;
DUNN, DIANA SUE;
JEON, YOU-MOON;
KNISS, JANE GARRETT y
WENDEL, STEPHAN HERMANN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 748 582 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

Composición de amina terciaria y método de preparación de la composición

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de EE.UU. Nº 61/542.405, presentada el 3 de octubre de 2011.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La materia de la presente invención se refiere a un método y composición obtenida poniendo en contacto una amina terciaria con al menos un gas inerte. La composición de amina terciaria se puede usar, por ejemplo, para producir espuma de poliuretano que tiene misiones reducidas.

Las aminas terciarias se usan comúnmente como catalizadores para la preparación de materiales de poliuretano que se usan ampliamente en bienes de consumo duraderos (tales como coches, electrodomésticos, mobiliario, juguetes, entre otros productos), así como en el aislamiento de áreas comerciales y residenciales. La minimización de las emisiones químicas en estas aplicaciones es de vital importancia para eliminar la posible exposición de los trabajadores y usuarios finales a los riesgos asociados a tanto contaminantes accidentales como subproductos producidos por contaminantes accidentales que pueden estar presentes en algunos de los materiales de partida utilizados en la preparación de productos basados en poliuretano. El control de la presencia de contaminantes no deseados en los materiales de partida utilizados para preparar los catalizadores de poliuretano es un reto constante debido a que la retirada de cantidad muy pequeña de impurezas de estos materiales de partida es extremadamente difícil de lograr usando métodos de separación convencionales tales como cromatografía, destilación o recristalización. La mayoría de estas técnicas, si se aplican satisfactoriamente, requerirán un gran trabajo y tiempo que hace que estos métodos sean en muchos casos de costes prohibitivos. Durante la preparación de espuma de poliuretano se usan varios componentes tales como poliol, isocianatos, tensioactivos, agentes de expansión, reticulantes, abridores de células, pigmentos, cargas, ignífugantes, catalizadores metálicos y catalizadores de amina terciaria. En algunos casos, ciertas aminas terciarias pueden contener cantidades muy pequeñas (niveles de ppm) de contaminantes tales como formaldehído y dimetilformamida (DMF). La concentración de estos contaminantes puede aumentar durante periodos de tiempo relativamente largos dependiendo de las condiciones de almacenamiento.

Se desvelan métodos convencionales de retirada de contaminantes no deseados en las siguientes patentes. Con referencia ahora a una de aquellas patentes, el documento de patente U.S. 4.801.426 se refiere a un método de desodorización de aminas alifáticas malolientes lavando la amina con gas nitrógeno a aproximadamente 30 a 100 °C para retirar compuestos malolientes. El método se realiza en aminas alifáticas superiores que contienen cadenas alifáticas largas en el intervalo desde C₈ hasta C₄₀.

El documento de patente U.S. 7.879.928 desvela un proceso de prevención de la formación de compuestos aldehídicos en polioléteres, poliolésteres o poliuretanos por la incorporación de una cantidad eficaz de un antioxidante fenólico y un antioxidante amínico. El proceso se basa en la adición de productos químicos a los polioles o poliuretanos, así como compuestos amínicos, que también pueden descomponer o crear emisiones no deseadas de productos acabados.

El documento de patente U.S. 7.169.268 desvela un proceso para proporcionar productos de amina terciaria que son coloreados y tienen una tendencia enormemente reducida a tomar color durante su almacenamiento. El proceso se basa en la adición de etilendiaminas al recipiente de destilación antes o durante la destilación del producto de amina terciaria. Este proceso no trata la formación de contaminantes sin color tales como dimetilformamida o formaldehído durante el almacenamiento. En su lugar, el proceso se limita a minimizar o reducir la formación de cuerpos de color con el tiempo que se provoca por la presencia de impurezas en las aminas terciarias que pueden ser posiblemente secuestrados por la etilendiamina antes o durante su destilación.

El documento de patente U.S. 2008/0269382 desvela un proceso de estabilización de materiales orgánicos. Sin embargo, este proceso no trata la estabilidad a largo plazo de un aditivo de poliuretano tal como una amina terciaria. Por tanto, el proceso depende de la adición de nuevos productos químicos a la formulación de poliuretano que puede provocar emisiones no deseadas adicionales.

El documento de patente U.S. 2009/0088489 desvela un catalizador de amina reactiva, y en particular dietilaminoetoxietanol y/o dietiletanolamina, en disoluciones acuosas u orgánicas para su uso en producir espuma de poliuretano flexible. Sin embargo, la presente divulgación no trata el problema de cómo prevenir la formación de productos químicos tóxicos tales como dimetilformamida y formaldehído en catalizadores de amina ya existentes.

El documento de patente U.S. 2011/0009512 se refiere a catalizadores de amina terciaria útiles en la producción de espuma de poliuretano. Sin embargo, la presente divulgación no trata la cuestión del almacenamiento de aminas terciarias, así como la minimización o reducción de dimetilformamida.

El documento de patente WO011084865 desvela un método de reducción de la formación de DMF y formaldehído de muestras expuestas al aire usando inhibidores de la oxidación de aminas tales como secuestrantes de radicales libres y/o antioxidantes para prevenir la oxidación de la amina. La desventaja del método es que requiere la adición de nuevos productos químicos a la amina terciaria que pueden provocar problemas medioambientales, de salud y seguridad adicionales a tanto la amina terciaria, así como al producto acabado.

Existe una necesidad en esta técnica de una composición de amina terciaria que tenga cantidades relativamente bajas de contaminantes no deseados y de un método de producción de una composición de amina que sea estable durante el almacenamiento y no forme dichos contaminantes.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención resuelve los problemas asociados al estado de la técnica proporcionando una composición de amina terciaria y proceso de preparación de la composición en donde la amina está en equilibrio con una fase gaseosa inerte. Sin desear quedar ligado a teoría o explicación alguna, se cree que cuando ciertas aminas terciarias se almacenan en envases sellados en los que una fase líquida de amina terciaria está en equilibrio con una fase gaseosa inerte, entonces se reduce sustancialmente la concentración de contaminantes tales como formaldehído y dimetilformamida (por ejemplo, cuando los materiales se almacenan durante largos periodos de tiempo). Así, la presente invención proporciona una solución simple y rentable al problema para prevenir la formación o reducir la concentración de oligocontaminantes que pueden estar presentes en catalizadores de poliuretano de amina terciaria. La composición se obtiene por lavado, seguido por burbujeo de un gas inerte tal como nitrógeno y más preferencialmente argón para reducir la concentración de cualquier contaminante accidental presente en la amina terciaria (por ejemplo, oxígeno libre del aire u oxígeno reversiblemente unido a la amina que puede tener un efecto sobre la estabilidad y calidad a largo plazo del catalizador de amina terciaria). Además, cuando la amina terciaria contiene un compuesto que contiene al menos un grupo $-NH_2$ (tal como una amina primaria o hidracina o un derivado de hidracina), también en equilibrio con un gas inerte, entonces puede tener lugar la prevención o reducción adicional de DMF con el tiempo (almacenamiento) hasta el punto de que la DMF sea o llegue a ser indetectable cuando estas aminas se usan en la fabricación de bienes de consumo duraderos tales como artículos de espuma de poliuretano.

Un aspecto de la invención se refiere a una composición obtenida poniendo en contacto al menos una amina terciaria líquida con al menos un gas inerte en donde la amina y el gas están en equilibrio en donde la presión parcial del oxígeno en la amina es inferior a en condiciones ambiente, y en donde la presión parcial del gas inerte es superior a 600 mmHg (0,79 atm) y la presión parcial del oxígeno es inferior a 160 mmHg (0,21 atm).

Un aspecto de la invención se refiere a una nueva composición de amina que se obtiene cuando gases inertes tales como argón o nitrógeno se ponen en contacto con una amina terciaria por lavado primero, seguido por burbujeo de una amina terciaria líquida con un gas inerte. Se deja que los productos líquidos de amina terciaria resultantes se equilibren con la fase de gas inerte para proporcionar una forma estable de la amina que puede ser más adecuada para su uso en la fabricación de bienes de consumo duraderos. Cuando se produce la amina y se almacena en presencia de un gas inerte, entonces el producto de poliuretano acabado se caracteriza por emisiones menores o indetectables de compuestos tóxicos tales como DMF o formaldehído de la espuma de poliuretano.

La composición inventiva comprende una amina líquida en equilibrio con una fase gaseosa en la que la presión parcial del oxígeno en la fase gaseosa es inferior a aproximadamente 160 mmHg (0,21 atm) y preferentemente inferior a aproximadamente 110 mmHg (0,14 atm) y más preferentemente inferior a aproximadamente 30 mmHg (0,04 atm). Si la fase de amina líquida también contiene un compuesto que tiene al menos un grupo $-NH_2$ de una amina primaria o hidracina, entonces puede ocurrir la prevención o minimización adicional de DMF cuando la amina terciaria está en equilibrio con el gas inerte.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método de preparación de un poliuretano que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un polioli en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición inventiva.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una espuma de poliuretano hecha usando el método inventivo y la composición inventiva.

Los aspectos de la presente invención se pueden usar solos o en combinación entre sí.

BREVE DESCRIPCION DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

Fig. 1 – La Figura 1 es un esquema de un sistema que se puede usar en un aspecto del método inventivo para producir la composición de amina inventiva.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método y composición obtenida poniendo en contacto al menos una amina terciaria con al menos un gas inerte. El catalizador de amina terciaria puede estar en equilibrio con el gas inerte. Por

"equilibrio" se indica que después de poner en contacto (por ejemplo, lavar o burbujear) un gas inerte con al menos una amina terciaria, la presión parcial del oxígeno en la amina es inferior a en condiciones ambiente y se potencia la presión parcial de un gas inerte.

Un aspecto de la invención se refiere a un proceso de tratamiento o producción de un catalizador de amina terciaria que se puede envasar y almacenar en equilibrio con una fase gaseosa compuesta de un gas inerte tal como un gas noble o nitrógeno. La fase gaseosa en equilibrio con la amina se enriquece con el gas inerte con una presión parcial superior a aproximadamente 600 mmHg (0,79 atm) y se reduce o agota en oxígeno con una presión parcial inferior a aproximadamente 160 mmHg (0,21 atm). En algunos casos, la presión parcial del gas inerte en equilibrio con la amina es superior a aproximadamente 650 mmHg (>0,85 atm) y más preferencialmente superior a aproximadamente 700 mmHg (>0,92 atm). La presión parcial de gas se puede medir utilizando sensores o por otras técnicas conocidas en esta técnica. Por ejemplo, es práctica común medir la presión parcial del oxígeno usando un sensor electroquímico. Otros métodos para medir la concentración de oxígeno son sensor de presión parcial, sensor de circonia y medición paramagnética.

La composición de amina se puede obtener por lavado, seguido por burbujeo de la amina terciaria con el gas inerte con o sin agitación durante al menos varios minutos (por ejemplo, durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos), hasta que el espacio de cabeza (volumen gaseoso en contacto con la amina líquida terciaria) se agote de oxígeno y se deje que la composición alcance el equilibrio una vez el recipiente que contiene la amina se cierra fuertemente bajo una ligera presión positiva de gas inerte.

Con referencia ahora a la Figura 1, la Figura 1 es un esquema de un aspecto del método inventivo para obtener la composición de amina inventiva. La composición de amina se puede obtener disponiendo la amina líquida en un recipiente adecuado tal como recipiente de vidrio, balde o tambor de acero inoxidable, o cualquier otro recipiente adecuado hecho de un material compatible con las aminas terciarias. Existen varios diseños posibles para el lavado y burbujeo del gas inerte a través de la amina líquida. Por ejemplo, en el caso de un recipiente de vidrio pequeño ($\leq 1,0$ litro) se puede utilizar un tabique de caucho para separar la fase de aire atmosférico del espacio de cabeza de la amina. Se puede utilizar una jeringa conectada a una fuente de gas para dispensar el gas inerte perforando el tabique de caucho con la aguja y dejando que el gas burbujee a través del líquido. La aguja también se puede conectar convenientemente a un dispositivo de burbujeo que permite que todo el gas se disperse uniformemente a través del líquido. Una segunda aguja que llega solo a la parte superior del espacio de cabeza sirve de salida para el gas. El gas inerte puede fluir a una velocidad adecuada para permitir que el oxígeno se retire de la amina líquida así como el espacio de cabeza sin presurizar en exceso el recipiente. Por ejemplo, un caudal adecuado podría ser uno en el que el recipiente de un volumen del gas inerte pasa cada 5 a 30 minutos. Después de pasar de 5 a 10 volúmenes de gas inerte a través del sistema, se retira la aguja de salida, seguido por la aguja de entrada. Entonces se deja que la muestra de líquido alcance el equilibrio. También se puede seguir un procedimiento similar con un balde o tambor o cualquier tipo de recipiente. En el caso de un tambor, el gas inerte puede pasar a través de un tubo de burbujeo como se ha descrito anteriormente, seguido por cierre con tapa y sellado del tambor.

La composición inventiva se puede almacenar durante un largo periodo de tiempo (por ejemplo, al menos aproximadamente 6 meses) y se puede usar en la fabricación de espuma de poliuretano. La reducción adicional de DMF también se puede lograr cuando la fase líquida que contiene la amina terciaria en equilibrio con el gas inerte también contiene un compuesto que contiene al menos un grupo $-NH_2$ funcional como en el caso de aminas primarias o hidracina o derivados de hidracina.

En un aspecto de la invención, el catalizador inventivo (y cualquier formulación de espuma y espuma producida usando el catalizador inventivo) está sustancialmente libre de antioxidantes tales como antioxidantes fenólicos y amínicos. Por "sustancialmente libre" de antioxidantes se indica que el catalizador, la formulación de espuma y la espuma resultante contienen menos de aproximadamente 5 ppm y normalmente aproximadamente < 1 ppm de dichos antioxidantes. Este aspecto de la invención puede vencer los problemas asociados a prácticas convencionales que se pueden provocar mediante la adición de dichos antioxidantes (por ejemplo, emisiones de una espuma hecha con una formulación que contiene antioxidante).

En un aspecto de la invención, el catalizador inventivo (y cualquier formulación de espuma y espuma producida usando el catalizador inventivo) está sustancialmente libre de DMF, formaldehído, entre otros contaminantes no deseados. Por "sustancialmente libre" se indica que el catalizador, la formulación de espuma y la espuma resultante contienen menos de aproximadamente 10 ppm y normalmente aproximadamente $\leq 1,0$ ppm de dichos contaminantes.

Un aspecto de la invención se refiere a un método de preparación de espumas de poliuretano usando los catalizadores de amina inventivos. Se dan más adelante ejemplos de formulaciones de espuma de poliuretano basadas en TDI y MDI que se usaron para evaluar el catalizador de amina inventivo en equilibrio con el gas inerte. En el caso de espumas moldeadas flexibles, se retiraron las almohadillas del molde calentado y se dejó que se enfriaran hasta temperatura ambiente para monitorizar la estabilidad dimensional (encogimiento) o se machacaron mecánicamente para *evaluar sus propiedades físicas y mecánicas*.

Evaluaciones de mezcla a mano

Se realizaron experimentos de mezcla a mano usando el siguiente procedimiento. Se combinaron juntas las formulaciones durante aproximadamente 10 minutos usando una mezcladora mecánica equipada con una cuchilla de mezcla de alto cizallamiento de 7,6 cm, girando a 5000 rpm. Se mantuvieron las formulaciones premezcladas a 23 °C usando una estufa de incubación de baja temperatura. Se añadió Mondur TD-80 (una mezcla 80/20 de isómeros 2,4/2,6 de toluenodisocianato) o MDI modificado a la premezcla en la cantidad estequiométrica correcta para el índice indicado de cada espuma. Se combinó la mezcla junto con Premier Mill Corporation Serie 2000, Modelo 89, y se dispersó durante aproximadamente cinco segundos. Se transfirió la mezcla espumante a un cubo de papel Imperial Bondware N° GDR-170 y se dejó que ascendiera libremente mientras se registraban los datos.

Evaluaciones en máquina

Se realizaron series en máquina para espuma moldeada flexible en una máquina de series de desplazamiento del cilindro y de alta presión Hi Tech Sure Shot MHR-50. Se cargaron a la máquina premezclas nuevas, que consistían en los polioles apropiados, agua, reticulante, tensioactivos y catalizadores para cada formulación. Se usó Mondur TD-80 durante todo el estudio. Todas las temperaturas químicas se mantuvieron a 23 °C mediante las unidades de control interno de la temperatura de la máquina. Se hicieron vertidos de espuma en un molde de aluminio calentado isotérmicamente controlado mantenido a 63 °C. El molde fue una herramienta de propiedad física típica diseñado 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 esquina a 10,0 cm de cada borde y el centro geométrico de la tapa. Se pulverizó el molde con un agente de desmoldeo basado en disolvente, antes de cada vertido y se dejó secar durante un minuto antes del vertido. Se vertió formando charco la premezcla de espuma en el centro del molde con una carga química húmeda capaz de llenar completamente el molde y obtener las densidades de núcleo deseadas informadas. Se establecieron los requisitos de llenado mínimos para cada formulación evaluada. Se desmoldeó el artículo de espuma 240 segundos (4 minutos) después del vertido inicial (detallado en el siguiente párrafo). Tras el desmoldeo, se dispuso la espuma a través de una trituradora mecánica o se probó para mediciones de fuerza con respecto a trituración (FTC) o se dejó enfriar para determinar la estabilidad dimensional (detallado más adelante). Se trituraron mecánicamente las propiedades físicas de la espuma de cada conjunto de catalizador 1 minuto después del desmoldeo usando un triturador de rodillo Black Brothers hasta un espacio de 2,54 cm. La trituración se realizó tres veces sobre cada parte, girando la espuma 90 grados después de cada pasada a través de los rodillos. Se dejó que se acondicionaran todas las piezas producidas para pruebas físicas durante al menos siete días en una sala de temperatura y humedad constante (23 °C, 50 % de humedad relativa).

Se realizaron mediciones de FTC 45 segundos después del desmoldeo. Se retiró la almohadilla del molde, se pesó y se dispuso en el aparato de FTC. El dispositivo de detección de fuerza está equipado con un transductor de presión de 2,2 kg de capacidad montado entre la cruceta de placa circular de 323 cm² y el eje de accionamiento. La fuerza real se muestra en una pantalla digital. Este dispositivo imita ASTM D-3574, Indentation Force Deflection Test, y proporciona un valor numérico de la dureza o blandura inicial de la espuma recién desmoldeada. Se comprimió la almohadilla hasta 50 por ciento de su espesor original a una velocidad de cruceta de 275 mm por minuto con la fuerza necesaria para lograr el mayor ciclo de compresión registrado en Newton. Se completaron diez ciclos de compresión. Un ciclo necesita aproximadamente 30 segundos para completarse.

Preparación de espumas

Se pueden preparar espumas de cualquiera de los diversos tipos conocidos en la técnica usando los métodos de la presente invención, usando formulaciones de poliuretano típicas. Por ejemplo, las espumas de poliuretano flexibles con excelentes propiedades físicas descritas en el presente documento normalmente comprenderán los componentes mostrados a continuación en la Tabla 1, en las cantidades indicadas. Los componentes mostrados en la Tabla 1 se tratarán con detalle a continuación.

Tabla 1 Componentes de poliuretano

Componente	Pphp
Poliol	20-100
Poliol de polímero	0-80
Poliol de aceite natural	Varió
Tensioactivo de silicona	0,5-10
Agente de expansión	2-4,5
Reticulante	0,5-2,0

Componente	Pphp
Catalizador	0,25-10
Índice de isocianato	70-115

No está limitada la cantidad de poliisocianato usado en las formulaciones de poliuretano según la invención, pero normalmente estará dentro de los intervalos conocidos para los expertos en la técnica. Un intervalo a modo de ejemplo se da en la Tabla 1, indicado 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 entre el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100. El índice de NCO se representa por la siguiente fórmula.

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

Las espumas flexibles normalmente usan polioles de copolímero como parte del contenido de polioli global en la composición de espuma, junto con polioles base de aproximadamente 4000-5000 de peso molecular medio numérico y número de hidroxilo de aproximadamente 28-35. Los polioles base y los polioles de copolímero se describirán con detalle después en el presente documento.

Catalizadores

El catalizador de la presente invención comprende cualquier amina terciaria que se haya almacenado y mantenido en equilibrio con una fase rica en gas en un gas inerte (por ejemplo, una amina terciaria producida según el método inventivo). Los catalizadores de amina terciaria pueden contener un grupo reactivo con isocianato o no. Los grupos reactivos con isocianato comprenden amina primaria, amina secundaria, grupo hidroxilo, amida o urea. Los catalizadores de amina terciaria que contienen grupos reactivos con isocianato incluyen tanto catalizadores gelificantes como de expansión. Los catalizadores gelificantes a modo de ejemplo incluyen al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina; N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina (DABCO® T, Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA.); N,N,N'-trimetilaminopropiletanolamina (POLYCAT® 17, por Air Products and Chemicals, Inc.), N,N-dimetiletanolamina (DABCO® DMEA); N,N-dimetil-N',N'-2-hidroxi(propil)-1,3-propilendiamina; dimetilaminopropilamina (DMAPA); (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, metil-hidroxi-etil-piperazina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina (POLYCAT® 15), N,N-dimetilaminopropilurea (DABCO® NE1060, DABCO® NE1070), N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea (DABCO® NE1070, DABCO® NE1080), bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxipropil)imidazol y N-(2-hidroxietil)imidazol.

Los catalizadores de expansión a modo de ejemplo que contienen grupos reactivos con isocianato incluyen al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-N'-etanol (DABCO®-T), dimetilaminoetoxietanol y N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil) éter (DABCO® NE300).

El catalizador también puede comprender aminas terciarias que son altamente volátiles y no reactivas con isocianato. Los catalizadores gelificantes volátiles adecuados pueden incluir, por ejemplo, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en diazabicyclooctano(trietilendiamina), suministrada comercialmente como el catalizador DABCO®33-LV, tris(dimetilaminopropil)amina (Polycat® 9), dimetilaminociclohexilamina (Polycat® 8) y bis(dimetilaminopropil)-N-metilamina (Polycat® 77), N,N-dimetilciclohexilamina (Polycat-8, Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA.), N-metildiciclohexilamina (Polycat-12, Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA.). Los catalizadores de expansión volátiles adecuados incluyen, por ejemplo, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en bis-dimetilaminoetil éter, comercialmente suministrado como el catalizador DABCO® BL-11 por Air Products and Chemicals, Inc.; así como pentametildietilentriamina (POLYCAT® 5, Air Products and Chemicals, Inc.), hexametiltrietilentetramina, heptametiltetraetilenpentamina y composiciones relacionadas; poliaminas permetiladas superiores; 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol y estructuras relacionadas; poliaminas alcoxladas; composiciones de imidazol-boro; o composiciones de aminopropil-bis(amino-etil) éter. Las composiciones de catalizador también pueden incluir otros componentes, por ejemplo catalizadores de metal de transición tales como compuestos de organoestaño.

Normalmente, la carga de catalizador(es) de amina terciaria no fugitivo(s) para la preparación de espuma según la invención estará en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 pphp, más normalmente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 pphp, y lo más normalmente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 pphp. Sin embargo, se puede usar cualquier cantidad eficaz. El término "pphp" significa partes por cien partes de polioli. La cantidad de catalizador de amina volátil en la formulación de espuma puede variar desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 20 pphp.

Isocianatos orgánicos

Los compuestos de isocianato orgánico adecuados incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro del grupo que consiste en hexametildiisocianato (HDI), fenilendiisocianato (PDI), toluenodiisocianato (TDI) y 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI). En un aspecto de la invención, se usa 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 diisocianato conocidas comercialmente como "MDI en bruto". Un ejemplo se comercializa por Dow Chemical Company con el nombre PAPI, y contiene aproximadamente 60 % de 4,4'-difenilmetanodiisocianato junto con otros poliisocianatos isoméricos y superiores análogos. El índice de isocianato puede variar desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 500 dependiendo del tipo de formulación de espuma. Por ejemplo, las espumas flexibles tienen normalmente un índice de isocianato de 80 a 120 mientras que las espumas rígidas tales como las normalmente usadas en electrodomésticos, laminación y aplicación de espuma por pulverización pueden tener índices en el intervalo de 100 a 500 dependiendo de la aplicación. Los índices más altos se usan comúnmente con catalizador de trimerización para producir espumas de PIR normalmente usadas en laminados de espuma que requieren buen comportamiento al fuego.

Componente de polioli

Se producen poliuretanos mediante la reacción de isocianatos orgánicos con los grupos hidroxilo en un polioli, normalmente una mezcla de polioles. El componente de polioli de la mezcla de reacción incluye al menos un polioli principal o "base". Los polioles base adecuados para su uso en la invención incluyen, como ejemplos no limitantes, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en polioléteres. Los polioléteres incluyen polímeros de poli(óxido de alquileo) tales como polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihidroxilados, que incluyen dioles y trioles. Los ejemplos de dioles y trioles para reacción con el óxido de etileno u óxido de propileno incluyen al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, y polioles de bajo peso molecular similares. Otros ejemplos de polioles base conocidos en la técnica incluyen resinas de acetal terminadas con polihidroxi, aminas terminadas con hidroxilo y poliaminas terminadas con hidroxilo. Los ejemplos de estos materiales reactivos con isocianato adecuados y otros se pueden encontrar en la patente de EE.UU. N° 4.394.491. Los polioles adecuados también incluyen los que contiene grupos amina terciaria que pueden catalizar la reacción de gelificación y expansión de los poliuretanos, por ejemplo los descritos en los documentos de patente WO 03/016373 A1, WO 01/58976 A1; WO2004/060956 A1; WO03/016372 A1; y WO03/055930 A1. Otros polioles útiles pueden incluir polioles basados en poli(carbonato de alquileo) y polioles basados en polifosfato. La cantidad de polioléter puede variar desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100 pphp de la formulación de espuma.

En un aspecto de la invención, se puede usar un único polioléter de alto peso molecular como polioli base. Alternativamente, se puede usar una mezcla de polioléteres de alto peso molecular, por ejemplo, mezclas de materiales di- y tri-funcionales y/o materiales de diferente peso molecular o diferente composición química. Dichos materiales di- y tri-funcionales incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, politrioléteres basados en glicerol, politrioléteres basados en trimetilolpropano, y otros compuestos o mezclas similares, a condición de que estén libres de éster. En algunas realizaciones de la invención, al menos aproximadamente 50 % en peso del componente de polioli libre de éster consiste en uno o más polioléteres.

Además de los polioles base descritos anteriormente, o en lugar de ellos, materiales comúnmente denominados "polioles de copolímero" se pueden incluir en un componente de polioli para su uso según la invención. Los polioles de copolímero se pueden usar 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 polioles de copolímero pueden comprender desde 0 hasta aproximadamente 80 por ciento en peso del contenido de polioli total. Los ejemplos de polioles de copolímero incluyen, pero no se limitan a, polioles de injerto y polioles modificados con poliurea, ambos de los cuales se conocen en la técnica y están comercialmente disponibles.

Los polioles de injerto se preparan copolimerizando monómeros de vinilo, normalmente estireno y acrilonitrilo, en un polioli de partida. El polioli de partida es normalmente un triol iniciado con glicerol, y normalmente está terminado en los extremos con óxido de etileno (aproximadamente 80-85 % de grupos hidroxilo primarios). Algo del copolímero injerta algo del polioli de partida. El polioli de injerto también contiene homopolímeros de estireno y acrilonitrilo y polioli de partida sin alterar. El contenido de sólidos de estireno/acrilonitrilo del polioli de injerto normalmente varía desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 45 % en peso, pero se puede usar cualquier tipo de polioli de injerto conocido en la técnica.

Los polioles modificados con poliurea se forman mediante la reacción de una diamina y un diisocianato en presencia de un polioli de partida, conteniendo el producto dispersión de poliurea. Una variante de polioles modificados con poliurea, también adecuada para su uso, son los polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA), que se forman por la reacción *in situ* de un isocianato y una alcanolamina en un polioli.

Los poliolésteres útiles incluyen los producidos cuando un ácido dicarboxílico se hace reaccionar con un exceso de un diol, por ejemplo ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico con etilenglicol o butanodiol, o se hace reaccionar una lactona con un exceso de un diol tal como caprolactona con propilenglicol. También se usan normalmente los polioles de Mannich en formulaciones de pulverización. Los polioles de Mannich se preparan por la condensación de fenoles con aldehídos y aminas para dar polioles que contienen múltiples grupos hidroxilo (2 a 8) y centros de amina terciaria. Los poliolésteres pueden estar normalmente presentes desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 100 pphp.

Componente de poliol de aceite natural

Son altamente deseables toda o una porción de los polioles útiles en la preparación de la espuma de poliuretano a partir de recursos baratos y renovables para minimizar el agotamiento de combustibles fósiles y otros recursos no sostenibles. Los aceites naturales consisten comprenden triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados. Un poliol de aceite natural es el aceite de ricino, un triglicérido natural de ácido ricinoleico que se usa comúnmente para hacer espuma de poliuretano aún cuando tiene ciertas limitaciones tales como el bajo contenido de hidroxilo. Otros aceites naturales necesitan ser químicamente modificados para introducir un contenido de hidroxilo suficiente para hacerlos útiles en la producción de polímeros de poliuretano. Existen dos sitios químicamente reactivos que se pueden considerar cuando se intenta modificar el aceite o grasa natural en un poliol útil: 1) los sitios insaturados (dobles enlaces); 2) la funcionalidad éster. Los sitios insaturados presentes en el aceite o la grasa se pueden hidroxilar mediante epoxidación/abertura de anillo o hidroformilación/hidrogenación. Alternativamente, también se puede utilizar trans-esterificación para introducir grupos OH en aceite y grasa natural. El proceso químico para la preparación de polioles naturales usando la vía de epoxidación implica una mezcla de reacción que requiere aceite natural epoxidado, un catalizador ácido de abertura de anillos y un abridor de anillos. Los aceites naturales epoxidados incluyen aceites basados en plantas epoxidados (aceites vegetales epoxidados) y grasas animales epoxidadas. Los aceites naturales epoxidados pueden estar completamente o parcialmente epoxidados y estos aceites incluyen al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aceite de soja, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de sésamo, aceite de palma, aceite de colza, aceite de tung, aceite de semilla de algodón, aceite de alazor, aceite de cacahuete, aceite de linaza y combinaciones de los mismos. Las grasas animales incluyen pescado, sebo y manteca de cerdo. Estos aceites naturales son triglicéridos de ácidos grasos que se pueden saturar o insaturar con diversas longitudes de cadena desde C_{12} hasta C_{24} . Estos ácidos pueden ser: 1) saturados: láurico, mirístico, palmítico, estérico, araquídico y lignocérico; 2) monoinsaturados: palmitoleico, oleico, 3) poliinsaturados: linoleico, linolénico, araquidónico. El aceite natural parcialmente o completamente epoxidado se puede preparar cuando se hace reaccionar peroxiácido en condiciones de reacción adecuadas. Los ejemplos de peroxiácidos utilizados en la epoxidación de aceites se han descrito en el documento de patente WO 2006/116456 A1. Se puede usar la abertura de anillo de los aceites epoxidados con alcoholes, agua y otros compuestos que tienen uno o múltiples grupos nucleófilos. Dependiendo de las condiciones de reacción también puede ocurrir oligomerización del aceite epoxidado. La abertura de anillo da poliol de aceite natural que se puede usar para la fabricación de productos de poliuretano. En el proceso de hidroformilación/hidrogenación, el aceite se hidroformila en un reactor lleno con una mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono en presencia de un catalizador adecuado (normalmente cobalto o rodio) para formar un aldehído que se hidrogena en presencia de catalizador de cobalto o níquel para formar un poliol. Alternativamente, se puede producir poliol de aceite natural y grasas por trans-esterificación con una sustancia adecuada que contiene poli-hidroxilo usando una base de metal alcalino o metal alcalinotérreo o sal como catalizador de trans-esterificación. Se puede usar cualquier aceite natural o alternativamente cualquier aceite parcialmente hidrogenado en el proceso de transesterificación. Los ejemplos de aceites incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aceite de soja, maíz, semilla de algodón, cacahuete, ricino, girasol, canola, colza, alazor, pescado, foca, palma, tung, de oliva o cualquier combinación. También se puede usar cualquier compuesto de hidroxilo multifuncional tal como lactosa, maltosa, rafinosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, eritritol, manitol, o cualquier combinación. La cantidad de poliol de aceite natural puede variar desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 40 pphp de la formulación de espuma.

Agentes de expansión

La producción de espumas de poliuretano puede ser ayudada por la inclusión de un agente de expansión para producir huecos en la matriz de poliuretano durante la polimerización. Se puede usar cualquier agente de expansión conocido en la técnica. Los agentes de expansión adecuados incluyen compuestos con bajos puntos de ebullición que se vaporizan durante la reacción exotérmica de polimerización. Dichos agentes de expansión generalmente son inertes y, por tanto, no se descomponen o reaccionan durante la reacción de polimerización. Los ejemplos de los agentes de expansión inertes incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en dióxido de carbono, clorofluorocarburos, fluorocarburos hidrogenados, clorofluorocarburos hidrogenados, fluoroolefinas, clorofluoroolefinas, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, acetona e hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como ciclopentano, isopentano, n-pentano, y sus mezclas. Otros agentes de expansión adecuados incluyen compuestos, por ejemplo agua, que reaccionan con compuestos de isocianato para producir un gas. La cantidad de agente de expansión normalmente es desde aproximadamente 0 (expansión de agua) hasta aproximadamente 80 pphp. Puede estar presente agua (espuma de expansión haciendo reaccionar con isocianato que produce CO_2) en el intervalo desde aproximadamente 0 (si se incluye un AE) hasta aproximadamente 60 pphp (una espuma de densidad muy baja) y normalmente desde aproximadamente 1,0 pphp hasta aproximadamente 10 pphp y, en algunos casos, desde aproximadamente 2,0 pphp hasta aproximadamente 5 pphp.

Otros componentes opcionales

Se puede incluir una variedad de otros componentes o ingredientes en las formulaciones de preparación de espumas según la invención. Los ejemplos de componentes opcionales incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de celdillas, agentes de reticulación, sustancias de relleno de cadenas, pigmentos, cargas, ignifugantes, catalizadores de gelificación de uretano auxiliares, catalizadores de expansión de uretano auxiliares, catalizadores de metal de transición, y combinaciones de cualquiera de estos. Los estabilizadores de celdillas se pueden usar en una cantidad desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20 pphp y normalmente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 pphp y, en algunos casos, desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5,0 pphp. Los ignifugantes se pueden usar en una cantidad desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 20 pphp y desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 10 pphp y desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 5 pphp.

Los estabilizadores de celdillas pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos de silicona o tensioactivos aniónicos. Los ejemplos de tensioactivos de silicona adecuados incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro del grupo que consiste en polialquilsiloxanos, dimetilpolisiloxanos modificados con polioxialquilenpoliol, dimetilpolisiloxanos modificados con alquilenglicol, o cualquier combinación de los mismos. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de ácidos sulfúricos, sales de ésteres de ácidos fosfóricos, sales de ácidos sulfónicos, y combinaciones de cualquiera de estos.

Los agentes de reticulación incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en compuestos de bajo peso molecular que contienen al menos dos restos seleccionados de grupos hidroxilo, grupos amino primario, grupos amino secundario, y otros grupos que contienen hidrógeno activo que son reactivos con un grupo isocianato. Los agentes de reticulación incluyen, por ejemplo, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcoholes polihidroxilados (especialmente alcoholes trihidroxilados, tales como glicerol y trimetilolpropano), poliaminas, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de poliamina incluyen dietiltoluenodiamina, clorodiaminobenceno, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, tripropanolamina, 1,6-hexanodiamina, y combinaciones de los mismos. Los agentes de reticulación de diamina típicos comprenden doce átomos de carbono o menos, más comúnmente siete o menos. La cantidad de agente de reticulación normalmente varía desde aproximadamente 0,1 pphp hasta aproximadamente 20 pphp.

Los ejemplos de sustancias de relleno de cadenas incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen grupo funcional hidroxilo o amino, tales como glicoles, aminas, dioles y agua. Los ejemplos no limitantes específicos de sustancias de relleno de cadenas incluyen al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, hidroquinona etoxilada, 1,4-ciclohexanodiol, N-metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, 4-aminociclohexanol, 1,2-diaminoetano, 2,4-toluenodiamina, o cualquier mezcla de los mismos.

Se pueden usar pigmentos para codificar por color las espumas de poliuretano durante la fabricación, por ejemplo para identificar la calidad de producto o para ocultar el amarilleamiento. Los pigmentos pueden incluir cualquier pigmento orgánico o inorgánico adecuado conocido en la técnica de los poliuretanos. Por ejemplo, pigmentos o colorantes orgánicos incluyen, pero no se limitan a, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbón. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, dióxido de titanio, óxidos de hierro, u óxido de cromo. La cantidad de cualquier pigmento varía normalmente desde aproximadamente 0 pphp hasta aproximadamente 15 pphp.

Se pueden usar cargas para aumentar la densidad y las propiedades de soporte de carga de las espumas de poliuretano. Las cargas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, sulfato de bario o carbonato cálcico. La cantidad de cualquier carga normalmente varía desde aproximadamente 0 pphp hasta aproximadamente 30 pphp.

Se pueden usar ignifugantes para reducir la inflamabilidad de las espumas de poliuretano. Por ejemplo, ignifugantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, ésteres de fosfato clorados, parafinas cloradas o polvos de melamina.

Ciertos aspectos de la invención se demuestran por los siguientes ejemplos que se proporcionan solo para ilustrar ciertos aspectos de la invención y no deben limitar el alcance de las reivindicaciones adjuntas a la misma.

EJEMPLO 1

Cambios en la composición de aminas terciarias con el tiempo cuando la amina terciaria se almacena en equilibrio con un volumen de espacio de cabeza compuesto de aire atmosférico

Se seleccionó el modelo N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil) éter terciario (amina-1) para este estudio debido a que este compuesto se usa ampliamente como catalizador de expansión en muchas aplicaciones comerciales. El catalizador es un catalizador de expansión de poliuretano comúnmente usado en aplicaciones moldeadas flexibles y de bloques flexibles donde es de gran importancia la emanación química. Sin embargo, el catalizador también se emplea en muchos otros usos tales como aplicación rígida, semirrígida, pulverización y

cualquier otra aplicación donde se pueda usar agua para expandir el polímero de poliuretano. En este ejemplo, se dispusieron 19 mL de la amina-1 en un vial de 25 mL y se acondicionó la fase líquida de amina a 55 °C, estando los 6 mL restantes del vial ocupados por aire atmosférico en equilibrio con la fase de amina líquida. Se abrió el vial después de 15 días para tomar una muestra para análisis (muestra N° 1). Se cerró el vial y se reacondicionó a 55 °C durante 15 días adicionales, después de lo cual se tomó una segunda muestra para análisis (muestra N° 2). Los resultados muestran que se observan grandes aumentos en la concentración de formaldehído y DMF cuando la amina líquida está en equilibrio con el aire.

Tabla 1: Concentraciones de formaldehído y DMF

Temperatura (°C) / Muestra N°	Gas en equilibrio	Tiempo (días)	DMF (ppm)	Formaldehído (ppm)
55 / N° 1	Aire	15	14	238
55 / N° 2	Aire	30	30	340

EJEMPLO 2

Cambios en la composición de aminas terciarias con el tiempo cuando la amina terciaria se almacena en equilibrio con un volumen del espacio de cabeza compuesto de una atmósfera enriquecida en nitrógeno

Se dispuso la amina-1 (19 mL) en un vial de 25 mL y se lavó el líquido con nitrógeno durante 15 minutos hasta que se agotó de oxígeno el espacio de cabeza de 6 mL (volumen gaseoso en contacto con la amina líquida terciaria). Se dejó que la composición alcanzara el equilibrio una vez se cerró fuertemente el vial que contenía la amina bajo una ligera presión positiva de nitrógeno. Se abrió el vial después de 15 días para tomar una muestra para análisis (muestra N° 3). Se cerró el vial y se reacondicionó a 55 °C durante 15 días adicionales, después de lo cual se tomó una segunda muestra para análisis (muestra N° 4). El resultado muestra que todavía se observa cierto aumento en la concentración de formaldehído y DMF, pero la concentración final de DMF y formaldehído es significativamente más baja que en el Ejemplo 1 donde se permitió que la muestra alcanzara el equilibrio bajo el aire. Así, los Ejemplos 1 y 2 ilustran que el oxígeno desempeña una función en aumentar la concentración de DMF y formaldehído debido a que cuando la muestra se dispone bajo una atmósfera rica en nitrógeno, entonces la concentración final de DMF y formaldehído es sustancialmente más pequeña.

Tabla 2: Concentraciones de formaldehído y DMF

Temperatura (°C) / Muestra N°	Gas en equilibrio	Tiempo (días)	DMF (ppm)	Formaldehído (ppm)
55 / N° 3	Nitrógeno	15	7	75
55 / N° 4	Nitrógeno	30	16	122

EJEMPLO 3

Cambios en la composición de aminas terciarias con el tiempo cuando la amina terciaria se almacena en equilibrio con un volumen del espacio de cabeza diferente compuesto de aire atmosférico

Se dispuso la amina-1 en un vial y se varió el volumen del espacio de cabeza que tenía aire atmosférico en equilibrio con la fase de amina para observar el efecto que hubiera tenido una mayor cantidad de oxígeno en el espacio de cabeza sobre la concentración de DMF y formaldehído cuando la muestra se acondiciona a 55 °C durante un largo periodo de tiempo. Los resultados mostrados en la Tabla 3 ilustran que una muestra en equilibrio con más aire durante 20 días tuvo más DMF y formaldehído que una muestra acondicionada durante 39 días con menos aire (<6 mL de aire). Este ejemplo ilustra que la cantidad de oxígeno presente en el espacio de cabeza desempeña una función en la concentración final de DMF y formaldehído en la fase líquida. Un espacio de cabeza compuesto principalmente de nitrógeno o un gas inerte da como resultado poco o ningún cambio apreciable en la concentración de DMF y formaldehído.

Tabla 3: Concentraciones de formaldehído y DMF

Temperatura (°C)	Gas en equilibrio	Tiempo (días)	Volumen del espacio de cabeza (mL)	DMF (ppm)	Formaldehído (ppm)
55	Aire	0	--	10	60
55	Aire	20	~ 6 mL	78	708
55	Aire	39	< 6 mL	44	554

EJEMPLO 4

5 *Este ejemplo muestra que la amina-1 no tiene cambios significativos en la composición cuando se añade antioxidante (ácido bencenopropanoico, ésteres 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-alquílicos C7-C9 ramificados) a la fase líquida de amina*

10 Se dispuso la amina-1 (19 mL) en un vial de 25 mL y se lavó primero el volumen del espacio de cabeza y luego se burbujeó con o bien nitrógeno o aire dependiendo de la muestra para crear y mantener una fase gaseosa en equilibrio con la fase líquida de amina. Se prepararon disoluciones que contenían antioxidante por el método de dilución y se prepararon muestras de 6 viales durante 6 meses de envejecimiento de cada muestra en la misma condición. Todas las muestras se acondicionaron a 55 °C y se sacó un vial después de aproximadamente un mes para analizar para DMF y HCHO. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y 5. Sorprendentemente, se encontró que cuando la disolución se mantenía en equilibrio, la concentración total de formaldehído no mostraba un cambio apreciable en la concentración con el tiempo si existía antioxidante o ninguno incluso cuando la muestra se dispuso inicialmente en equilibrio con aire. La muestra dispuesta inicialmente en equilibrio con aire mostró mayor concentración de formaldehído que la muestra en equilibrio con nitrógeno. Sin embargo, durante un largo periodo de tiempo, la presencia o ausencia de antioxidante no tuvo un efecto estadísticamente significativo en la reducción de la concentración de formaldehído. Sin desear quedar ligado a teoría o explicación alguna, se cree que eventualmente tiene lugar oxidación o la formación de una especie de oxígeno de la amina es demasiado rápida para que un antioxidante compita, puesto que su concentración debería ser pequeña. Así, una forma eficaz para prevenir la formación de formaldehído es lavando y luego burbujeando nitrógeno durante un periodo de tiempo suficiente para retirar todas las formas de O₂ del sistema. Lo más sorprendentemente fue el hallazgo de que la concentración de DMF disminuye en realidad con el tiempo incluso cuando la muestra se acondicionó inicialmente con aire y que la presencia de antioxidante no tuvo efecto sobre esta reducción. Se observa un caso similar (Tabla 6) con otros antioxidantes tales como octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato y vitamina E.

Tabla 4: Concentraciones de DMF

DMF								
Antioxidante	ppm	Ácido bencenopropanoico, ésteres 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-alquílicos C7-C9 ramificados						
Temperatura	°C	55						
Tiempo	Día	0	16	44	72	100	135	170
N ₂	5.000	3,5	2,0	1,7	1,2	1,0	1,0	####
	1.000		1,9	1,8	1,0	1,0	1,0	####
	500		1,5	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0
	0		3,8	1,6	1,0	1,0	1,0	1,0
Aire	1.000	3,5	2,5	1,2	1,0	1,0	1,2	1,0
	0		6,6	1,8	1,1	1,0	1,2	1,0

Tabla 5: Concentraciones de formaldehído

HCHO								
Antioxidante	ppm	Ácido bencenopropanoico, ésteres 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-alquílicos C7-C9 ramificados						
Temperatura	°C	55						
Tiempo	Día	0	16	44	72	100	135	170
N ₂	5.000	62	57	69	71	74	80	84
	1.000		59	73	75	78	80	85
	500		61	80	72	72	77	78
	0		57	72	72	76	73	75
Aire	1.000	62	107	119	118	99	114	113
	0		97	112	104	107	108	100

Tabla 6: Concentraciones de DMF cuando se usa octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato y vitamina E

DMF															
Antioxidante	ppm	octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato							Vitamina E						
Temperatura	°C	55							TA (~25)						
Tiempo	Día	0	16	44	72	100	135	170	0	16	44	72	100	135	170
N ₂	5.000	3,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,5	1,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	1.000		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	500		1,8	1,0	1,5	2,7	1,0	1,0		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
N ₂	0	3,5	3,8	1,6	1,0	1,0	1,0	1,0	3,5	3,8	1,6	1,0	1,0	1,0	1,0

5 EJEMPLO 5

El gas argón en equilibrio con amina terciaria es más eficiente en prevenir los cambios de composición que el nitrógeno

Se utiliza argón en una manera similar al nitrógeno y se lavan muestras de amina-1 y se burbujan con gas argón hasta que se obtiene el equilibrio entre la fase gaseosa y la fase de amina líquida. En un vial de 25 mL, se disponen 19 mL de amina-1 en un vial de 25 mL y se acondiciona la fase de amina líquida a 55 °C, estando los 6 mL restantes del vial ocupados por gas argón en equilibrio con la fase de amina líquida. Se abre el vial después de 15 días para tomar una muestra para análisis (muestra N° 1). Se cierra el vial y se reacondiciona a 55 °C durante 15 días adicionales, después de lo cual se toma una segunda muestra para análisis (muestra N° 2). El resultado neto es que se observa cantidad más pequeña de formaldehído y DMF cuando la muestra de líquido está en equilibrio con argón relativo. Así, el argón es más eficaz que el nitrógeno en prevenir la formación de formaldehído y DMF.

EJEMPLO 6

Gas argón gas en equilibrio con amina terciaria y en presencia de una molécula que contiene -NH₂ para minimizar la formación de DMF y formaldehído

Se lavan aminas terciarias y se burbujan con gas argón hasta que se obtiene el equilibrio entre la fase gaseosa y la fase de amina líquida. La amina terciaria en este caso contiene una sustancia que contiene al menos una funcionalidad -NH₂ tal como una amina primaria, hidracina o un derivado de hidracina. En un vial de 25 mL, se disponen 19 mL de amina-1 en un vial de 25 mL y se acondiciona la fase de amina líquida a 55 °C, estando los 6 mL restantes del vial ocupados por gas argón en equilibrio con la fase de amina líquida. Se abre el vial después de 15

días para tomar una muestra para análisis (muestra N° 1). Se cierra el vial y se reacondiciona a 55 °C durante 15 días adicionales, después de lo cual se toma una segunda muestra para análisis (muestra N° 2). El resultado neto es que se observa reducción adicional en formaldehído y DMF cuando la amina terciaria en equilibrio con argón contiene una sustancia que contiene -NH₂.

5 EJEMPLO 7

Cambios en la composición de aminas terciarias con el tiempo cuando la amina terciaria se almacena en equilibrio con un volumen del espacio de cabeza compuesto de argón

En este ejemplo, se dispusieron 19 mL de amina-1 en cuatro viales de 25 mL diferentes y se acondicionó la fase de amina líquida a temperatura ambiente (25 °C), estando los 6 mL restantes del vial ocupados por o bien aire atmosférico (muestras 1 y 2) o argón (muestras 3 y 4) en equilibrio con la fase de amina líquida. Se abrió el vial después de 30 días para realizar el análisis para contenido de DMF. El contenido inicial de DMF en la muestra fue 7 ppm. Los resultados mostrados en la Tabla 7 ilustran que el aumento en la concentración de DMF fue significativamente reducido cuando la amina se acondicionó con gas argón.

Tabla 7: Concentraciones de DMF

Temperatura (°C) / Muestra N°	Gas en equilibrio	Tiempo (días)	DMF (ppm)
25 / Inicial	Aire	0	7
25 / N° 1	Aire	30	27
25 / N° 2	Aire	30	22
25 / N° 3	Argón	30	9
25 / N° 4	Argón	30	10

EJEMPLO 8

Este ejemplo muestra que se puede usar amina-1 como catalizador de expansión para preparar espuma de poliuretano con una amplia variedad de catalizador de gelificación de espuma de poliuretano

Se prepararon almohadillas de espuma añadiendo un catalizador de amina terciaria a aproximadamente 302 g de una premezcla (preparada como en la Tabla 8) a un vaso de papel de 32 oz (951 mL). Se mezcló la formulación durante aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 6.000 RPM usando un agitador superior provisto de una pala de agitación de 2 pulgadas (5,1 cm) de diámetro.

Entonces se añadió toluenodisocianato, y la formulación se mezcló bien durante aproximadamente otros 6 segundos a aproximadamente 6.000 RPM usando el mismo agitador, después de lo cual se vertió en un molde precalentado a 70 °C y se desmoldeó después de 4 minutos. Se sacaron las almohadillas de espuma del molde, se trituraron a mano, se pesaron y se trituraron a máquina a 75 % de espesor de almohadilla. Se almacenaron las almohadillas de espuma en condiciones de temperatura y humedad constante durante 48 horas antes de ser cortadas y ensayadas.

Tabla 8: COMPONENTES DE PREMEZCLA

Componente	N° 1 PPHP
SPECFLEX® NC 630 ¹	50
SPECFLEX® NC 700 ²	50
Agua	3,0
DABCO® DC6070 ³	0,60
Catalizador	Varió
Dietanolamina (reticulante)	0,70
Toluenodisocianato	Para proporcionar índice de NCO = 100

¹ Poliéter terminado de alta funcionalidad de alto peso molecular, funcionalidad, y contenido de hidroxilo primario con un peso molecular de poliál base de aproximadamente 5500, disponible de Dow Chemical Company, Midland, MI

² Poliéter injertado que contiene estireno y acrilonitrilo copolimerizados, peso molecular del poliál base aproximadamente 4800, disponible de Dow Chemical Company, Midland, MI

³ El tensioactivo de silicona está disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

⁴ El catalizador de amina está disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

Entonces se añadió toluenodisocianato, y se mezcló bien la formulación durante aproximadamente otros 6 segundos a aproximadamente 6.000 RPM usando el mismo agitador, después de lo cual vertió en un molde precalentado a 70 °C y se desmoldeó después de 4 minutos. Se sacaron las almohadillas de espuma del molde, se trituraron a mano, se pesaron y se trituraron a máquina a 75 % de espesor de almohadilla. Se evaluó la estabilidad dimensional (encogimiento de espuma) dejando que las almohadillas de espuma se enfriaran y observando si tuvo o no lugar el encogimiento. Se almacenaron almohadillas de espuma en condiciones de temperatura y humedad constante durante 48 horas antes de ser cortadas y ensayadas.

La Tabla 9 muestra las propiedades físicas de las almohadillas de espuma de poliuretano moldeadas flexibles para catalizadores de gelificación con diferentes estructuras moleculares y funcionalidades reactivas con isocianato. Se prepararon almohadillas moldeadas flexibles usando un único catalizador de amina de gelificación para mostrar la influencia de cada estructura individual sobre las propiedades físicas. El catalizador de expansión en cada caso fue amina-1 (N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil) éter).

Tabla 9: PROPIEDADES FÍSICAS A DATOS AMBIENTE

Catalizador	Desgarro, N (lbf)	Tracción, kPa (psi)	Alargamiento (%)	Caudal de aire, m ³ /h (SCFM)	50 % de pérdida de altura de CH	Densidad, kg/m ³ (lb/cu.ft)
Trietilenodiamina (1)	7,25 (1,63)	119,97 (17,4)	99,3	3,92 (2,31)	8,21	30,27 (1,89)
Bis(dimetilaminopropil)amina (2)	5,65 (1,27)	98,60 (14,3)	82,1	3,30 (1,94)	11,86	31,24 (1,95)
Dimetilaminoetoxietanol (3)	6,23 (1,40)	105,49 (15,3)	151,7	2,96 (1,74)	6,18	29,95 (1,87)
Dimetilaminopropilureas (mezcla de mono y bis) (4)	5,60 (1,26)	103,42 (15,0)	158,9	3,60 (2,12)	4,96	29,47 (1,84)
N,N-bis(dimetilaminopropil)-N-(2- hidroxipropil)amina (5)	6,85 (1,54)	108,25 (15,7)	155,8	3,02 (1,78)	4,83	29,79 (1,86)
N-dimetilaminopropil-N-(2-hidroxietil)- N-metilamina (6)	6,09 (1,37)	112,38 (16,3)	94,4	3,58 (2,11)	40,9	28,99 (1,81)
N-dimetilaminoetil-N-(2-hidroxietil)-N- metilamina (7)	6,89 (1,55)	117,21 (17,0)	105,8	3,43 (2,02)	43,7	28,83 (1,80)

Mientras que la invención se ha descrito con referencia a ciertos aspectos o realizaciones, los expertos en la técnica entenderán que se pueden hacer diversos cambios y se pueden sustituir equivalentes por elementos de los mismos sin apartarse del alcance de la invención. Además, se pueden hacer muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma, que incluye el uso de estos aspectos solos o en combinación entre sí. Por tanto, se pretende que la invención no se limite a la realización particular desvelada, por ejemplo, como el mejor modo contemplado para llevar a cabo la presente invención, sino que la invención incluya todos los aspectos o realizaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una amina líquida terciaria en equilibrio con una fase gaseosa obtenida poniendo en contacto la al menos una amina líquida terciaria con al menos un gas inerte, en donde la amina y el al menos un gas inerte están en equilibrio, y en donde la presión parcial del oxígeno en la amina es inferior a en condiciones ambiente, y
5 en donde la presión parcial del al menos un gas inerte en la fase gaseosa es superior a 600 mmHg (0,79 atm) y la presión parcial del oxígeno en la fase gaseosa es inferior a 160 mm Hg (0,21 atm), y en donde la presión parcial se mide como se indica en la descripción.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el gas inerte comprende al menos uno de nitrógeno y argón.
- 10 3. La composición de la reivindicación 2, en donde el gas inerte comprende argón.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde la presión parcial del gas inerte es superior a 700 mmHg (>0,92 atm).
5. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición está sustancialmente libre de antioxidantes, en donde sustancialmente libre significa menos de 5 ppm de antioxidante.
- 15 6. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición está sustancialmente libre de DMF y formaldehído, en donde sustancialmente libre significa menos de 10 ppm de DMF o formaldehído.
7. Un método de preparación de un poliuretano que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un poliol en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de la reivindicación 1.
8. El método de la reivindicación 7, en donde el poner en contacto el al menos un poliisocianato y el poliol ocurre en presencia de al menos un agente de expansión en condiciones suficientes para producir una espuma de poliuretano.
- 20 9. Un artículo de fabricación que comprende la espuma de poliuretano preparada por el método de la reivindicación 8.

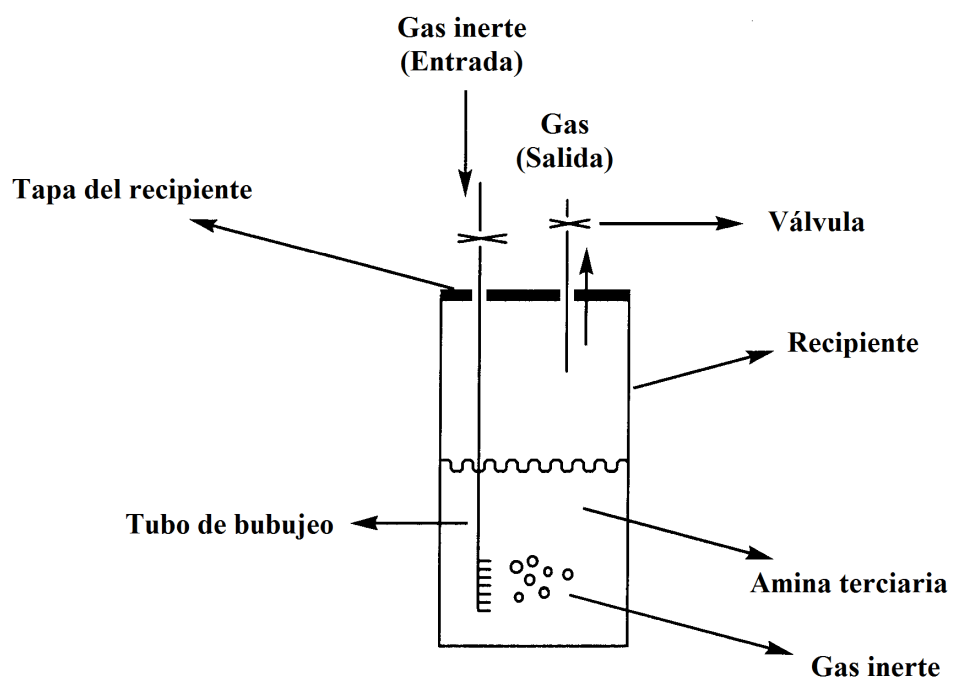


Figura 1: Representación esquemática del equipo