

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 619**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/20** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2015 PCT/EP2015/066827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16020199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2015 E 15739623 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.02.2025 EP 3177659**

54 Título: **Compuestos que contienen nitrógeno, adecuados para el uso en la producción de poliuretanos**

30 Prioridad:

**05.08.2014 DE 102014215382**

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

**03.06.2025**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**GÜNTHER, THOMAS;  
FIEDEL, MICHAEL;  
FIEDEL, OLGA;  
GLOS, MARTIN y  
HUBEL, ROLAND**

74 Agente/Representante:

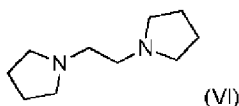
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 845 619 T5

## DESCRIPCIÓN

Compuestos que contienen nitrógeno, adecuados para el uso en la producción de poliuretanos

- 5 La presente invención pertenece al campo de los compuestos que contienen nitrógeno, en particular de las aminas, y de los productos de poliadición de poliisocianato, en particular de los poliuretanos. Se refiere en particular al uso de compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI),



- 10 compuestos cuaternizados y/o protonados de manera correspondiente, para la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, a composiciones que contienen estos compuestos, así como a sistemas de poliuretano, que se obtuvieron usando los compuestos.

- 15 Se conoce el uso de aminas terciarias en la producción de poliuretanos. A este respecto se utilizan un gran número de aminas estructuralmente diferentes como catalizadores.

- 20 Por poliuretanos se entienden en este caso todos los productos de reacción partiendo de isocianatos, en particular de poliisocianatos, y de manera correspondiente moléculas reactivas con isocianato. Esto comprende, entre otros, también poliisocianuratos, poliureas así como productos de reacción de isocianato o de poliisocianato que contienen alofanato, biuret, uretdiona, uretonimina o carbodiimida. Se prefiere el uso de las aminas terciarias en la producción de productos de poliadición de poliisocianato.

- 25 Sistemas de poliuretano son, por ejemplo, recubrimientos de poliuretano, adhesivos de poliuretano, selladores de poliuretano, elastómeros de poliuretano o espumas de poliuretano, también denominadas espumas de PU.

- 30 Especialmente en la producción de espumas de poliuretano, las aminas terciarias desempeñan un papel importante, dado que en este caso la denominada reacción de expansión - agua reacciona con isocianato formando dióxido de carbono como gas de expansión - y la reacción de gelificación - polioles reaccionan con isocianatos para dar uretanos, lo que conduce a un aumento de la masa molar y la gelificación correspondiente - tienen que estar coordinadas exactamente entre sí, para que pueda generarse una espuma de alta calidad.

- 35 Las espumas de poliuretano son materiales de poliuretano celulares y/o microcelulares y pueden subdividirse grosso modo en espumas duras de poliuretano de células cerradas o de células parcialmente cerradas y espumas flexibles de poliuretano de células abiertas o de células parcialmente abiertas. Las espumas duras de poliuretano se utilizan predominantemente como materiales aislantes, por ejemplo, en sistemas de frigoríficos o en el aislamiento térmico de edificios. Las espumas flexibles de poliuretano se utilizan en un gran número de aplicaciones técnicas en la industria y en el sector privado, por ejemplo, para la insonorización, para la producción de colchones o para el acolchado de muebles. Un mercado especialmente importante para diferentes tipos de espumas de PU, tal como espumas flexibles convencionales a base de éter- o éster-poliol, espumas flexibles en frío, denominadas a continuación también espumas en frío (con frecuencia también espumas "de alta resiliencia" (HR)), y espumas duras, así como espumas cuyas propiedades se encuentran entre estas clasificaciones, lo representa la industria del automóvil. En este caso pueden usarse, por ejemplo, espumas duras como techos, espumas de éster para el revestimiento interno de las puertas así como para parasoles troquelados, espumas en frío y flexibles para sistemas de asiento y colchones.

- 50 Con vista a las espumas flexibles también puede diferenciarse entre espumas flexibles en frío y espumas flexibles en caliente, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 2042534 A1, al que se hace referencia en toda su extensión en el presente documento.

- 55 Sigue existiendo la demanda de catalizadores alternativos adicionales, preferiblemente de catalizadores que contienen nitrógeno, en particular de aminas alternativas, que sean adecuados para la producción de poliuretanos y espumas de poliuretano, preferiblemente adecuados para la producción de sistemas de poliuretano resistentes al envejecimiento, inodoros, con bajas emisiones de amina u otras, tales como, por ejemplo, formaldehído y/o dimetilformamida (DMF).

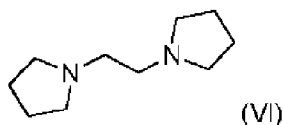
- 60 El documento WO 2015/200408 A1 describe catalizadores a base de pirrolidina para el uso en una formulación de poliuretano. El documento EP 0 495 249 A1 da a conocer el uso de N-(3-aminopropil)-pirrolidina o N-(3-(metilamino)-propil)-pirrolidina como catalizadores en la producción de poliuretanos. El documento EP 0 054 219 A1 da a conocer un catalizador, que contiene un grupo morfolina y uno pirrolidina, así como composiciones, que contienen un poliéter trifuncional y un catalizador de este tipo. Igualmente, en el documento EP 0 054 219 A1 se mencionan espumas. En el documento CN 102 503 909 A se describen catalizadores para la producción de espuma de PU, que presentan

dos grupos pirrolidina, que están unidos entre sí a través de un grupo alquileo. WONG WING-LEUNG ET AL, "A green catalysis of CO<sub>2</sub> fixation to aliphatic cyclic carbonates by a new ionic liquid system", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, (20131228), vol. 472, doi:10.1016/J.APCATA.2013.12.027, ISSN 0926-860X, páginas 160 - 166, XP028667441, así como WONG WING-LEUNG ET AL, "Controlling the selectivity of the manganese/bicarbonate/hydrogen peroxide catalytic system by a biphasic pyrrolidinium ionic liquid/n-heptane medium", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, (20130104), vol. 453, doi:10.1016/J.APCATA.2012.12.026, ISSN 0926-860X, páginas 244 - 249, XP028976047 así como el documento WO 2013/019462 A1 dan a conocer compuestos a base de pirrolidina en el campo técnico general de la catálisis, pero sin una referencia a la catálisis de reacciones de poliuretano.

Por tanto, el objetivo concreto de la presente invención era la provisión de un catalizador alternativo para la producción de productos de reacción de poliisocianato, preferiblemente poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, que sean preferiblemente inodoras, resistentes al envejecimiento y/o estén libres de emisiones o en todo caso afectadas con bajas emisiones de amina u otras, tales como, por ejemplo, formaldehído y/o dimetilformamida (DMF).

Sorprendentemente se ha encontrado que los compuestos de fórmula (VI), los compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes alcanzan este objetivo, es decir tanto la utilización de los compuestos de fórmula (VI), como la utilización de los compuestos protonados correspondientes como la utilización de los compuestos cuaternizados correspondientes como la utilización de mezclas correspondientes alcanza en cada caso dicho objetivo.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es el uso al menos de un compuesto que contiene nitrógeno, de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente en la producción de productos de poliadición de poliisocianato, preferiblemente de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, cumpliendo este compuesto que contiene nitrógeno la fórmula (VI),



La expresión "uso al menos de un compuesto que contiene nitrógeno, de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente" comprende en el sentido de esta invención en este caso y en lo sucesivo la utilización del compuesto que contiene nitrógeno en cuestión así como la utilización de los compuestos protonados correspondientes así como la utilización de los compuestos cuaternizados correspondientes así como la utilización de mezclas correspondientes.

Los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) usados según la invención así como compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientemente, así como mezclas de los mencionados anteriormente, son adecuados como catalizadores para la producción de productos de reacción de poliisocianato, preferiblemente de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano y pueden catalizar la reacción tanto de gelificación como de expansión durante la espumación, así como ventajosamente reacciones de isocianato adicionales, tal como se describe a continuación.

Ventajosamente, la presente invención posibilita además una disminución o evitación de las emisiones condicionadas por la catálisis en la producción de sistemas de poliuretano, en particular de espumas de poliuretano.

En particular, una ventaja adicional de la invención consiste en que los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) usados según la invención, compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientemente, así como mezclas de los mencionados anteriormente, presentan ventajosamente bajos niveles de emisión, preferiblemente están libres en cuanto a las emisiones no deseadas típicas de los sistemas de poliuretano resultantes, en particular espumas de poliuretano, de manera especialmente preferible espumas flexibles de poliuretano, concretamente presentan ventajosamente bajos niveles de emisión en cuanto a emisiones de compuestos que contienen nitrógeno, denominadas a continuación también emisiones de amina, ventajosamente bajos niveles de emisión en cuanto a emisiones de dimetilformamida (DMF), así como ventajosamente bajos niveles de emisión en cuanto a emisiones de aldehído, en particular en cuanto a emisiones de formaldehído.

"Bajos niveles de emisión" en cuanto a aminas comprende en el sentido de la presente invención en particular que el sistema de poliuretano, preferiblemente la espuma de poliuretano, más preferiblemente la espuma flexible de poliuretano, de manera especialmente preferible la espuma flexible en caliente de poliuretano, preferiblemente para la producción de colchones y/o muebles acolchados, presente una emisión de amina de  $\geq 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $\leq 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , preferiblemente  $\leq 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , de manera especialmente preferible  $\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , determinada correspondientemente según el procedimiento de cámara de ensayo basándose en la norma DIN, DIN EN ISO 16000-9:2008-04, 24 horas tras la carga en la cámara de ensayo, y/o que el sistema de poliuretano, preferiblemente la espuma de poliuretano,

en particular la espuma flexible de poliuretano, de manera especialmente preferible la espuma flexible en frío de poliuretano, preferiblemente para la producción de poliuretanos para la aplicación en la industria del automóvil, en particular en habitáculos de automóviles, por ejemplo, como techo, revestimiento interno de puertas, parasoles troquelados, volantes y/o sistemas de asiento, presente una emisión de amina, denominada a continuación también emisión de VOC o valor de VOC según el VDA 278 (VOC = compuestos orgánicos volátiles), de  $\geq 0$   $\mu\text{g/g}$  y  $\leq 40$   $\mu\text{g/g}$ , preferiblemente  $\leq 10$   $\mu\text{g/g}$ , de manera especialmente preferible  $\leq 5$   $\mu\text{g/g}$ , correspondientemente al procedimiento de análisis VDA 278 en la versión de octubre de 2011, "Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe" (30 minutos a  $90^{\circ}\text{C}$ ), y/o que el sistema de poliuretano, en particular la espuma flexible de poliuretano, de manera especialmente preferible la espuma flexible en frío de poliuretano, preferiblemente para la producción de poliuretanos para la aplicación en la industria del automóvil, en particular en habitáculos de automóviles, por ejemplo, como techo, revestimiento interno de puertas, parasoles troquelados, volantes y/o sistemas de asiento, presente una emisión de amina, denominada a continuación también emisión de niebla o valor de niebla según el VDA 278 (niebla: sustancias difícilmente volátiles, que a temperatura ambiente se condensan fácilmente y contribuyen al empañamiento por niebla en el parabrisas), de  $\geq 0$   $\mu\text{g/g}$  y  $\leq 40$   $\mu\text{g/g}$ , preferiblemente  $\leq 10$   $\mu\text{g/g}$ , de manera especialmente preferible  $\leq 5$   $\mu\text{g/g}$ , correspondientemente al procedimiento de análisis VDA 278 en la versión de octubre de 2011 (60 minutos a  $120^{\circ}\text{C}$ ). VDA es la Asociación de la Industria del Automóvil ([www.vda.de](http://www.vda.de)). Según el campo de aplicación de los sistemas de poliuretano, en particular de las espumas de poliuretano, por ejemplo, en el caso de la aplicación en la industria del automóvil, según la especificación del fabricante del vehículo puede haber límites para las emisiones totales de compuestos orgánicos volátiles ( $\text{VOC}_{\text{tot}}$  y/o  $\text{niebla}_{\text{tot}}$ ), por ejemplo,  $\text{VOC}_{\text{tot}} \leq 100$   $\mu\text{g/g}$  y/o  $\text{niebla}_{\text{tot}} \leq 250$   $\mu\text{g/g}$ . Tanto más importante es que la contribución de las aminas a la emisión total ( $\text{VOC}_{\text{amina}}$  y/o  $\text{niebla}_{\text{amina}}$ ) sea lo más pequeña posible. Los métodos de determinación seleccionados en el sentido de la presente invención basados en la norma DIN, DIN EN ISO 16000-9:2008-04, y el VDA 278 se explican de manera detallada en la parte de ejemplos.

"Bajos niveles de emisión" en cuanto a emisiones de dimetilformamida (DMF) significa en el sentido de la presente invención en particular que los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención y/o sistemas de poliuretano correspondientes, preferiblemente espumas de poliuretano, en particular espumas flexibles de poliuretano, de manera especialmente preferible espumas flexibles en caliente de poliuretano, producidos usando los compuestos mencionados anteriormente, presenten una emisión de DMF de  $\geq 0$  ppm y  $\leq 5$  ppm, preferiblemente  $\leq 1$  ppm, de manera especialmente preferible  $\leq 0,1$  ppm. Por consiguiente, ventajosamente, la presente invención posibilita en particular la provisión de espumas flexibles de poliuretano, concretamente de manera muy especial espumas flexibles en caliente de poliuretano, que presentan niveles especialmente bajos de emisión en cuanto a emisiones de dimetilformamida. La "emisión de DMF" no es en el sentido de la presente invención un subconjunto de la "emisión de amina".

"Bajos niveles de emisión" en cuanto a emisiones de aldehídos, en particular de formaldehído, significa en el sentido de la presente invención en particular que el sistema de poliuretano, preferiblemente la espuma de poliuretano, en particular la espuma flexible de poliuretano, cumple los límites fijados por los fabricantes de espuma y la industria del mueble en Europa y EE. UU. en el marco del programa impuesto voluntariamente "CertiPUR" para emisiones de aldehído, en particular para emisiones de formaldehído y/o que el cambio de los catalizadores convencionales, en particular de aminas, especialmente de aminas terciarias, que contienen uno o varios grupos N-metilo o N,N-dimetilo, según el estado de la técnica por compuestos que contienen nitrógeno que deben utilizarse según la invención en la formulación de un sistema de poliuretano correspondiente conduzca a una mejora de las emisiones condicionadas por aldehído, en particular formaldehído. El límite para emisiones de formaldehído se encuentra según "CertiPUR", por ejemplo, para colchones a  $0,1$   $\text{mg/m}^3$  medido según el método ASTM D5116-97 "Small Chamber Test" en el caso de un acondicionamiento de más de 16 horas. El experto en la técnica conoce diferentes métodos analíticos para la determinación de emisiones de aldehído. A modo de ejemplo se mencionan en este caso VDA 275, VDA 277 o también VDA 278, igualmente se remite a diversos métodos de prueba en cámara. VDA es la Asociación de la Industria del Automóvil ([www.vda.de](http://www.vda.de)). "VDA 275", según la versión de julio de 1994, proporciona un procedimiento de medición para la determinación de la emisión de aldehído, en particular la de formaldehído, según el método de frascos modificado, pudiendo utilizarse como reactivo de derivatización de aldehídos, además de la acetilacetona usada habitualmente (a través de detección fotométrica), también 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNP) (detección a través de HPLC tras calibración externa) para, además de formaldehído, poder determinar mejor también acetaldehído y propionaldehído. En el marco de esta invención se hace referencia a ambos diseños de procedimiento de este VDA 275 como procedimientos preferidos para la determinación de emisiones de aldehído, en particular de formaldehído.

Por consiguiente, ventajosamente, la presente invención posibilita la provisión de sistemas de poliuretano, preferiblemente de espumas de poliuretano, en particular de espumas flexibles de poliuretano, que en cuanto a emisiones de compuestos que contienen nitrógeno, denominadas a continuación también emisiones de amina, también en el caso de diferentes requisitos presentan niveles de emisión especialmente bajos, preferiblemente están libres de tales emisiones.

Por consiguiente, ventajosamente, la presente invención posibilita la provisión de sistemas de poliuretano, preferiblemente de espumas de poliuretano, en particular de espumas flexibles de poliuretano, producidos usando los compuestos que contienen nitrógeno mencionados anteriormente, que en cuanto a emisiones de

dimetilformamida (DMF) también en el caso de diferentes requisitos presentan niveles de emisión especialmente bajos, preferiblemente están libres de tales emisiones.

5 Ventajosamente, la presente invención contribuye a proporcionar sistemas de poliuretano, preferiblemente espumas de poliuretano, en particular espumas flexibles de poliuretano, producidos usando los compuestos que contienen nitrógeno mencionados anteriormente, que en cuanto a las emisiones de aldehídos, en particular de formaldehído, también en el caso de diferentes requisitos, presentan niveles de emisión más bajos que los catalizadores que contienen nitrógeno correspondientes o los sistemas de poliuretano correspondientes, en los que en lugar los compuestos que contienen nitrógeno según la invención se utilizan catalizadores convencionales, en particular  
10 aminas terciarias, que contienen uno o varios grupos N-metilo o N,N-dimetilo, según el estado de la técnica, puesto que las aminas habituales en el comercio o sistemas de PU, que contienen aminas habituales en el comercio, pueden contener por lo demás, por ejemplo, debido a su producción industrial, formaldehído como impureza, por ejemplo, al usarse en la producción de amina formaldehído o metanol como agente de alquilación.

15 Ventajosamente, la presente invención contribuye además a proporcionar sistemas de poliuretano inodoros, preferiblemente espumas de poliuretano, en particular espumas flexibles de poliuretano. Inodoro significa en este caso que el sistema de poliuretano resultante presenta un olor de producto lo más reducido posible, en particular en el caso de usar los compuestos que contienen nitrógeno según la invención como catalizadores alternativos con respecto a catalizadores según el estado de la técnica, lo que puede comprobarse en particular mediante la comprobación olfativa por parte de un panel de personas formadas a nivel olfativo.  
20

Ventajosamente, la presente invención contribuye además a la mejora del comportamiento de envejecimiento, en particular a la resistencia al calor y/o resistencia al envejecimiento durante el acondicionamiento térmico (envejecimiento térmico), de sistemas de poliuretano, preferiblemente espumas de poliuretano, en particular de  
25 espumas flexibles de poliuretano. Tales fenómenos de envejecimiento están a menudo vinculados estrechamente con la elección del sistema de catalizadores para la producción de los sistemas de poliuretano y conducen por regla general a una fatiga del material. Con los compuestos que contienen nitrógeno según la invención pueden mejorarse ventajosamente en este caso la resistencia al calor y/o la durabilidad de los sistemas de poliuretano correspondientes con respecto a sistemas de poliuretano, que se produjeron con catalizadores convencionales según el estado de la técnica. Ventajosamente, este efecto puede observarse en particular en espumas de poliuretano, preferiblemente espumas de bloque flexibles, en particular en el sentido de un envejecimiento térmico en seco según la norma DIN, DIN EN ISO 2440/A1:2009-01, en particular a una temperatura de 70, 100, 120, 125 y/o 140°C y una duración de envejecimiento de 2, 4, 16, 22, 24, 48, 72 y/o 168 horas, preferiblemente a 2, 24 y/o 168 horas, cuando en la espumación se utilizan compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención  
30 como alternativas a catalizadores con estructura parecida según el estado de la técnica.  
35

Ventajosamente, la presente invención posibilita además la provisión de preferiblemente sistemas de poliuretano minimizados en cuanto al cambio de coloración, en particular de espumas de poliuretano, preferiblemente de poliuretanos para la aplicación en la industria del automóvil, en particular en habitáculos de automóviles, por ejemplo, como techos, revestimientos internos de puertas, parasoles troquelados, volantes y/o sistemas de asiento, conduciendo los usando sistemas de poliuretano proporcionados por catalizadores que contienen nitrógeno según la invención en particular a menores cambios de coloración de plásticos, en particular revestimientos de plástico, en habitáculos de automóviles que aquellos sistemas de poliuretano, que pueden producirse utilizando catalizadores convencionales según el estado de la técnica, en particular de aminas no según la invención. Esto puede mostrarse  
40 en particular mediante una prueba de cambio de coloración de PVC según la norma de ensayo de Volkswagen VW PV 3937, emisiones de amina según el método de indicador.  
45

Ventajosamente, la presente invención posibilita un margen de procesamiento más amplio en la producción de sistemas de poliuretano, en particular de espumas de poliuretano semiduras (espumas duras de células abiertas, por ejemplo, para la aplicación como techo en habitáculos de automóviles). Es decir, que ventajosamente es posible una ampliación de variación mayor de la concentración de utilización de los compuestos que contienen nitrógeno según la invención sin influir negativamente en las propiedades de material deseadas, por ejemplo, la apertura de células de la espuma o la distribución de densidad aparente a través del bloque de espuma, con respecto a catalizadores de amina según el estado de la técnica comparables o utilizados habitualmente para tales aplicaciones. Esto significa  
50 una enorme facilitación del trabajo para el usuario.  
55

Para la posible cuaternización de los compuestos de fórmula (VI) pueden utilizarse todos los reactivos conocidos como reactivo de cuaternización. Preferiblemente se usan como agentes de cuaternización agentes de alquilación, tales como, por ejemplo, sulfato de dimetilo, cloruro de metilo o cloruro de bencilo, preferiblemente agentes de metilación tal como en particular sulfato de dimetilo. Igualmente puede cuaternizarse con óxidos de alquileo, tal como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, preferiblemente con neutralización posterior con ácidos inorgánicos u orgánicos.  
60

Los compuestos de fórmula (VI) pueden, siempre que estén cuaternizados, estar cuaternizados de manera simple o múltiple. Preferiblemente, los compuestos de fórmula (VI) están cuaternizados solo de manera simple. En el caso de  
65

una cuaternización simple, los compuestos de fórmula (VI) están cuaternizados preferiblemente en un átomo de nitrógeno, que forma parte de un anillo, preferiblemente de un anillo de pirrolidina.

5 Los compuestos de fórmula (VI) puede convertirse mediante la reacción con ácidos orgánicos o inorgánicos en los compuestos protonados correspondientes. Estos compuestos protonados pueden, por ejemplo, ser preferibles cuando, por ejemplo, pretende conseguirse una reacción de poliuretano ralentizada o cuando la mezcla de reacción debe tener un comportamiento de fluidez mejorado en la aplicación.

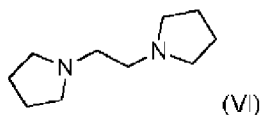
10 Como ácidos orgánicos pueden utilizarse, por ejemplo, todos los ácidos orgánicos mencionados a continuación, por ejemplo, ácidos carboxílicos con de 1 a 36 átomos de carbono (aromáticos o alifáticos, lineales o ramificados), por ejemplo, ácido fórmico, ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico, ácido salicílico y ácido neodecanoico, o también ácidos poliméricos, como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos o polimetacrílicos. Como ácidos inorgánicos pueden utilizarse, por ejemplo, ácidos a base de fósforo, ácidos a base de azufre o ácidos a base de boro.

15 Sin embargo, la utilización de compuestos de fórmula (VI), que no están cuaternizados o protonados, se prefiere especialmente en el sentido de esta invención.

20 Los objetos según la invención se describirán a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba estar limitada a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos no deben comprender solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes, que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos, que puedan obtenerse mediante la extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces su contenido, en particular con respecto a las circunstancias en cuyo contexto se citó el documento, deberá pertenecer completamente al contenido de divulgación de la presente invención. En el caso de datos en porcentaje se trata, siempre que no se indique otra cosa, de datos en tanto por ciento en peso. Si a continuación se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica otra cosa, de medias ponderadas. Si a continuación se indican parámetros, que se determinaron mediante medición, entonces las mediciones se realizaron, si no se indica otra cosa, a una temperatura de 25°C y una presión de 101.325 Pa.

30 Por poliuretano (PU) se entiende en el marco de la presente invención en particular un producto que puede obtenerse mediante la reacción de poliisocianatos y polioles o compuestos con grupos reactivos con isocianato. A este respecto, además del poliuretano también pueden formarse grupos funcionales adicionales tales como, por ejemplo, uretdionas, carbodiimidias, isocianuratos, alofanatos, biurets, ureas y/o uretoniminas. Por tanto, por PU en el sentido de la presente invención se entienden tanto poliuretano como poliisocianurato, poliureas y productos de reacción de poliisocianato que contienen uretdiona, carbodiimida, alofanato, biuret y uretonimina. Por espuma de poliuretano (espuma de PU) se entiende en el marco de la presente invención espuma, que se obtiene como producto de reacción basándose en poliisocianatos y polioles o compuestos con grupos reactivos con isocianato. A este respecto, además del poliuretano, que le da el nombre, también pueden formarse grupos funcionales adicionales tales como, por ejemplo, alofanatos, biurets, ureas, carbodiimidias, uretdionas, isocianuratos o uretoniminas. Por tanto, por espumas de PU en el sentido de la presente invención se entienden tanto espumas de poliuretano (espumas de PUR) como espumas de poliisocianurato (espumas de PIR). Espumas de poliuretano preferidas son espumas flexibles de poliuretano, espumas duras de poliuretano y espumas integrales de poliuretano. En el presente documento se prefieren especialmente espumas flexibles de poliuretano convencionales a base de éter- o éster-poliol, espumas en frío de poliuretano altamente elásticas (denominadas con frecuencia también espumas "de alta resiliencia" (HR)), espumas de poliuretano viscoelásticas, espumas de poliuretano semiduras y espumas duras de poliuretano, así como espumas cuyas propiedades se encuentran entre estas clasificaciones y se utilizan en la industria del automóvil.

50 Según la reivindicación 1 de la invención se emplea al menos un compuesto que contiene nitrógeno, que cumple la fórmula (VI).



55 Cuando en el marco de esta invención se habla de al menos de un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), entonces esto comprende la utilización de un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), así como la utilización del compuesto protonado correspondiente, así como la utilización de del compuesto cuaternizado correspondiente, así como la utilización de mezclas correspondientes del compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) mencionado anteriormente, compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes.

60 El compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) según la invención descrito anteriormente es básicamente accesible a través de procedimientos usuales para la producción de amina. Un buen resumen general para la producción y derivatización de aminas, por ejemplo, con óxido de etileno y óxido de propileno (alcoxilación), para la producción de ureas, en particular también para la síntesis de pirrolidina, se describe en el artículo "Amines,

Aliphatic" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, vol. 2, págs. 647-698 (DOI: 10.1002/14356007.a02\_001) y las citas bibliográficas contenidas en el mismo.

Componentes de síntesis preferidos, en el sentido de la presente invención, son en particular polioles, preferiblemente dioles, por ejemplo, glicoles, aminas, poliaminas, en particular diaminas, o aminoalcoholes, así como cloruros de alquilo que portan grupos amino, en particular aquellos componentes de síntesis mencionados anteriormente que ya disponen de una función pirrolidina. Polioles usados preferiblemente son, por ejemplo, monoetilenglicol (MEG), 1,2-propilenglicol (PG), 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol. Poliaminas usadas preferiblemente son, por ejemplo, diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, con en cada caso dos grupos amino primarios terminales tales como, por ejemplo, 1,4-butanodiamina o 1,6-hexanodiamina, preferiblemente etilendiamina (EDA), trimetilendiamina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina o 1-(3-aminopropil)pirrolidina, que pueden obtenerse, por ejemplo, basándose en el procedimiento descrito en el documento WO 2012072441 o tal como se describe por Krupka y Jiri *et al.* en Czechoslovak Chemical Communications, 65 (11), 1805-1819; 2000, mediante una cianoetilación y reducción a amina o como se describe en el documento SU1421738 (A1) o por Katritzky *et al.* en Journal of Organic Chemistry (1994), 59, 5206-5214. La síntesis de 1-(3-aminopropil)pirrolidina se describe además en la parte de ejemplos. Los aminoalcoholes usados preferiblemente pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de amoniaco o aminas con epóxidos (alcoxilación), preferiblemente con óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO), mediante la reacción de alcoholes o polioles, preferiblemente de dioles, en particular de glicoles, con acrilonitrilo (reacción de Michael) e hidrogenación posterior, tal como se describe, por ejemplo, en Catalysis Today, 1998, 44, 277-283, y/o mediante la aminación de alcoholes o polioles, preferiblemente de dioles, en particular de glicoles con amoniaco o aminas según procedimientos conocidos, tal como se describen, por ejemplo, por Beller *et al.* en Chem. Asian J. 2007, 2, 403 - 410, por Milstein *et al.* en Angew. Chem. 2008, 120, 8789 - 8792, por Watson y Williams en Science 2010, vol. 329, págs. 635-636 o por Börner *et al.* en ChemCatChem 2010, 2, 640 - 643. Ejemplos de estos son monoetanolamina (MEA), 3-amino-1-propanol, 1-(2-hidroxietyl)pirrolidina y 1-(3-hidroxietyl)pirrolidina. Las poliaminas, polioles y aminoalcoholes descritos exactamente en este caso están todos disponibles comercialmente. Los cloruros de alquilo que portan grupos amino pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de compuestos de bis-cloro-alquilo, por ejemplo, 1,2-dicloroetano, 1,4-diclorobutano o 1,6-diclorohexano, con un equivalente de una amina, en particular con pirrolidina (sustitución nucleófila). Las ureas y guanidinas según la invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de las aminas primarias correspondientes con urea, metilurea o hidrocloreuro de guanidina. Las triazinas pueden producirse mediante la reacción de aminas primarias con formaldehído como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0872505 o DE 2439278.

A este respecto, los grupos pirrolidina contenidos en todos los compuestos pueden incorporarse o bien al principio o bien al final, según la ruta de síntesis deseada. Para ello puede ser preferiblemente usar la propia pirrolidina, por ejemplo, en la reacción de pirrolidina con halogenuros de alquilo, en particular con cloruros de alquilo (sustitución nucleófila), tal como se describe, por ejemplo, por Aitken *et al.* en Tetrahedron, 2002, vol. 58, 29, págs. 5933-5940 o por Tijskens *et al.* en Journal of Organic Chemistry, 1995, vol. 60, 26, págs. 8371-8374, y/o mediante la reacción de pirrolidina con biscloroalquil éteres, y/o mediante la reacción de pirrolidina con epóxidos (alcoxilación) o compuestos que portan epóxido, en particular con óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO), tal como se describe, por ejemplo, por Reppe *et al.* en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1955, vol. 596, págs. 1149 o por Moffett *et al.* en Journal of Organic Chemistry, 1949, vol. 14, págs. 862-866 y en Org. Synth. Coll., 1963, vol. IV, págs. 834 y ss., y/o mediante la reacción de pirrolidina con alcoholes y/o polioles, preferiblemente dioles, en particular glicoles, por ejemplo, en una realización catalizada por metales de transición tal como se describe por Jenner *et al.* en Journal of Organometallic Chemistry, 373 (1989), 343-352. Por lo demás, la función pirrolidina también puede incorporarse mediante la reacción de 1,4-butanodiol con aminas primarias, tal como se describe, por ejemplo, a su vez por Jenner *et al.* en Journal of Organometallic Chemistry, 373 (1989), 343-352, y/o mediante la reacción de 1,4-butanodiol con amoniaco y compuestos orgánicos que portan grupos hidroxilo, preferiblemente de polioles, en particular dioles, preferiblemente de glicoles tales como monoetilenglicol (MEG) o dietilenglicol (DEG) y/o aminoalcoholes, que contienen en particular una función hidroxilo primaria, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 701825C. Para la ilustración, en la parte de ejemplos se describe exactamente la producción y la comprobación según la técnica de aplicación de compuestos de fórmula (VI) según la invención seleccionados.

Según el proceso de producción, un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), según la calidad del proceso seleccionado y el número de las etapas de purificación correspondientes puede encontrarse en calidad técnica, denominado a continuación también mezclas de productos técnicas, es decir, por ejemplo, presentar productos intermedios y/o secundarios como componentes secundarios y/o impurezas adicionales. La utilización de mezclas de productos técnicas corresponde también a una forma de realización preferida en el sentido de esta invención.

En particular el uso según la invención, utilizándose al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) como mezcla de productos técnica, que contiene en particular impurezas, productos intermedios y/o secundarios como sustancias contenidas adicionales, comprendiendo en particular pirrolidina, 1-(3-aminopropil)pirrolidina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, 1-(2-hidroxietyl)pirrolidina, 1-(3-hidroxietyl)pirrolidina, trimetilendiamina, etilendiamina (EDA), 1,4-butanodiol, monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG) y/o monoetanolamina (MEA), concretamente en una cantidad total de hasta el 95% en peso, preferiblemente  $\leq 70\%$  en peso, en particular  $\leq 30\%$  en peso, preferiblemente  $\leq 10\%$  en peso, de manera especialmente preferible  $\leq 5\%$  en peso, representa una forma de

realización preferida de la invención. Un límite inferior puede encontrarse por ejemplo, a  $\geq 0\%$  en peso o, por ejemplo, al 0,1% en peso.

5 En particular, el uso según la invención de una mezcla de productos técnica, conteniendo la mezcla de productos técnica

(a) al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), ventajosamente en una cantidad total de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,

10 (b) opcionalmente 1-(3-aminopropil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,

15 (c) opcionalmente 1-(2-aminoetil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,

(d) opcionalmente 1-(2-hidroxietil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,

20 (e) opcionalmente 1-(3-hidroxipropil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,

(f) opcionalmente trimetilendiamina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, en particular del 20-95% en peso, preferiblemente del 30-70% en peso,

25 (g) opcionalmente etilendiamina (EDA), ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,

(h) opcionalmente 1,4-butanodiol, ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,

30 (i) opcionalmente monoetilenglicol (MEG), ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,

35 (j) opcionalmente dietilenglicol (DEG) ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso, y/o

(k) opcionalmente monoetanolamina (MEA) ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,

40 corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

En el sentido de la forma de realización preferida mencionada anteriormente son mezclas de productos técnicas especialmente preferidas en el marco de la presente invención aquellas composiciones, en las que se usa al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente en combinación con b), con c), con d), con e), con f), con g), con h), con i), con j), con k), con b) y h), con c) y h), con d) y h), con e) y h), con b) y i), con c) y i), con d) y i), con e) y i), con b) y j), con c) y j), con d) y j), con e) y j), con b) y d), con b), d) y h), con b), d) y i) o con b), d) y j).

50 Preferiblemente se usan los compuestos de fórmula (VI) descritos anteriormente y/o compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes en la producción según la invención de sistemas de poliuretano, preferiblemente para la producción de recubrimientos de poliuretano, adhesivos de poliuretano, sellantes de poliuretano, elastómeros de poliuretano o en particular para la producción de espumas de poliuretano como catalizadores. A este respecto, los compuestos de fórmula (VI) y/o los compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes pueden usarse de manera complementaria a catalizadores habituales o como sustitución de catalizadores habituales. En particular, los compuestos según la invención pueden usarse como sustitución de otros catalizadores que contienen nitrógeno, denominados a continuación también catalizadores de amina o aminas, y según la aplicación como sustitución parcial o completa de catalizadores que contienen metal habituales según el estado de la técnica.

60 Por tanto, corresponde a una forma de realización preferida de la invención que se utilice al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondientemente, o mezclas del compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) con compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes como catalizador en la producción de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano. En particular, dicho compuesto que contiene nitrógeno también puede utilizarse como mezcla de productos técnica. Mezclas de productos técnicas adecuadas se describen más exactamente más adelante.

65

Se sobreentiende que el experto en la técnica, para la producción de los diferentes sistemas de poliuretano, en particular de los diferentes tipos de espuma de poliuretano, por ejemplo, de espumas flexibles de poliuretano en caliente, en frío, de éster, o espumas duras de poliuretano, selecciona de manera correspondiente las sustancias necesarias para ello en cada caso, tales como isocianatos, polioles, estabilizadores, tensioactivos, etc., para obtener el tipo de poliuretano deseado en cada caso, en particular el tipo de espuma de poliuretano.

En la producción según la invención de sistemas de poliuretano, en particular de espumas de poliuretano, se hacen reaccionar entre sí preferiblemente al menos un compuesto de fórmula (VI) según la invención y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, al menos un componente de polioliol y al menos un componente de isocianato, opcionalmente en presencia de agua, agentes de expansión físicos, agentes ignífugos, catalizadores adicionales y/o aditivos adicionales.

Datos adicionales con respecto a las sustancias de partida usadas, catalizadores así como sustancias auxiliares y aditivos se encuentran, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, tomo 7, *Polyurethane*, Carl-Hanser-Verlag München, 1ª edición 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993. Los compuestos, componentes y aditivos a continuación se mencionan únicamente a modo de ejemplo y pueden sustituirse y/o complementarse mediante otras sustancias conocidas para el experto en la técnica.

A este respecto, los compuestos de fórmula (VI) que deben utilizarse según la invención y/o un compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientemente, en cantidad total, se utilizan preferiblemente en una proporción en masa de desde 0,01 hasta 20,0 partes (pphp), preferiblemente de 0,01 a 5,00 partes y de manera especialmente preferible de 0,02 a 3,00 partes con respecto a 100 partes (pphp) de componente de polioliol.

Por tanto, corresponde a una forma de realización preferida de la invención que durante la producción del sistema de poliuretano, en particular la espuma de poliuretano, se produzca una composición, que presente al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, así como además al menos un componente de polioliol, al menos un componente de isocianato así como opcionalmente uno o varios agentes de expansión, y se haga reaccionar esta composición. En particular, dicho compuesto que contiene nitrógeno también puede utilizarse como mezcla de productos técnica. Mezclas de productos técnicas adecuadas se describen más exactamente más adelante.

Como componentes de isocianato se utilizan preferiblemente uno o varios poliisocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Como componentes de polioliol se utilizan preferiblemente uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos frente al isocianato.

Los isocianatos adecuados como componentes de isocianato en el sentido de esta invención son todos los isocianatos, que contienen al menos dos grupos isocianato. En general pueden usarse todos los isocianatos multifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y preferiblemente aromáticos en sí conocidos. Preferiblemente se utilizan isocianatos en un intervalo de desde el 60 hasta el 350% en moles, de manera especialmente preferible en un intervalo de desde el 60 hasta el 140% en moles, en relación con la suma de los componentes que consumen isocianato.

A modo de ejemplo pueden mencionarse en este caso diisocianatos de alquileo con de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tal como diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato-1,4 de 2-etiltetrametileno, diisocianato-1,5 de 2-metilpentametileno, diisocianato-1,4 de tetrametileno, y preferiblemente diisocianato-1,6 de hexametileno (HMDI), diisocianatos cicloalifáticos, tales como 1,3- y 1-4-diisocianato de ciclohexano así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,35-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona o abreviado IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno así como las mezclas de isómeros correspondientes, y preferiblemente di- y poliisocianatos aromáticos, tal como, por ejemplo, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) y las mezclas de isómeros correspondientes, mezclas de diisocianatos de 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI) y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI brutos) y mezclas de MDI brutos y diisocianatos de tolueno (TDI). Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden utilizarse individualmente o en forma de sus mezclas.

También es posible utilizar isocianatos, que se modificaron mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

Poliisocianatos orgánicos especialmente adecuados y por tanto de manera especialmente preferible se emplean diferentes isómeros del diisocianato de tolueno (diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), en forma pura o como mezclas de isómeros de diferente composición), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), el denominado "MDI bruto" o "MDI polimérico" (que además del isómero 4,4'- también contiene los isómeros 2,4'- y 2,2' des MDI y productos de núcleo mayor) así como el producto de dos núcleos denominado "MDI puro" a partir de mezclas de isómeros 2,4'- y 4,4' principalmente. Ejemplos de isocianatos especialmente adecuados se exponen, por ejemplo, en los documentos EP 1712578, EP 1161474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1678232 y WO 2005/085310, a los que se hará referencia en toda su extensión en el presente documento.

Poliolios adecuados como componente de polioliol en el sentido de la presente invención son todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a los isocianatos, preferiblemente grupos OH, así como sus preparaciones. Polioliolios preferidos son todos los poliéter-polioliolios y/o poliéster-polioliolios y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, en particular poliéter-policarbonato-polioliolios y/o polioliolios de cuerpos de carga (polioliolios poliméricos) tales como SAN-, PHD- y PIPA-polioliolios, usados habitualmente para la producción de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano; que se caracterizan porque contienen cargas orgánicas sólidas hasta un contenido en sólidos del 40% o más en una distribución dispersa, y/o polioliolios autocatalíticos, que contienen grupos funcionales catalíticamente activos, en particular grupos amino, y/o polioliolios de origen natural, los denominados "natural oil based polyols" (NOP). Habitualmente, los polioliolios presentan una funcionalidad de desde 1,8 hasta 8 y pesos moleculares promedio en número en el intervalo de desde 500 hasta 15000. Habitualmente se utilizan los polioliolios con índices OH en el intervalo de desde 10 hasta 1200 mg de KOH/g. Los pesos moleculares promedio en número se determinan habitualmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), en particular con polipropilenglicol como sustancia de referencia y tetrahidrofurano (THF) como eluyente. Los índices OH pueden determinarse en particular según la norma DIN, DIN 53240:1971-12.

Los poliéter-polioliolios pueden producirse según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante la polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos, alcoholatos de alquilo o aminas como catalizadores y con la adición al menos de una molécula iniciadora, que contiene unidos preferiblemente 2 o 3 átomos de hidrógeno reactivos o mediante la polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, pentacloruro de antimonio o eterato de trifluoruro de boro o mediante la catálisis de cianuro metálico doble. Los óxidos de alquileo adecuados contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Ejemplos son tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno; preferiblemente se utilizan óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera acumulativa, por bloques, sucesivamente de manera alternante o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se utilizan en particular compuestos con al menos 2, preferiblemente de 2 a 8 grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula. Como moléculas iniciadoras pueden utilizarse, por ejemplo, agua, alcoholes 2-, 3- o 4-valentes tales como etilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, aceite de ricino, etc., polioliolios polifuncionales superiores, en particular compuestos sacáricos tales como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles multivalentes, resoles, tales como, por ejemplo, productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina, o aminas tales como anilina, EDA, TDA, MDA y PMDA, de manera especialmente preferible TDA y PMDA. La elección de la molécula iniciadora adecuada depende del respectivo campo de aplicación del poliéter-polioliol resultante en la producción de poliuretano (por ejemplo, para la producción de espumas flexibles de poliuretano se usan polioliolios distintos a en la producción de espumas duras de poliuretano).

Los poliéster-polioliolios se basan en ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos multivalentes, preferiblemente con de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico y ácido fumárico. Ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos. Los poliéster-polioliolios se obtienen mediante la condensación de estos ácidos carboxílicos multivalentes con alcoholes multivalentes, preferiblemente de dioles o trioles con de 2 a 12, de manera especialmente preferible con de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente trimetilolpropano y glicerina.

Los poliéter-policarbonato-polioliolios son polioliolios, que contienen dióxido de carbono unido como carbonato. Dado que el dióxido de carbono se genera en muchos procesos en la industria química en grandes cantidades como producto secundario, el uso de dióxido de carbono como comonomero en polimerizaciones de óxido de alquileo es de especial interés desde el punto de vista comercial. Una sustitución parcial de óxidos de alquileo en polioliolios por dióxido de carbono tiene el potencial de reducir claramente los costes para la producción de polioliolios. Además, el uso de CO<sub>2</sub> como comonomero es muy ventajoso desde el punto de vista ecológico, dado que esta reacción representa la reacción de un gas de efecto invernadero para dar un polímero. La producción de poliéter-policarbonato-polioliolios mediante la adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales usando catalizadores se conoce desde hace mucho tiempo. A este respecto pueden utilizarse diferentes sistemas de catalizadores: la primera generación la representaron sales de cinc o de aluminio heterogéneas, tal como se describen, por ejemplo, en el documento US-A 3 900 424 o US-A 3 953 383. Por lo demás se han utilizado satisfactoriamente complejos metálicos mono- y binucleares para la copolimerización de CO<sub>2</sub> y óxidos de alquileo (documentos WO 2010/028362, WO 2009/130470, WO 2013/022932 o WO 2011/163133). La clase más importante de sistemas de catalizadores para la copolimerización de dióxido de carbono y óxidos de alquileo la representan los catalizadores de cianuro metálico doble, también denominados catalizadores DMC (documentos US-A 4500704, WO 2008/058913). Óxidos de alquileo y sustancias iniciadoras H-funcionales adecuados son aquellos que - tal como se describió anteriormente - se utilizan también para la producción de poliéter-polioliolios libres de carbonato.

Los polioliolios a base de materias primas renovables "natural oil based polyols" (NOP) para la producción de espumas de poliuretano son de creciente interés con vistas a la disponibilidad limitada a largo plazo de recursos fósiles, concretamente petróleo, carbón y gas, y ante el trasfondo de los precios crecientes del crudo y ya se describen de

manera múltiple en tales aplicaciones (documentos WO 2005/033167; US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1 678 232). Entretanto están disponibles en el mercado una serie de estos polioles de diferentes fabricantes (documentos WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). En función de la materia prima de base (por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma o aceite de ricino) y el procesamiento que sigue se obtienen polioles con un perfil de propiedades diferente. A este respecto pueden diferenciarse esencialmente dos grupos: a) polioles a base de materias primas renovables, que se modifican tanto que pueden utilizarse en un 100% para la producción de poliuretanos (documentos WO2004/020497, US2006/0229375); b) polioles a base de materias primas renovables, que de manera condicionada por su procesamiento y propiedades solo pueden sustituir en un cierto porcentaje el polioliol de base petroquímica (documento WO2009/058367).

Una clase adicional de polioles que pueden utilizarse la representan los denominados polioles de cuerpos de carga (polioles poliméricos). Estos se caracterizan porque contienen cargas orgánicas sólidas hasta un contenido en sólidos del 40% o más en una distribución dispersa. Pueden utilizarse, entre otros, SAN-, PHD- y PIPA-polioles. Los SAN-polioles son polioles altamente reactivos, que contienen dispersado un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN). Los PHD-polioles son polioles altamente reactivos, que contiene poliurea igualmente en forma dispersada. Los PIPA-polioles son polioles altamente reactivos, que contienen un poliuretano, por ejemplo, formado mediante la reacción *in situ* de un isocianato con una alcanolamina en un polioliol convencional, en forma dispersada.

El porcentaje de sólidos, que según la aplicación se encuentra preferiblemente entre el 5 y el 40%, con respecto al polioliol, es responsable de una apertura de células mejorada, de modo que el polioliol se espuma de manera controlada en particular con TDI y no se produce una contracción de las espumas. Con ello, el sólido actúa como ayuda de proceso esencial. Una función adicional consiste en controlar la dureza a través del porcentaje de sólidos, puede que porcentajes de sólidos mayores provocan una mayor dureza de la espuma. Las formulaciones con polioles que contienen sólidos presentan una estabilidad propia claramente menor y por tanto requieren, además de la estabilización química mediante la reacción de reticulación, más bien también adicionalmente una estabilidad física. Según el contenido en sólidos de los polioles, estos pueden utilizarse, por ejemplo, solos o, por ejemplo, en mezcla con los polioles sin carga mencionados anteriormente.

Una clase adicional de polioles que pueden utilizarse son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante la reacción de polioliol con isocianato en una relación molar de desde 100 con respecto a 1 hasta 5 con respecto a 1, preferiblemente de 50 con respecto a 1 a 10 con respecto a 1. Tales prepolímeros se echan preferiblemente disueltos en polímero, correspondiendo el polioliol preferiblemente al polioliol utilizado para la producción de los prepolímeros.

Una clase adicional de polioles que pueden utilizarse la representan los denominados polioles autocatalíticos, en particular poliéter-polioles autocatalíticos. Tales polioles se basan, por ejemplo, en bloques de poliéter, preferiblemente en bloques de óxido de etileno y/u óxido de propileno, y contienen además grupos funcionales catalíticamente activos tales como, por ejemplo, grupos funcionales que contienen nitrógeno, en particular grupos amino, preferiblemente funciones amina terciarias, grupos urea y/o heterociclos que contienen átomos de nitrógeno. Mediante el uso de tales polioles autocatalíticos en la producción de sistemas de poliuretano, en particular de espumas de poliuretano, preferiblemente de espumas flexibles de poliuretano, puede dado el caso reducirse la cantidad necesaria de catalizadores usados dado el caso adicionalmente según la aplicación y/o adaptarse a propiedades de espuma deseadas especiales. Polioles adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos WO0158976 (A1), WO2005063841 (A1), WO0222702 (A1), WO2006055396 (A1), WO03029320 (A1), WO0158976 (A1), US6924321 (B2), US6762274 (B2), EP2104696 (B1), WO2004060956 (A1) o WO2013102053 (A1) y pueden adquirirse, por ejemplo, con los nombres comerciales Voractiv™ y/o SpecFlex™ Activ de la empresa Dow.

Según las propiedades requeridas de las espumas resultantes pueden usarse polioles correspondientes, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828, US 2007/0238800, US 6359022 o WO 96/12759. El experto en la técnica conoce polioles adicionales y pueden extraerse, por ejemplo, del documento EP-A-0380993 o US-A-3346557, a los que se hace referencia en toda su extensión.

Según una forma de realización preferida de la invención, en particular para la producción de espumas flexibles de moldeo y altamente elásticas, se utilizan poliéter-alcoholes di- y/o trifuncionales, que presentan grupos hidroxilo primarios, preferiblemente más del 50%, de manera especialmente preferible más del 80%, en particular aquellos con un bloque de óxido de etileno en el extremo de cadena. Según las propiedades requeridas de esta forma de realización preferida según la invención, en particular para la producción de las espumas mencionadas anteriormente, además de los poliéter-alcoholes descritos en este caso se utilizan preferiblemente poliéter-alcoholes adicionales, que portan grupos hidroxilo primarios y se basan principalmente en óxido de etileno, en particular con un porcentaje de bloques de óxido de etileno de > 70%, preferiblemente > 90%. Todos los poliéter-alcoholes descritos en el sentido de esta forma de realización preferida presentan preferiblemente una funcionalidad de desde 2 hasta 8, de manera especialmente preferible de 2 a 5, pesos moleculares promedio en número en el intervalo de desde 2500 hasta 15000, preferiblemente de 4500 a 12000 y habitualmente índices OH en el intervalo de desde 5 hasta 80, preferiblemente de 20 a 50 mg de KOH/g.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en particular para la producción de espumas flexibles de bloque, se utilizan poliéter-alcoholes di- y/o trifuncionales, que presentan grupos hidroxilo secundarios, preferiblemente más del 50%, de manera especialmente preferible más del 90%, en particular aquellos con un bloque de óxido de propileno o bloque de óxido de propileno y de etileno estadístico en el extremo de cadena o aquellos, que solo son a base de bloques de óxido de propileno. Tales poliéter-alcoholes presentan preferiblemente una funcionalidad de desde 2 hasta 8, de manera especialmente preferible de 2 a 4, pesos moleculares promedio en número en el intervalo de desde 500 hasta 8000, preferiblemente de 800 a 5000, de manera especialmente preferible de 2500 a 4500 y habitualmente índices OH en el intervalo de desde 10 hasta 100, preferiblemente de 20 a 60 mg de KOH/g.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en particular para la producción de espumas de poliuretano, preferiblemente de espumas flexibles de poliuretano, preferiblemente para la producción de espumas flexibles de moldeo y altamente elásticas, se utilizan polioles autocatalíticos, tal como se describió anteriormente.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en particular para la producción de espumas flexibles de poliuretano-poliéster, se utilizan poliéster-alcoholes a base de dioles y/o trioles, preferiblemente glicerina y/o trimetilolpropano, y ácidos carboxílicos alifáticos, preferiblemente ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico y/o ácido sebácico. Tales poliéster-alcoholes presentan preferiblemente una funcionalidad de desde 2 hasta 4, de manera especialmente preferible de 2 a 3, pesos moleculares promedio en número en el intervalo de 200 - 4000, preferiblemente 400 - 3000, de manera especialmente preferible 600 - 2500 y habitualmente índices OH en el intervalo de 10 - 1000, preferiblemente 20 - 500, de manera especialmente preferible 30 - 300 mg de KOH/g.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en particular para la producción de espumas duras de poliisocianurato (PIR), se utilizan poliéster-alcoholes a base de dioles y/o trioles, preferiblemente monoetilenglicol, y ácidos carboxílicos aromáticos, preferiblemente ácido ftálico y/o ácido tereftálico. Tales poliéster-alcoholes presentan preferiblemente una funcionalidad de desde 2 hasta 4, de manera especialmente preferible de 2 a 3, pesos moleculares promedio en número en el intervalo de 200 - 1500, preferiblemente 300 - 1200, de manera especialmente preferible 400 - 1000 y habitualmente índices OH en el intervalo de 100 - 500, preferiblemente 150 - 300, de manera especialmente preferible 180 - 250 mg de KOH/g.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en particular para la producción de espumas duras de poliuretano, se utilizan poliéter-alcoholes de di- a octafuncionales, que presentan grupos hidroxilo secundarios, preferiblemente más del 50%, de manera especialmente preferible más del 90%, en particular aquellos con un bloque de óxido de propileno o bloque de óxido de propileno y de etileno estadístico en el extremo de la cadena o aquellos, que solo son a base de bloques de óxido de propileno. Tale poliéter-alcoholes presentan preferiblemente una funcionalidad de desde 2 hasta 8, de manera especialmente preferible de 3 a 8, pesos moleculares promedio en número en el intervalo de desde 500 hasta 2000, preferiblemente de 800 a 1200 y habitualmente índices OH en el intervalo de desde 100 hasta 1200, preferiblemente de 120 a 700, de manera especialmente preferible de 200 a 600 mg de KOH/g. Según las propiedades requeridas de estas espumas preferidas según la invención, además de los poliéter-alcoholes descritos en este caso, se utilizan adicionalmente poliéter-alcoholes, tal como se describió anteriormente con pesos molares promedio en número mayores e índices OH menores, y/o poliéster-polioles adicionales, tal como se describió anteriormente basados en ácidos carboxílicos aromáticos.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en particular para la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas, se utilizan preferiblemente mezclas de diferentes, preferiblemente de dos o de tres, poliéster-alcoholes y/o poliéter-alcoholes polifuncionales. Habitualmente, las combinaciones de polioles utilizadas consisten en este caso en un poliol "reticulante" de bajo peso molecular, por ejemplo, un poliol de espuma dura, con funcionalidad elevada (> 3) y/o un poliol flexible de bloque o HR de elevado peso molecular convencional y/o un poliéter-poliol "Hypersoft" con un alto porcentaje de bloques de óxido de etileno y con propiedades de apertura de células.

Una relación preferida de isocianato y poliol, expresada como índice de la formulación, es decir como relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente al isocianato (por ejemplo, grupos OH, grupos NH) multiplicada por 100, se encuentra en el intervalo de desde 10 hasta 1000, preferiblemente de 40 a 350, de manera especialmente preferible de 70 a 140. Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1 a 1.

Según la aplicación, según la invención puede preferirse que además de los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención, y/o compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes, se utilicen catalizadores adicionales, concretamente de manera individual durante la espumación o como combinación de catalizadores mezclada previamente con los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención, y/o compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes.

La expresión "catalizadores adicionales" comprende en el sentido de esta invención en particular la utilización de compuestos, que son distintos de los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención y/o compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes, y al mismo tiempo son capaces de catalizar reacciones de isocianato, en particular las reacciones mencionadas a continuación, y/o utilizarse en la producción de productos de reacción de poliisocianato, en particular en la producción de sistemas de poliuretano, de manera especialmente preferible en la producción de espumas de poliuretano como catalizadores, cocatalizadores o activadores.

La expresión "combinación de catalizadores mezclada previamente", denominada a continuación también combinación de catalizadores, comprende en el sentido de esta invención en particular mezclas terminadas de compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención, de compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes, de catalizadores adicionales, así como opcionalmente sustancias contenidas o aditivos aún adicionales tales como, por ejemplo, agua, disolventes orgánicos, ácidos para el bloqueo de las aminas, emulsionantes, tensioactivos, agentes de expansión, antioxidantes, agentes ignífugo, estabilizadores y/o siloxanos, preferiblemente poliéter-siloxanos, que se encuentran como tales ya antes de la espumación y no tienen que añadirse como componentes individuales durante la operación de espumación.

Como catalizadores adicionales pueden utilizarse en el marco de esta invención, por ejemplo, cualquier catalizador para las reacciones isocianato-poliol (formación de uretano) y/o isocianato-agua (formación de amina y dióxido de carbono) y/o la dimerización de isocianato (formación de uretdiona), trimerización de isocianato (formación de isocianurato), isocianato-isocianato con escisión de CO<sub>2</sub> (formación de carbodiimida) y/o isocianato-amina (formación de urea) y/o reacciones de reticulación "secundarias" tales como isocianato-uretano (formación de alofanato) y/o isocianato-urea (formación de biuret) y/o isocianato-carbodiimida (formación de uretonimina).

Catalizadores adicionales adecuados en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, sustancias, que catalizan una de las reacciones mencionadas anteriormente, en particular la reacción de gel (isocianato-poliol), la reacción de expansión (isocianato-agua) y/o la di- o trimerización del isocianato. Tales catalizadores son preferiblemente compuestos que contienen nitrógeno, en particular aminas y sales de amonio, y/o compuestos que contienen metal.

Compuestos que contienen nitrógeno adecuados como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención son todos los compuestos que contienen nitrógeno según el estado de la técnica, a diferencia de los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención, que pueden catalizar una de las reacciones de isocianato mencionadas anteriormente y/o pueden utilizarse para la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano.

La expresión "compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI)" comprende en el sentido de esta invención en cada caso los compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes así como mezclas de estos compuestos. La expresión "compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI)" comprende en el sentido de esta invención en cada caso los compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes así como mezclas de estos compuestos. La expresión "al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI)" comprende en el sentido de esta invención también la utilización común de tales compuestos que contienen nitrógeno.

Ejemplos de compuestos adicionales adecuados que contienen nitrógeno como catalizadores en el sentido de la presente invención son las aminas trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-diciclohexilmetilamina, N,N-dimetilaminoetilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilen-1,2-diamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilen-1,3-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N',N"-pentametildietilentríamina, N,N,N'-trimetilaminoetilanolamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, 1-(3-aminopropil)pirrolidina, N,N-dimetilaminopropil-N',N'-dipropan-2-olamina, 2-[[3-(dimetilamino)propil]metilamino]etanol, 3-(2-dimetil-amino)etoxi]propilamina, N,N-bis[3-(dimetilamino)propil]-amina, N,N,N',N",N"-pentametildipropilentríamina, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, N,N-bis[3-(dimetilamino)propil]-N',N'-dimetilpropan-1,3-diamina, trietilendiamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octano-2-metanol, N,N'-dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-(2-hidroxi-propil)imidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-metilimidazol, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, N-etil-2,2-dimetil-2-silamorfolina, N-(2-aminoetil)morfolina, N-(2-hidroxi-etil)morfolina, 2,2'-dimorfolinodietil éter, N,N'-dimetilpiperazina, N-(2-hidroxi-etil)piperazina, N-(2-amino-etil)piperazina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilamino-etanol, 1-(2-hidroxi-etil)pirrolidina, 3-dimetilamino-1-propanol, 1-(3-hidroxipropil)pirrolidina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N-dietilaminoetoxi-etanol, bis(2-dimetilaminoetil éter), N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi-etil)bis(2-amino-etil) éter, N,N,N'-trimetil-N-3'-aminopropil(bisaminoetil) éter, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo-[4.3.0]non-5-eno, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, N-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,4,6-triazabicyclo[3.3.0]oct-4-eno, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, terc-butyl-1,1,3,3-tetra-metilguanidina, guanidina, 3-dimetilaminopropilurea, 1,3-bis[3-(dimetilamino)propil]-urea, dicarbamato de bis-N,N-(dimetilaminoetoxi)isoforona, 3-dimetilamino-N,N-dimetilpropionamida y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. Catalizadores que contienen nitrógeno adicionales adecuados, según el estado de la técnica, pueden adquirirse, por ejemplo, de la empresa Evonik con el nombre comercial TEGOAMIN®.

Compuestos que contienen metal adecuados como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención son todos los compuestos que contienen metal según el estado de la técnica, que pueden catalizar una de las reacciones de isocianato mencionadas anteriormente y/o pueden utilizarse para la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano además de los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención. Pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de los compuestos orgánicos metálicos u organometálicos, las sales orgánicas metálicas u organometálicas, sales de metal orgánicas, sales de metal inorgánicas así como del grupo de los compuestos de coordinación que contienen metal cargados o no cargados, en particular de los complejos de metal-quelato.

La expresión "compuestos orgánicos metálicos u organometálicos" comprende en el sentido de esta invención en particular la utilización de compuestos que contienen metal, que disponen de un enlace carbono-metal directo, denominados en este caso también compuestos orgánicos de metal (por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño) o compuestos organometálicos o de organometal (por ejemplo, compuestos de organoestaño). La expresión "sales organometálicas o metalorgánicas" comprende en el sentido de esta invención en particular la utilización de compuestos metalorgánicos u organometálicos con carácter salino, es decir compuestos iónicos, en los que o bien el anión o bien el catión es de naturaleza metalorgánica (por ejemplo, óxidos de organoestaño, cloruros de organoestaño o carboxilatos de organoestaño). La expresión "sales de metal orgánicas" comprende en el sentido de esta invención en particular la utilización de compuestos que contienen metal, que no disponen de ningún enlace carbono-metal directo y al mismo tiempo son sales de metal, en las que o bien el anión o bien el catión es un compuesto orgánico (por ejemplo, carboxilatos de estaño(II)). La expresión "sales de metal inorgánicas" comprende en el sentido de esta invención en particular la utilización de compuestos que contienen metal o de sales de metal, en las que ni el anión ni el catión es un compuesto orgánico, por ejemplo, cloruros de metal (por ejemplo, cloruro de estaño(II)), óxidos de metal (por ejemplo, óxidos de estaño) y/o silicatos o aluminosilicatos de metal puros o mixtos, es decir que contienen varios metales. La expresión "compuesto de coordinación" comprende en el sentido de esta invención en particular la utilización de compuestos que contienen metal, que están constituidos por una o varias partículas centrales y uno o varios ligandos, siendo las partículas centrales metales cargados o no cargados (por ejemplo, complejos de metal- o estaño-amina). La expresión "complejos de metal-quelato" comprende en el sentido de esta invención en particular la utilización de compuestos de coordinación que contienen metal, que presentan ligandos con al menos puntos de coordinación o de unión al centro de metal (por ejemplo, complejos de metal- o estaño-poliamina o metal- o estaño-poliéter).

Compuestos adecuados que contienen metal, en particular tal como se definió anteriormente, como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención pueden seleccionarse, por ejemplo, de todos los compuestos que contienen metal, que contienen litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio, titanio, circonio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, cobalto, níquel, cobre, cinc, mercurio, aluminio, galio, indio, germanio, estaño, plomo y/o bismuto, en particular sodio, potasio, magnesio, calcio, titanio, circonio, molibdeno, wolframio, cinc, aluminio, estaño y/o bismuto, de manera especialmente preferible estaño, bismuto, cinc y/o potasio.

Las sales metálicas inorgánicas adecuadas, en particular tal como se definieron anteriormente, como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de las sales de ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido carbónico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico y/o de ácidos que contienen halógeno adicionales. Las sales metálicas inorgánicas resultantes, por ejemplo, cloruros de metal, sulfatos de metal, fosfatos de metal, preferiblemente cloruros de metal tal como cloruro de estaño(II), pueden utilizarse en la producción de sistemas de poliuretano, en particular de espumas de poliuretano, por regla general solo en combinación con otras sales metalorgánicas, sales metálicas orgánicas o catalizadores que contienen nitrógeno y no como únicos catalizadores, en forma pura o mezclas en un disolvente.

Los compuestos de coordinación que contienen metal cargados o no cargados adecuados, en particular de los complejos de metal-quelato, en particular tal como se definieron anteriormente, como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención, pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de los complejos de metal-amina, metal-poliamina, metal-poliéter, metal-poliéster y/o metal-poliamina-poliéter de uno o múltiples núcleos. Tales complejos pueden formarse o bien *in situ* durante la espumación y/o de manera previa a la espumación, o utilizarse como complejos aislados, en forma pura o mezclados en un disolvente. Como formadores de complejos, ligandos y/o ligandos de quelato adecuados se tienen en cuenta, por ejemplo, acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetilacetona, etilacetoacetato, salicilaldehído, salicilaldehidimina y otras bases de Schiff, 2-carboxilato de ciclopentanona, pirrolidonas tales como, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona y polivinilpirrolidonas (de diferentes distribuciones de pesos molares), poliéteres de diferentes pesos molares, poliéteres cíclicos tales como, por ejemplo, éter corona y diaminas y poliaminas que contienen aminas primarias, secundarias y/o terciarias.

Compuestos de coordinación que contienen metal adecuados son, por ejemplo, todos los acetilacetatos de metal tal como acetilacetato de níquel(II), acetilacetato de cinc(II), acetilacetato de cobre(II), dioxoacetilacetato de molibdeno, todos los acetilacetatos de hierro, todos los acetilacetatos de cobalto, todos los acetilacetato de circonio, todos los acetilacetatos de titanio, todos los acetilacetatos de bismuto y todos los acetilacetatos de estaño.

Sales metalorgánicas y sales de metal orgánicas adecuadas, en particular tal como se definieron anteriormente, como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de las sales de ácidos orgánicos.

5 La expresión "ácidos orgánicos" comprende en el sentido de esta invención todos los compuestos químicos orgánicos, es decir que contienen carbono, que disponen de un grupo funcional, que puede iniciar con agua y otros disolventes protonables una reacción de equilibrio en el sentido de una reacción ácido-base.

10 Los ácidos orgánicos adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de ácidos carboxílicos, es decir compuestos orgánicos, que portan uno o varios grupos carboxi (\*-COOH), los denominados carboxilatos, y/o de alcoholes, es decir compuestos orgánicos que portan uno o varios grupos hidroxil (\*-OH), los denominados alcoholatos, y/o de tioles, es decir compuestos orgánicos, que portan uno o varios grupos tiol (\*-SH, denominados en el caso de moléculas con un grupo funcional de prioridad mayor también grupos mercapto), los denominados tiolatos (o mercáptidos), y/o de ésteres de ácido mercaptoacético como caso especial de los tioles, es decir compuestos orgánicos, que portan uno o varios grupos éster de ácido mercaptoacético (\*-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH), los denominados mercaptoacetatos, y/o de ésteres de ácido sulfúrico, es decir compuestos orgánicos, que portan uno o varios grupos sulfato (\*-O-SO<sub>3</sub>H), los denominados sulfatos, y/o de ácidos sulfónicos, es decir compuestos orgánicos, que portan uno o varios grupos ácido sulfónico (\*-SO<sub>2</sub>-OH), los denominados sulfonatos, y/o de ésteres de ácido fosfórico (alquilfosfatos), es decir compuestos orgánicos, que representan éster alquílico mono- o divalente del ácido ortofosfórico (\*-O-PO(OH)<sub>2</sub> o \*-O-PO(OR)OH), los denominados fosfatos, y/o de ácidos fosfónicos, es decir compuestos orgánicos, que portan uno o varios grupos ácido fosfónico (\*-PO(OH)<sub>2</sub>), los denominados fosfonatos, y/o ésteres de ácido fosforoso, compuestos orgánicos, que representan éster alquílico del ácido fosfónico (\*-P(OR)<sub>2</sub>(OH) o \*-P(OR)(OH)<sub>2</sub>), los denominados fosfitos.

25 Ácidos carboxílicos adecuados en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, todos los ácidos mono-, di- o policarboxílicos lineales, ramificados o cíclicos, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, dado el caso sustituidos con uno o varios heteroátomos, preferiblemente con grupos hidroxil (\*-OH), grupos amino primarios, secundarios o terciarios (\*-NH<sub>2</sub>, \*-NHR, \*-NR<sub>2</sub>) o grupos mercapto (\*-SH), o interrumpidos por uno o varios heteroátomos. En el sentido de la presente invención se especialmente adecuados ácidos carboxílicos, a cuyo átomo de carbono de carbonilo está unido un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, alifático o insaturados, dado el caso sustituido con uno o varios heteroátomos, preferiblemente con grupos hidroxil (\*-OH), grupos amino primarios, secundarios o terciarios (\*-NH<sub>2</sub>, \*-NHR, \*-NR<sub>2</sub>) o grupos mercapto (\*-SH), o interrumpido por uno o varios heteroátomos. En el sentido de la presente invención son especialmente adecuados aquellos ácidos carboxílicos alifáticos, que en la posición 2, es decir en el átomo de carbono junto a la función carbonilo, presentan carbonos disustituidos (terciarios) o trisustituidos (cuaternarios), o restos hidrocarbonados correspondientes. En el sentido de la presente invención se prefieren aquellos ácidos carboxílicos alifáticos, que en la posición 2 presentan una o dos ramificaciones metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo y/o iso-butilo. En el sentido de la presente invención se prefieren especialmente aquellos ácidos carboxílicos alifáticos, en particular ácidos monocarboxílicos que, además de la ramificación descrita en la posición 2, presentan una cadena de alquilo saturada o insaturada, lineal o ramificada, y están sustituidos opcionalmente con uno o varios heteroátomos, preferiblemente con grupos hidroxil (\*-OH), grupos amino primarios, secundarios o terciarios (\*-NH<sub>2</sub>, \*-NHR, \*-NR<sub>2</sub>) o grupos mercapto (\*-SH). En particular, los ácidos carboxílicos adecuados pueden seleccionarse del grupo de los neoácidos o ácidos de Koch.

45 Ejemplos de ácidos carboxílicos mono-, di- y multivalentes, saturados e insaturados, sustituidos y no sustituidos, ácidos grasos y neoácidos o ácidos de Koch adecuados son ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido acrílico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido 2-metilvalérico, ácido 2,2-dimetilvalérico (ácido iso-heptanoico), ácido piválico, ácido caproico, ácido 2-etilhexanoico (ácido iso-octanoico), ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido iso-nonanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 2,5,5-trimetilhexanoico, ácido 4,5,5-trimetilhexanoico, ácido 2,2,4,4-tetrametilpentanoico, ácido 6,6-dimetilheptanoico, ácido caprílico, ácido neodecanoico, ácido 7,7-dimetiloctanoico, ácido 2,2-dimetiloctanoico, ácido 2,4-dimetil-2-isopropilpentanoico, ácido 2,2,3,5-tetrametilhexanoico, ácido 2,2-dietilhexanoico, ácido 2,5-dimetil-2-etilhexanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido neotridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido alfa-linolénico, ácido fitánico, ácido icosenoico, ácido erúrico, ácido ricinoleico, ácido vernólico, ácido araquídico, ácido araquidónico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido glioxálico, ácido malónico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido sórbico, ácido cinámico, ácido salicílico, ácido benzoico, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido iso-ftálico, ácido nicotínico, ácido carbámico, ácido pirrolidin-2-carboxílico y ácido ciclohexanocarboxílico.

60 Alcoholes adecuados son todos los alcoholes monovalentes, alcoholes divalentes (dioles) y/o alcoholes multivalentes (polioles) lineales, ramificados o cíclicos, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, dado el caso sustituidos con uno o varios heteroátomos, preferiblemente con grupos amino primarios, secundarios o terciarios (\*-NH<sub>2</sub>, \*-NHR, \*-NR<sub>2</sub>) o grupos mercapto (\*-SH), o interrumpidos por uno o varios heteroátomos. Son adecuados para ello, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, terc-butanol, alcohol neopentílico, fenoles y/o nonilfenol.

Tioles, ésteres de ácido mercaptoacético, ésteres de ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ésteres de ácido fosfórico (alquilfosfatos), ácidos fosfónicos y/o ésteres de ácido fosforoso adecuados son, por ejemplo, todos los compuestos orgánicos lineales, ramificados o cíclicos, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, dado el caso sustituidos con uno o varios heteroátomos, o interrumpidos por uno o varios heteroátomos, que contienen uno o varios grupos funcionales correspondientes, tal como se definieron anteriormente. Son adecuados para ello, por ejemplo, dialquilfosfitos, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecibencilsulfónico, taurina, mercaptoacetato de isoctilo, mercaptoacetato de 2-etilhexilo, etanotiol y/o n-laurilmercáptido.

Salas metalorgánicas y sales de metal orgánicas especialmente adecuadas, tal como se definieron anteriormente, como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, sales de organoestaño, de estaño, de cinc, de bismuto y de potasio, en particular carboxilatos, alcoholatos, tiolatos y mercaptoacetatos de metal correspondientes, tales como, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), dilaurato de dioctilestaño (DOTDL), dineodecanoato de dimetilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dineodecanoato de dioctilestaño, dioleato de dibutilestaño, bis-n-laurilmercaptida de dibutilestaño, bis-n-laurilmercaptida de dimetilestaño, tris-2-etilhexilmercaptoacetato de monometilestaño, bis-2-etilhexilmercaptoacetato de dimetilestaño, bis-2-etilhexilmercaptoacetato de dibutilestaño, bis-isoctilmercaptoacetato de dioctilestaño, acetato de estaño(II), 2-etilhexanoato de estaño(II) (octoato de estaño(II)), isononanoato de estaño(II) (3,5,5-trimetilhexanoato de estaño(II)), neodecanoato de estaño(II), ricinoleato de estaño(II), acetato de cinc(II), 2-etilhexanoato de cinc(II) (octoato de cinc(II)), isononanoato de cinc(II) (3,5,5-trimetilhexanoato de cinc(II)), neodecanoato de cinc(II), ricinoleato de cinc(II), acetato de bismuto, 2-etilhexanoato de bismuto, octoato de bismuto, isononanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, formiato de potasio, acetato de potasio, 2-etilhexanoato de potasio (octoato de potasio), isononanoato de potasio, neodecanoato de potasio y/o ricinoleato de potasio.

En la producción según la invención de poliuretanos, según el tipo de aplicación, en particular en la producción de espumas de poliuretano, puede preferirse excluir el uso de sales metalorgánicas tales como, por ejemplo, de dilaurato de dibutilestaño.

Catalizadores que contienen metal adicionales adecuados se seleccionan por regla general preferiblemente de tal manera que no presentan ningún olor propio molesto, son fundamentalmente inocuos desde el punto de vista toxicológico y que los sistemas de poliuretano resultantes, en particular espumas de poliuretano, presentan emisiones condicionadas por el catalizador lo más reducidas posible.

Además de aminas y compuestos que contienen metal adicionales también pueden utilizarse sales de amonio como catalizadores adicionales. Son adecuados, por ejemplo, formiato de amonio y/o acetato de amonio.

Catalizadores adicionales adecuados se mencionan, por ejemplo, en los documentos DE 102007046860, EP 1985642, EP 1985644, EP 1977825, US 2008/0234402, EP 0656382 B1 y US 2007/0282026 A1 y los documentos de patente citados en los mismos.

Las cantidades de utilización adecuadas de catalizadores adicionales dependen del tipo de catalizador y se encuentran preferiblemente en el intervalo de desde 0,01 hasta 10,0 pphp, de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 0,02 hasta 5,00 pphp (= partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polioli) o de 0,10 a 10,0 pphp para sales de potasio.

Según la aplicación puede preferirse según la invención que en el caso del uso de catalizadores adicionales y/o de combinaciones de catalizadores mezcladas previamente, tal como se definieron anteriormente, de la suma de todos los compuestos que contienen nitrógeno utilizados, es decir la suma de los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención y de los catalizadores que contienen nitrógeno adicionales según el estado de la técnica, con respecto a la suma de los catalizadores que contienen metal, en particular catalizadores de potasio, cinc y/o estaño, se obtenga una relación de cantidades molar de desde 1:0,05 hasta 0,05:1, preferiblemente de 1:0,07 a 0,07:1 y de manera especialmente preferible de 1:0,1 a 0,1:1.

Según la invención puede preferirse que los catalizadores adicionales y/o las combinaciones de catalizadores mezcladas previamente, tal como se definieron anteriormente, estén libres de compuestos que contienen nitrógeno que portan dimetilamina. Las combinaciones de catalizadores están libres de compuestos que contienen nitrógeno que portan dimetilamina en el sentido de esta invención preferiblemente cuando menos del 75% en peso, en particular menos del 50% en peso, preferiblemente menos del 30% en peso, de manera especialmente preferible menos del 10% en peso de los catalizadores en la mezcla de catalizadores contienen compuestos que contienen nitrógeno, que portan dimetilamina. En particular se prefieren combinaciones de catalizadores, que no contienen nada, es decir el 0% en peso, de compuestos que contienen nitrógeno, que portan dimetilamina.

Para evitar una reacción de los componentes entre sí, en particular una reacción de compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) usados según la invención y/o catalizadores que contienen nitrógeno adicionales con

catalizadores que contienen metal adicionales, en particular catalizadores de potasio, cinc y/o estaño, puede preferirse almacenar estos componentes separados entre sí y entonces suministrarlos al mismo tiempo o sucesivamente a la mezcla de isocianato y de poliol.

- 5       Corresponde a una forma de realización preferida de la invención, cuando en el marco del uso según la invención se utiliza al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente en combinación con
- 10       a)       uno o varios compuestos que contienen nitrógeno adicionales (es decir no según la invención) como catalizadores adicionales, preferiblemente tal como se definieron y se describieron a modo de ejemplo anteriormente,
- 15       b)       uno o varios catalizadores que contienen metal adicionales, en particular uno o varios compuestos de estaño, cinc, bismuto y/o potasio, preferiblemente tal como se definieron y se describieron a modo de ejemplo anteriormente,
- 20       c)       uno o varios ácidos para bloquear las aminas contenidas, preferiblemente tal como se describieron anteriormente,
- 25       d)       agua
- 30       e)       uno o varios disolventes orgánicos, preferiblemente tal como se definen y se describen a modo de ejemplo a continuación,
- 35       f)       uno o varios agentes de expansión químicos o físicos, preferiblemente tal como se describen a continuación,
- 40       g)       uno o varios estabilizadores frente a la degradación oxidativa, por ejemplo, antioxidantes, preferiblemente tal como se describen a continuación,
- 45       h)       uno o varios agentes ignífugos, preferiblemente tal como se describen a continuación, y/o
- 50       i)       uno o varios estabilizadores de espuma a base de siloxanos y/o copolímeros de polidialquilsiloxano-polioxilquileno, preferiblemente tal como se definen y se describen a continuación, y/o
- 55       j)       uno o varios aditivos adicionales seleccionados, por ejemplo, del grupo de los tensioactivos, biocidas, colorantes, pigmentos, cargas, aditivos antiestáticos, reticulantes, prolongadores de cadena, agentes de apertura de células y/o sustancias olorosas,
- 60       produciéndose ventajosamente antes de la producción del poliuretano, en particular de la espuma de poliuretano, en primer lugar una composición, por ejemplo, en el sentido de una dosificación previa de los componentes individuales en el cabezal de mezclado o como combinación de catalizadores mezclada previamente, tal como se definió anteriormente, que contienen la combinación mencionada anteriormente. En particular, dicho compuesto que contienen nitrógeno de fórmula (VI) también puede utilizarse como mezcla de productos técnica. Mezclas de productos técnicas adecuadas se explican en la descripción.

En el sentido de la forma de realización preferida mencionada anteriormente son combinaciones especialmente preferidas en el marco de la presente invención aquellas composiciones, en las que se usa al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente en combinación con a), con b), con c), con d), con e), con f), con a), b), c), d) e) y f), con a) y b), con a) y c), con a), b) y c), con a), b) y d), con a), b) y e), con a), b), d) y e), con a), b), d), e) y f), con a), b), e) y f), con a), c) y d), con a), c) y e), con a), c), d) y e), con a), b) y e), con a), b), c) y e), con a), b), c), d) y e), con c) y d), con c) y e), con c), d) y e), con c), e) y f), con c), d), e) y f), con c), d), e) y f), con b) y c), con b), c) y d), con b), c) y e), con b), c), d) y e), con b), c), e) y f), con b), c), d), e), f), con b) y d), con b) y e), con b), d) y e), con b), d) y f), con b), e) y f), o con b), d), e) y f).

Los compuestos de fórmula (VI) según la invención, los compuestos protonados y/o cuaternizados correspondientes, pueden utilizarse como sustancia pura o en mezcla, por ejemplo, con disolventes adecuados y/o aditivos adicionales individualmente durante la espumación o como combinación de catalizadores mezclada previamente, tal como se definió anteriormente.

Como disolventes se tienen en cuenta todas las sustancias adecuadas según el estado de la técnica. Según la aplicación pueden utilizarse disolventes apróticos apolares, apróticos polares y próticos. Los disolventes apróticos apolares adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de las siguientes clases de sustancias, o clases de sustancias que contienen los siguientes grupos funcionales: hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos (alcanos (parafinas) y olefinas), ésteres y poliésteres, (poli)éteres de ácidos carboxílicos y/o hidrocarburos halogenados de baja polaridad. Los disolventes apróticos polares adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de

las siguientes clases de sustancias, o clases de sustancias que contienen los siguientes grupos funcionales: cetonas, lactonas, lactamas, nitrilos, amidas de ácidos carboxílicos, sulfóxidos y/o sulfonas. Los disolventes prácticos adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de las siguientes clases de sustancias, o clases de sustancias que contienen los siguientes grupos funcionales: alcoholes, polioles, (poli)alquilenglicoles, aminas, ácidos carboxílicos, en particular ácidos grasos y/o amidas primarias y secundarias.

Disolventes preferidos son, por ejemplo, aceites minerales, hexano, pentano, heptano, decano o mezclas de hidrocarburos saturados tales como, por ejemplo, productos Kaydol de la empresa Sonneborn, éteres de glicol tales como dimetil éter de etilenglicol (monoglima), bis(2-metoxietil) éter (diglima), dimetil éter de trietilenglicol (triglima), dimetil éter de tetraetilenglicol (tetraglima), poliéster- y poliéter-polioles, polioles a base de materias primas renovables (NOP), poliéteres con extremos ocupados, preferiblemente dialquil poliéteres, que como restos alquilo presentan restos butilo/metilo, metilo/metilo o butilo/butilo, preferiblemente aquellos que pueden obtenerse a partir de poliéteres iniciados por diol, glicoles, glicerina, ésteres de ácido carboxílico, preferiblemente ésteres de ácido graso, por ejemplo, acetato de etilo y miristato de isopropilo, policarbonatos, ftalatos, preferiblemente ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de dioctilo (DNOP), ftalato de dietilhexilo (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de dimetilo (DMP), ftalato de dietilo (DEP), ciclohexanoatos, preferiblemente ciclohexanoato de diisononilo (DINCH).

Disolventes especialmente preferidos son compuestos, que pueden procesarse sin problemas en la espumación y no influyen negativamente en las propiedades de la espuma. Así son adecuados, por ejemplo, los compuestos reactivos con isocianato, dado que estos reaccionan entrando en la matriz polimérica y no generan ninguna emisión en la espuma. Ejemplos son compuestos OH-funcionales tales como (poli)alquilenglicoles, preferiblemente monoetilenglicol (MEG o EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG), 1-2-propilenglicol (PG), dipropilenglicol (DPG), trimetilenglicol (1,3-propanodiol PDO), tetrametilenglicol (butanodiol BDO), butildiglicol (BDG), neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol (Ortegel CXT) y homólogos superiores de los mismos, tal como, por ejemplo, polietilenglicol (PEG) con masas moleculares medias de entre 200 y 3000. Compuestos OH-funcionales especialmente preferidos adicionales son los poliéteres con masas moleculares medias de desde 200 hasta 4500, en particular de 400 a 2000, en este caso preferiblemente poliéteres iniciados con agua, alilo, butilo o nonilo, en particular aquellos basados en bloques de óxido de propileno (PO) y/o de óxido de etileno (EO).

Si en el marco de una forma de realización preferida se utiliza el al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), en combinación con al menos un disolvente, entonces la relación en masa del catalizador utilizado en total, comprendiendo todos los compuestos catalíticamente activos iguales a y diferentes de la fórmula (VI), con respecto al disolvente asciende preferiblemente a desde 100 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 4, preferiblemente desde 50 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 3 y de manera especialmente preferible desde 25 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 2.

Como aditivos pueden usarse todas las sustancias conocidas según el estado de la técnica, que se usan en la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, tal como, por ejemplo, agentes de expansión, preferiblemente agua para la formación de CO<sub>2</sub> y, en caso necesario, agentes de expansión físicos adicionales, reticulantes y prolongadores de cadena, estabilizadores frente a la degradación oxidativa (los denominados antioxidantes), agentes ignífugos, tensioactivos, biocidas, aditivos que afinan las células, agentes de apertura de células, cargas sólidas, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación, espesantes, colorantes, pigmentos, pastas colorantes, sustancias olorosas, emulsionantes, sustancias tampón y/o sustancias catalíticamente activas adicionales, en particular tal como se definieron anteriormente.

Si se pretende producir espumas de poliuretano como sistemas de poliuretano, puede ser ventajoso utilizar agua como agente de expansión. Preferiblemente se utiliza tanta agua que la cantidad de agua ascienda a de 0,10 a 25,0 pphp (pphp = partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polioli).

También pueden utilizarse agentes de expansión físicos adecuados. Estos son, por ejemplo, CO<sub>2</sub> licuado y líquidos fácilmente volátiles, por ejemplo, hidrocarburos con 3, 4 o 5 átomos de carbono, preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrofluorocarburos, preferiblemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrofluoroclorocarburos, preferiblemente HCFC 141b, hidrofluoroolefinas (HFO) o hidrohaleolefinas como, por ejemplo, 1234ze, 1233zd(E) o 1336mzz, compuestos que contienen oxígeno tal como formiato de metilo, acetona y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferiblemente diclorometano y 1,2-dicloroetano.

Además de agua y los agentes de expansión físicos, también pueden utilizarse otros agentes de expansión químicos, que reaccionan con isocianatos desprendiendo gases, tal como, por ejemplo, ácido fórmico.

Como reticulantes y prolongadores de cadena se denominan los compuestos de bajo peso molecular, reactivos frente a los isocianatos, polifuncionales. Son adecuados, por ejemplo, sustancias terminadas en hidroxilo o amina, tales como glicerina, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, trietanolamina (TEOA), dietanolamina (DEOA) y trimetilolpropano. La concentración de utilización se encuentra habitualmente entre 0,1 y 5 partes, con respecto a 100 partes de polioli, pero también puede diferir de esto según la formulación. En el caso de usar MDI bruto en la espumación de conformación, este asume igualmente una función reticulante. Por tanto, el contenido en reticulantes de bajo peso molecular puede reducirse correspondientemente en el caso de una cantidad creciente de MDI bruto.

Estabilizadores adecuados frente a la degradación oxidativa, los denominados antioxidantes, son preferiblemente todos los captadores de radicales, captadores de peróxido, absorbedores de UV, fotoestabilizadores, formadores de complejos para impurezas de iones metálicos (desactivadores de metal) habituales. Preferiblemente pueden utilizarse compuestos de las siguientes clases de sustancias, o clases de sustancias que contienen los siguientes grupos funcionales, prefiriéndose como sustituyentes en los respectivos cuerpos de base en particular aquellos que presentan grupos reactivos frente a isocianato: 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ácidos benzoicos y benzoatos, fenoles, en particular que contienen sustituyentes terc-butilo y/o metilo en el compuesto aromático, benzofuranonas, diarilaminas, triazinas, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinas, hidroxilaminas, alquil- y arilfosfitos, sulfuros, carboxilatos de cinc, dicetonas. Como fenoles pueden utilizarse, por ejemplo, ésteres a base de ácido 3-(4-hidroxifenil)propiónico tales como trietilenglicol-bis-[propionato de 3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenilo)], propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), o metilendifenoles tales como 4,4'-butiliden-bis-(6-terc-butil-3-metilfenol). Como 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles se prefieren, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol o 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)benzotriazol. Como 2-hidroxibenzofenonas se prefieren, por ejemplo, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona o 2,4-dihidroxibenzofenona. Como benzoatos se prefieren, por ejemplo, 4-hidroxibenzoato de hexadecil-3,5-di-terc-butilo o taninos.

Agentes ignífugos adecuados en el sentido de esta invención son todas las sustancias, que pueden considerarse para ello según el estado de la técnica. Agentes ignífugos preferidos son, por ejemplo, compuestos de fósforo orgánicos líquidos, tales como fosfatos orgánicos libres de halógeno, por ejemplo fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, por ejemplo fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) y fosfato de tris(2-cloroetilo) (TCEP) y fosfonatos orgánicos, por ejemplo fosfonato de dimetilmetano (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP), o sólidos tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Por lo demás son adecuados como agentes ignífugos los compuestos halogenados, por ejemplo polioles halogenados, así como sólidos tales como grafito expandible y melamina.

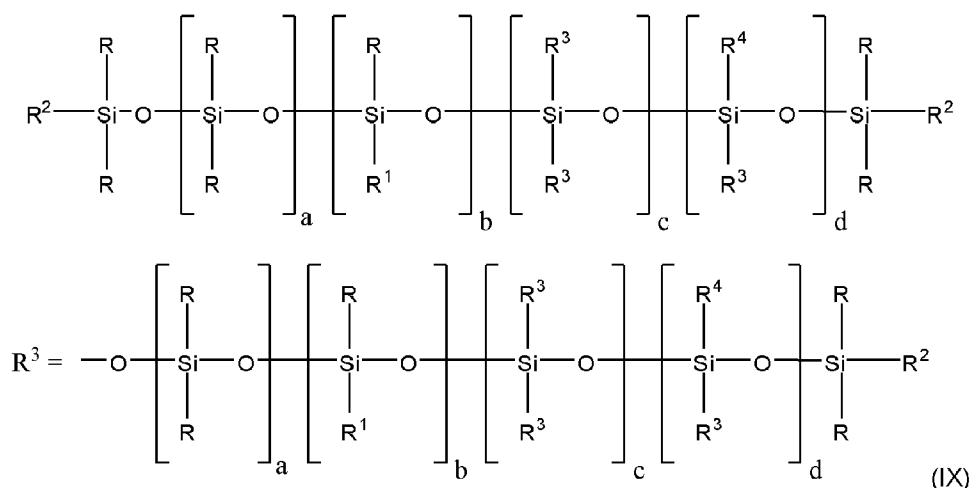
Los tensioactivos, que se utilizan en particular en la producción de espumas de poliuretano, pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que comprenden tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos anfóteros. Como tensioactivos pueden usarse según la invención también emulsionantes poliméricos tales como polioxialquilpoliacrilatos de polialquilo, polivinilpirrolidonas o poli(acetatos de vinilo).

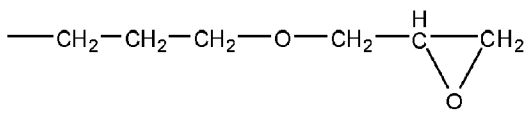
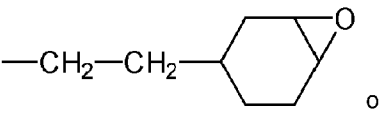
Como biocidas pueden usarse, por ejemplo, productos habituales en el comercio, tales como clorofeno, bencisotiazolina, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxi-etil-s-triazina), clorometilisotiazolina, metilisotiazolina o 1,6-dihidroxi-2,5-dioxohexano, que se conocen con los nombres comerciales BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.

Para influir en las propiedades de espuma de espumas de poliuretano pueden utilizarse en su producción en particular siloxanos o siloxanos organomodificados, pudiendo usarse las sustancias mencionadas en el estado de la técnica. Preferiblemente se utilizan aquellos compuestos, que son especialmente adecuados para los respectivos tipos de espuma (espumas duras, espumas flexibles en caliente, espumas viscoelásticas, espumas de éster, espumas flexibles en frío (espumas HR), espumas semiduras). Siloxanos (organomodificados) adecuados se describen, por ejemplo, en las siguientes publicaciones: EP 0839852, EP 1544235, DE 102004001408, EP 0839852, WO 2005/118668, US 20070072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, EP 867465. La producción de estos compuestos puede tener lugar tal como se describe en el estado de la técnica. Ejemplos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 4147847, EP 0493836 y US 4855379.

Como estabilizadores (de espuma) pueden utilizarse todos los estabilizadores conocidos por el estado de la técnica. Preferiblemente se utilizan estabilizadores de espuma a base de copolímeros de polidialquilsiloxano-polioxialquilenos, tal como se usan en general en la producción de espumas de uretano. Estos compuestos están constituidos preferiblemente de tal manera que, por ejemplo, un copolimerizado de cadena larga de óxido de etileno y de propileno está unido con un resto polidimetilsiloxano. A este respecto, el enlace entre el polidialquilsiloxano y la parte de poliéter puede tener lugar a través de un enlace Si-C o un enlace Si-O-C. Estructuralmente, el o los diferentes poliéteres pueden estar unidos de manera terminal o lateral al polidialquilsiloxano. A este respecto, el resto alquilo o los diferentes restos alquilo pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. A este respecto son especialmente muy ventajosos los grupos metilo. A este respecto, el polidialquilsiloxano puede ser lineal o también contener ramificaciones. Estabilizadores, en particular estabilizadores de espuma, adecuados se describen entre otros en los documentos US 2834748, US2917480 así como US3629308. Estabilizadores adecuados pueden adquirirse de Evonik Industries AG con el nombre comercial TEGOSTAB®.

Los siloxanos adecuados, que pueden utilizarse en el uso según la invención de los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) y/o de los compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes en la producción de espumas de poliuretano, tienen en particular la siguiente estructura:



- 5 en la que
- a es independientemente entre sí de 0 a 500, preferiblemente de 1 a 300 y en particular de 2 a 150,
- 10 b es independientemente entre sí de 0 a 60, preferiblemente de 1 a 50 y en particular de 1 a 30,
- c es independientemente entre sí de 0 a 10, preferiblemente 0 o de > 0 a 5,
- d es independientemente entre sí de 0 a 10, preferiblemente 0 o de > 0 a 5,
- 15 con la condición de que por molécula de fórmula (IX) el número medio  $\Sigma d$  de las unidades T [SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>O] y el número medio  $\Sigma c$  de las unidades Q [SiR<sup>3</sup>R<sup>3</sup>O] por molécula en cada caso no sea mayor de 50, el número medio  $\Sigma a$  de las unidades D [SiRRO] por molécula no sea mayor de 2000 y el número medio  $\Sigma b$  de la unidades siloxi que portan R<sup>1</sup> por molécula no sea mayor de 100,
- 20 R es independientemente entre sí al menos un resto del grupo de restos hidrocarbonados lineales, cíclicos o ramificados, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, con desde 1 hasta 20 átomos de C, sin embargo preferiblemente un resto metilo,
- 25 R<sup>2</sup> es independientemente entre sí R<sup>1</sup> o R,
- R<sup>1</sup> es distinto de R e independientemente entre sí un resto orgánico y/o un resto poliéter, preferiblemente R<sup>1</sup> es un resto seleccionado del grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R''
- 30 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R''
- O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>y</sub>-R'
- CH<sub>2</sub>-R<sup>IV</sup>
- 35 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(O)<sub>x</sub>-R<sup>IV</sup>
- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>OH
- 40 
CCCC1OC1
- 
CCCC1CCC2OC2C1
- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,
- 45 en los que

## ES 2 845 619 T5

- x de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50,
- x' 0 o 1,
- 5 y de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50,
- z de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 10,
- 10 R' es independientemente entre sí un grupo alquilo o arilo dado el caso sustituido, por ejemplo, con restos alquilo, restos arilo o restos halogenoalquilo o halogenoarilo, con de 1 a 12 átomos de C, pudiendo encontrarse dentro de un resto R<sup>I</sup> y/o de una molécula de fórmula (IX) sustituyentes R' diferentes entre sí, y
- 15 R'' significa independientemente entre sí un resto hidrógeno o un grupo alquilo con de 1 a 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R''' con R''' = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-O-R', un grupo alquilarilo, tal como, por ejemplo, un grupo bencilo, el grupo -C(O)NH-R',
- 20 R<sup>IV</sup> es un resto hidrocarbonado lineal, cíclico o ramificado, también sustituido adicionalmente, por ejemplo, sustituido con halógenos, con de 1 a 50, preferiblemente de 9 a 45, preferiblemente de 13 a 37 átomos de C,
- 25 R<sup>4</sup> puede ser independientemente entre sí R, R<sup>I</sup> y/o un resto con sustituido con heteroátomos, funcionalizado, orgánico, saturado o insaturado, seleccionado del grupo de los restos alquilo, arilo, cloroalquilo, cloroarilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, acriloxiarilo, acriloxialquilo, metacriloxialquilo, metacriloxipropilo o vinilo,
- 30 con la condición de que al menos un sustituyente de R<sup>I</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> no sea igual a R. Las diferentes unidades monoméricas de los componentes indicados en las fórmulas (cadenas de siloxano o cadena de polioxialquilo) pueden estar constituidas por bloques entre sí con un número arbitrario de bloques y presentar una secuencia arbitraria o una distribución estadística. Los índices usados en las fórmulas deben considerarse valores medios estadísticos.
- 35 La producción de los siloxanos de fórmula (IX) puede tener lugar según los métodos conocidos tal como, por ejemplo, la reacción de hidrosililación catalizada por metales nobles de compuestos, que contienen un doble enlace, con hidrosiloxanos correspondientes, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1520870. Por la presente, el documento EP 1520870 se incorpora como referencia y se considera parte del contenido de divulgación de la presente invención.
- 40 Como compuestos, que presentan al menos un doble enlace por molécula, pueden utilizarse, por ejemplo,  $\alpha$ -olefinas, vinilpolioxialquilenos y/o alilpolioxialquilenos. Preferiblemente se utilizan vinilpolioxialquilenos y/o alilpolioxialquilenos. Vinilpolioxialquilenos especialmente preferidos son, por ejemplo, vinilpolioxialquilenos con un peso molar en el intervalo de desde 100 g/mol hasta 8.000 g/mol, que pueden estar constituidos por los monómeros óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno por bloques o distribuidos estadísticamente y que pueden estar ocupados en los extremos tanto de manera hidroxifuncional como con una función metil éter o una función acetoxi. Alilpolioxialquilenos especialmente preferidos son, por ejemplo,
- 45 alilpolioxialquilenos con un peso molar en el intervalo de desde 100 g/mol hasta 5.000 g/mol, que pueden estar constituidos por los monómeros óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno por bloques o distribuidos estadísticamente y que pueden estar ocupados en los extremos tanto de manera hidroxifuncional como con una función metil éter o una función acetoxi. De manera especialmente preferible se utilizan como compuestos, que presentan al menos un doble enlace por molécula, las  $\alpha$ -olefinas mencionadas en los ejemplos, alcohol alílico, 1-hexenol, vinilpolioxialquilenos y/o alilpolioxialquilenos así como alilglicidil éter y óxido de
- 50 vinilciclohexeno.
- 55 Preferiblemente, en el marco de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención) se utilizan siloxanos de fórmula (IX), en la que a es independientemente entre sí de 1 a 300, b es independientemente entre sí de 1 a 50, c es independientemente entre sí de 0 a 4, d es independientemente entre sí de 0 a 4, con la condición de que por molécula de fórmula (IX) el número medio  $\sum d$  de las unidades T y el número medio  $\sum c$  de las unidades Q por molécula en cada caso no sea mayor de 20, el número medio  $\sum a$  de las unidades D por molécula no sea mayor de 1500 y el número medio  $\sum b$  de las unidades siloxi que portan R<sup>I</sup> por molécula no sea mayor de 50.
- 60 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención) se utilizan siloxanos de fórmula (IX), en la que R<sup>I</sup> es independientemente entre sí un resto orgánico
- 65 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R''
- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R''

-CH<sub>2</sub>-R<sup>IV</sup>,

en los que x es de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50 e y es de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50, R' pueden ser diferentes independientemente entre sí y representan restos metilo, etilo y/o fenilo. R'' significa independientemente entre sí un resto hidrógeno o un grupo alquilo con de 1 a 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R''' con R''' = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-O-R', un grupo alquilarilo, tal como, por ejemplo, un grupo bencilo, el grupo -C(O)NH-R', R<sup>IV</sup> es un resto hidrocarbonado lineal, cíclico o ramificado, dado el caso sustituido, por ejemplo, sustituido con halógenos, con de 1 a 50, preferiblemente de 9 a 45, preferiblemente de 13 a 37 átomos de C.

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención), preferiblemente para la producción de espumas duras, se utilizan siloxanos de fórmula (IX), en la que R<sup>1</sup> es independientemente entre sí un resto orgánico seleccionado del grupo que comprende

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R'' y/o

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R'' y/o

-CH<sub>2</sub>-R<sup>IV</sup>, en los que x es de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50, y es de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50, R' es metilo y R'' significa independientemente entre sí un resto hidrógeno o un grupo alquilo con de 1 a 4 átomos de C, un grupo C(O)-R''' con R''' = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-O-R', un grupo alquilarilo, tal como, por ejemplo, un grupo bencilo, el grupo C(O)NH-R', suponiendo el porcentaje molar de unidades oxietileno con respecto a la cantidad total de unidades oxialquileno al menos el 70% de las unidades oxalquileno, es decir  $x/(x+y) > 0,7$ . Con esta condición previa se prefiere además que la cadena de polioxialquileno porte en el extremo un hidrógeno. Con estas condiciones previas, según una forma de realización preferida adicional de la invención (en particular en el marco del uso según la invención) se usan siloxanos de fórmula (IX), en los que las unidades oxalquileno contenidas en el resto R<sup>1</sup> son exclusivamente unidades oxietileno y a este respecto el resto R'' no es hidrógeno.

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención), preferiblemente para la producción de espumas flexibles de bloque, se utilizan siloxanos de fórmula (IX), en la que R<sup>1</sup> es independientemente entre sí un resto orgánico seleccionado del grupo que comprende

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R'' y/o

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)<sub>y</sub>-R'' y/o

-CH<sub>2</sub>-R<sup>IV</sup>, en los que x es de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50, y es de 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular de 1 a 50, R' es metilo y R'' significa independientemente entre sí un resto hidrógeno o un grupo alquilo con de 1 a 4 átomos de C, un grupo C(O)-R''' con R''' = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-O-R', un grupo alquilarilo, tal como, por ejemplo, un grupo bencilo, el grupo C(O)NH-R', suponiendo el porcentaje molar de unidades oxietileno con respecto a la cantidad total unidades oxialquileno como máximo el 60% de las unidades oxalquileno, es decir  $x/(x+y) < 0,6$ .

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención) se usan siloxanos de fórmula (IX), en los que en la hidrosililación se utilizan, entre otros, olefinas, con lo que R<sup>1</sup> está compuesto al menos en el 10% en moles, preferiblemente en al menos el 20% en moles, de manera especialmente preferible en al menos el 40% en moles por CH<sub>2</sub>-R<sup>IV</sup>, siendo R<sup>IV</sup> un hidrocarburo lineal o ramificado con de 9 a 17 átomos de carbono.

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención) se usan siloxanos de fórmula (IX), en los que las posiciones de extremo, o también denominadas alfa y omega, en el siloxano están funcionalidades al menos parcialmente con restos R<sup>1</sup>. A este respecto, al menos el 10% en moles, preferiblemente al menos el 30% en moles, de manera especialmente preferible al menos el 50% en moles de las posiciones terminales están funcionalizadas con restos R<sup>1</sup>.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención (en particular en el marco del uso según la invención) se usan siloxanos de fórmula (IX), en los que en media estadística como máximo el 50%, preferiblemente como máximo el 45%, de manera especialmente preferible como máximo el 40% de todo el peso molar medio del siloxano recae sobre la masa molar acumulada de todos los restos, dado el caso diferentes, R<sup>1</sup> en el siloxano.

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención) se usan siloxanos de fórmula (IX), en los que el resto R representa metilo y los elementos estructurales con el índice a se encuentran en mayor número que los elementos estructurales con el índice b, de modo que el cociente a/b es al menos igual a siete, preferiblemente mayor de 10, de manera especialmente preferible mayor de 12.

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención) se usan siloxanos de fórmula (IX), en los que las unidades oxalquileno contenidas en el resto R<sup>1</sup> son exclusivamente unidades oxietileno y a este respecto el resto R<sup>2</sup> no es hidrógeno.

Los siloxanos pueden utilizarse en el marco de la presente invención (en particular en el marco del uso según la invención) también como parte de composiciones con diferentes medios portadores. Como medios portadores se tienen en cuenta, por ejemplo, glicoles, tal como por ejemplo monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG), propilenglicol (PG) o dipropilenglicol (DPG), alcoxilatos o aceites de origen sintético y/o natural.

Preferiblemente, a la composición para la producción de sistemas de poliuretano, preferiblemente de espumas de poliuretano, se le añaden tantos de los siloxanos de fórmula (IX), que el porcentaje en masa de compuestos de fórmula (IX) en el sistema de poliuretano acabado, preferiblemente la espuma de poliuretano, ascienda a desde el 0,01 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3% en peso.

Los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI) según la invención, compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes, se usan preferiblemente en la producción de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano.

Puede ser ventajoso que en la producción del sistema de poliuretano se produzca y/o se utilice una composición, que presenta al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), tal como se definió anteriormente, según la invención y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, al menos un componente de polioli, dado el caso al menos un componente de isocianato así como opcionalmente uno o varios agentes de expansión, y se haga reaccionar esta composición. De manera especialmente preferible se utilizan aquellas composiciones, que presentan las sustancias descritas anteriormente en el uso o componentes para la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano.

Un objeto adicional de la invención radica en el uso del compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) descrito anteriormente, y/o de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, para la producción de poliuretanos con bajo nivel de emisión, en particular de espumas de poliuretano con bajo nivel de emisión, concretamente de manera ventajosa con bajos niveles de emisión en cuanto a emisiones de compuestos que contienen nitrógeno, tal como se mencionaron anteriormente también emisiones de amina, ventajosamente con bajos niveles de emisión en cuanto a emisiones de dimetilformamida (DMF), y/o ventajosamente con bajos niveles de emisión en cuanto a emisiones de aldehído, en particular emisiones de formaldehído. Con respecto al término "con bajos niveles de emisión" se remite a la descripción anterior y las explicaciones en la misma, en particular los métodos de prueba. Con respecto a configuraciones preferidas de este objeto se remite igualmente a la descripción anterior, en particular a dichas formas de realización preferidas.

Un objeto adicional de la invención radica en el uso del compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) descrito anteriormente, y/o de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, para la producción de poliuretanos inodoros, preferiblemente de espumas de poliuretano inodoras, en particular de espumas flexibles de poliuretano inodoras. Con respecto al término "inodoro" se remite a la descripción anterior y las explicaciones en la misma. Con respecto a configuraciones preferidas de este objeto se remite igualmente a la descripción anterior, en particular a dichas formas de realización preferidas.

Un objeto adicional de la invención radica en el uso del compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) descrito anteriormente, y/o de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, para la producción de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano, resistentes el envejecimiento. Con respecto al término "resistentes el envejecimiento" se remite a la descripción anterior y las explicaciones y métodos de prueba en la misma. Con respecto a configuraciones preferidas de este objeto se remite igualmente a la descripción anterior, en particular a dichas formas de realización preferidas.

Un objeto adicional de la invención radica en el uso del compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) descrito anteriormente, y/o de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, para la producción de sistemas de poliuretano, en particular de espumas de poliuretano, preferiblemente de poliuretanos, minimizados en cuanto al cambio de coloración, para la aplicación en la industria del automóvil, en particular en habitáculos de automóviles, por ejemplo, como techos, revestimientos internos de puertas, parasoles troquelados, volantes y/o sistemas de asiento. Minimizados en cuanto al cambio de coloración significa que los sistemas de poliuretano proporcionados usando catalizadores que contienen nitrógeno según la invención conducen en particular a menores cambios de coloración de plásticos, en particular revestimientos de plástico, en habitáculos de automóviles que aquellos sistemas de poliuretano, que se producen utilizando catalizadores convencionales según el estado de la técnica, en particular de aminas no según la invención, tal como puede mostrarse, por ejemplo, mediante una prueba de cambio de coloración de PVC. También en este caso se remite a la descripción anterior y las explicaciones y los métodos de prueba en la misma. Con respecto a configuraciones preferidas de este objeto se remite igualmente a la descripción anterior, en particular a dichas formas de realización preferidas.

Un objeto adicional de la invención radica en el uso del compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) descrito anteriormente, y/o de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, para la producción de sistemas de poliuretano con un margen de procesamiento amplio, en particular de espumas de poliuretano semiduras (espumas duras de células abiertas, en particular para la aplicación como techos en habitáculos de automóviles). "Margen de procesamiento amplio" quiere decir que ventajosamente es posible un margen de variación mayor de la concentración de utilización de los compuestos que contienen nitrógeno según la invención sin influir negativamente en las propiedades de material deseadas, por ejemplo, la apertura de células de la espuma o la distribución de densidad aparente a través del bloque de espuma, con respecto a catalizadores de amina comparables o utilizados habitualmente para tales aplicaciones según el estado de la técnica. También en este caso se remite a la descripción anterior y las explicaciones y los métodos de prueba en la misma. Con respecto a configuraciones preferidas de este objeto se remite igualmente a la descripción anterior, en particular a dichas formas de realización preferidas.

Un objeto adicional de la invención es una composición que contiene al menos un componente de polioliol, presentando la composición al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) tal como se definió y se describió anteriormente, y/o los compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes, presentando la composición preferiblemente al menos un componente de isocianato, y estando contenido el compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) preferiblemente como mezcla de productos técnica, tal como se describió anteriormente, y comprendiendo la composición preferiblemente catalizadores de amina adicionales distintos de fórmula (VI).

A este respecto, la relación molar de la cantidad total de los catalizadores que contienen nitrógeno, que comprenden los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI), con respecto a la cantidad total de los grupos reactivos con isocianatos del componente de polioliol asciende preferiblemente a desde  $4 \times 10^{-4}$  con respecto a 1 hasta 0,2 con respecto a 1.

Se prefiere que los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI), compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes, se utilicen en una proporción en masa de desde 0,01 hasta 20,0 partes (pphp), preferiblemente de 0,01 a 5,00 partes y de manera especialmente preferible de 0,02 a 3,00 partes con respecto a 100 partes (pphp) de componente de polioliol.

La composición según la invención puede presentar adicionalmente uno o varios agentes de expansión, tal como se han descrito anteriormente. Además de o en lugar de agentes de expansión, la composición según la invención puede presentar sustancias aditivas/agentes auxiliares o aditivos adicionales, que se utilizan en la producción de sistemas de poliuretano, preferiblemente espumas de poliuretano. Una selección de agentes auxiliares/sustancias aditivas/aditivos adecuados, tales como, por ejemplo, estabilizadores de espuma o agentes ignífugos, ya se describió anteriormente en la producción de los sistemas de poliuretano, en particular de las espumas de poliuretano.

El procesamiento de las composiciones según la invención para dar sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano, puede tener lugar según todos los procedimientos familiares para el experto en la técnica, por ejemplo en el procedimiento de mezclado manual o preferiblemente con ayuda de máquinas de espumación, en particular máquinas de espumación de baja presión o de alta presión. A este respecto, pueden utilizarse procedimientos discontinuos, por ejemplo, para la producción de espumas de moldeo, frigoríficos, asientos de automóvil y paneles, o procedimientos continuos, por ejemplo, en placas aislantes, elementos compuestos de metal, espumas de bloque o en procedimientos de pulverización.

Pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el experto en la técnica para la producción de espumas de poliuretano. Así, el proceso de espumación puede tener lugar, por ejemplo, tanto en la dirección horizontal como vertical, en instalaciones discontinuas o continuas. Igualmente, las composiciones utilizadas según la invención pueden utilizarse para la tecnología de CO<sub>2</sub>. El uso en máquinas de baja presión y de alta presión es posible, pudiendo dosificarse las composiciones tanto directamente a la cámara de mezclado como mezclarse ya antes de la cámara de mezclado con uno de los componentes que llegan después a la cámara de mezclado. El mezclado puede tener lugar también en el tanque de materia prima.

Por medio del uso según la invención de compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI), y/o de los compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes, pueden obtenerse los sistemas de poliuretano según la invención descritos a continuación.

Un objeto adicional de la presente invención es una composición, adecuada para la utilización en la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, que contiene

(a) al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI), ventajosamente en una cantidad total de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,

65

- (b) opcionalmente 1-(3-aminopropil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,
- 5 (c) opcionalmente 1-(2-aminoetil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,
- (d) opcionalmente 1-(2-hidroxietil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,
- 10 (e) opcionalmente 1-(3-hidroxipropil)pirrolidina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, preferiblemente del 20-95% en peso, en particular del 30-70% en peso,
- (f) opcionalmente trimetilendiamina, ventajosamente en una cantidad de  $\geq 5\%$  en peso, en particular del 20-95% en peso, preferiblemente del 30-70% en peso,
- 15 (g) opcionalmente etilendiamina (EDA), ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,
- (h) opcionalmente 1,4-butanodiol, ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,
- 20 (i) opcionalmente monoetilenglicol (MEG), ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,
- 25 (j) opcionalmente dietilenglicol (DEG) ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,
- (k) opcionalmente monoetanolamina (MEA) ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,
- 30 (l) opcionalmente propilenglicol (PG) ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso,
- 35 (m) opcionalmente dipropilenglicol (DPG) ventajosamente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso, y/o
- (n) opcionalmente trimetilenglicol, butildiglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, trietilendiamina, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, N-etil-2,2-dimetil-2-silamorfolina, N-(2-aminoetil)morfolina, N-(2-hidroxietil)morfolina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilaminoetanol, bis(2-dimetilaminoetil éter), N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil) éter, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, N-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,4,6-triazabicyclo[3.3.0]oct-4-eno, 1,1,3,3-tetrametilguanidina y/o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, ventajosamente en una cantidad total de  $\leq 95\%$  en peso, en particular del 20-90% en peso, preferiblemente del 30-80% en peso.

45 En el sentido del objeto mencionado anteriormente de la presente invención son composiciones especialmente preferidas aquellas composiciones, en las que se usa al menos un compuesto que contiene nitrógeno de fórmula (VI) y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente en combinación con b), con c), con d), con e), con f), con g), con h), con i), con j), con k), con l), con m), con n), con b) y h), con c) y h), con d) y h), con e) y h), con n) y h), con b) y i), con c) y i), con d) y i), con e) y i), con b) y j), con c) y j), con d) y j), con e) y j), con n) y j), con b) y l), con c) y l), con d) y l), con e) y l), con n) y l), con b) y m), con c) y m), con d) y m), con e) y m), con n) y m), con b) y d), con b), d) y h), con b), d) y i), con b), d) y j), con b), d) y l), con b), d) y m), con b) y n), con c) y n), con d) y n), con e) y n), con f) y n), con g) y n), con h) y n), con i) y n), con j) y n), con k) y n), con l) y n), con m) y n), con b), d) y n), con b), d), h) y n), con b), d), i) y n) con b), d), j) y n), con b), d), l) y n) o con b), d), m) y n).

55 Por tanto, una posibilidad adicional de la presente solicitud es un sistema de poliuretano, que puede obtenerse mediante un uso tal como se describió anteriormente.

60 Estos sistemas de poliuretano son preferiblemente espumas de poliuretano, preferiblemente espumas duras de poliuretano, espumas flexibles de poliuretano, espumas viscoelásticas, espumas altamente elásticas, las denominadas "espumas de alta resiliencia" (HR), espumas de poliuretano semiduras, espumas de poliuretano deformables térmicamente o espumas integrales. A este respecto, la denominación poliuretano debe entenderse a este respecto como término general para un polímero producido a partir de di- o poliisocianatos y polioles u otra especie reactiva frente a isocianato, tal como, por ejemplo, aminas, no teniendo que ser el enlace uretano el tipo de enlace exclusivo o predominante. También están incluidos expresamente los poliisocianuratos y las poliureas.

65

5 El sistema de poliuretano, en particular espuma de poliuretano, se caracteriza preferiblemente porque esa una espuma dura de poliuretano, una espuma flexible de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma de alta resiliencia (HR), una espuma de poliuretano semidura, una espuma de poliuretano deformable térmicamente o una espuma integral, presentando preferiblemente un porcentaje en masa de compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (VI), y/o de los compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes o de los restos obtenidos mediante la reacción de los mismos en la espuma de poliuretano terminada de desde el 0,005 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 3% en peso, de manera especialmente preferible del 0,1 al 1% en peso.

10 En una forma de realización preferida, en el caso de las espumas de poliuretano que pueden producirse según la invención se trata de espumas de poliuretano de células abiertas, en particular espumas flexibles, de manera especialmente preferible espumas flexibles en caliente. De células abiertas quiere decir en el marco de la presente invención que una espuma presenta una buena permeabilidad al aire (= porosidad). La permeabilidad al aire de la espuma puede determinarse mediante una medición de la presión dinámica en la espuma. La medición de la presión dinámica puede tener lugar basándose en la norma EN 29053. Si la presión dinámica medida se indica en mm de columna de agua, entonces las espumas de poliuretano de células abiertas, en particular espumas flexibles de poliuretano, presentan una presión dinámica de menos de 100 mm, preferiblemente  $\leq 50$  mm de columna de agua, determinada según el método de medición descrito en los ejemplos.

20 Una composición preferida para la producción de espuma de poliuretano o de poliisocianurato en el sentido de la presente invención presenta una densidad aparente (RG) de preferiblemente 5 a 800, en particular de 5 a 300, preferiblemente de 5 a 150, de manera especialmente preferible de 10 a 90 kg/m<sup>3</sup> y tiene en particular la siguiente composición:

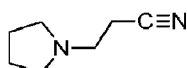
Componente	Porcentaje en peso
Poliol	el 100
Catalizador (de amina)	del 0,05 al 5
Catalizador de estaño	del 0 al 5, preferiblemente del 0,001 al 2
Catalizador de trimerización de potasio	del 0 al 10
Siloxano	del 0,1 al 15, preferiblemente del 0,2 al 7
Agua	del 0 a < 25, preferiblemente del 0,1 al 15
Agente de expansión	del 0 al 130
Agente ignífugo	del 0 al 70
Cargas	del 0 al 150
Aditivos adicionales	del 0 al 20
Índice de isocianato:	mayor de 15

25 Es posible el uso de sistemas de poliuretano, en particular de espumas de poliuretano, tal como se describió anteriormente, como aislamiento de frigoríficos, placa de aislamiento, elemento de intercalación, aislamiento de tuberías, espuma de pulverización, espuma enlatada de 1 y 1,5 componentes, imitación de madera, espuma de modelado, espuma de floristería, espuma de embalaje, colchón, acolchado de muebles, espuma de moldeo de muebles, cojín, "espuma Rebonded", espuma esponjada, acolchado de asiento de automóvil, reposacabezas, tablero de instrumentos, revestimiento interno de automóvil, techo de automóvil, material de absorción de ruidos, volante, suelta de zapato, espuma de reverso de alfombra, espuma de filtración, espuma de sellado, sellante y adhesivo o para la producción de productos correspondientes.

35 Ejemplos, todos los ejemplos expuestos a continuación no son conformes a la invención producción de compuestos que contienen nitrógeno

40 La 1-(3-aminopropil)pirrolidina (CAS 23159-07-1) necesaria para la síntesis de los compuestos se produjo, tal como se conoce según el estado de la técnica, a través de la adición de Michael de acrilonitrilo a pirrolidina y posterior hidrogenación del nitrilo generado así como destilación fina final.

**Ejemplo de síntesis 1: Producción de 1-pirrolidinopropanonitrilo**

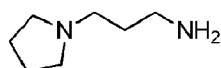


45

Producto químico	CAS	Proveedor
Acrilonitrilo, >99%	107-13-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Pirrolidina, 99%	123-75-1	ABCR
Diclorometano	75-09-2	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Hidróxido de sodio, ≥99%, p.a.	1310-73-2	Karl Roth GmbH
Cloruro de sodio, ≥99,8%, extrafino	7647-14-5	Karl Roth GmbH
Metanol, ≥99,8%	67-56-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH

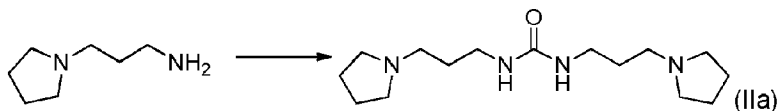
En un matraz de cinco bocas de 6 l equipado con embudo de goteo, termómetro, agitador KPG y alimentación de nitrógeno se disponen previamente a temperatura ambiente 2224 ml de agua y se inertiza el recipiente de reacción. Entonces se añadieron lentamente 861,2 ml (737,18 g, 10,37 mol) de pirrolidina, aumentando la temperatura hasta 35°C. El aparato de reacción se inertizó de nuevo a través del embudo de goteo y este se llenó con 625 ml (500 g, 9,42 mol) de acrilonitrilo. Por medio de un baño de enfriamiento se enfrió la disolución de amina hasta -5°C y luego se empezó con la adición del acrilonitrilo. A lo largo de 5 horas se reguló la velocidad de goteo de tal manera que la temperatura de reacción no superase los 5°C. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se siguió agitando una hora. Luego se añadieron 2,1 l de una lejía de sosa acuosa al 33% en peso, tras lo cual se formó una suspensión lechosa. Tras la decantación a un embudo de separación se produjo la separación de fases y se separó la fase orgánica superior, turbia, que todavía contiene agua. Para una mejor separación de fases se añadieron 200 ml de diclorometano y 50 ml de una solución salina saturada en frío. Se secó la fase orgánica superior, ligeramente opaca, sobre sulfato de magnesio y se concentró el disolvente en el evaporador rotativo. La destilación fina siguiente proporcionó 1,25 kg de un aceite claro, ligeramente amarillo, cuyo análisis espectroscópico de RMN concordaba con lo esperado. Una medición de GC confirmó una pureza de > 95%.

### Ejemplo de síntesis 2: Producción de 1-(3-aminopropil)pirrolidina



La siguiente hidrogenación del 1-pirrolidinopropanonitrilo producido anteriormente tuvo lugar por medio de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% en peso) tal como se describe por Krupka y Jiri *et al.* en - "Hydrogenation of 3-(dimethylamino)-propionitrile over palladium catalysts" (Czechoslovak Chemical Communications, 65 (11), 1805-1819; 2000). La mezcla de reacción bruta obtenida se mezcló con el agente auxiliar de filtración Celite®, se filtró y se lavó posteriormente con metanol. El disolvente se concentró y el producto bruto se sometió a una destilación fina, pasándose la fracción principal en el vacío de la bomba de membrana a 24 mbar a una temperatura de cabeza de 90°C. Un procedimiento electroquímico alternativo se describe en el documento SU1421738 (A1).

### Ejemplo de síntesis 3: Producción de un compuesto según (IIa)

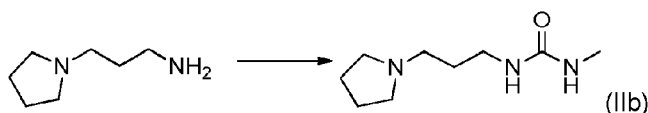


Producto químico	CAS	Proveedor
Urea, p.a.	57-13-6	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
1-(3-Aminopropil)pirrolidina	23159-07-1	

En un matraz de cuatro bocas, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 19,82 g (0,33 mol) de urea y se dotaron de 84,62 g (0,66 mol) de 1-(3-aminopropil)pirrolidina. Tras una inertización del aparato de reacción por medio de nitrógeno se calentó hasta 130°C, disolviéndose la urea. A este respecto, una ligera corriente de nitrógeno garantizaba la atmósfera de gas inerte continua y el avance de la reacción pudo reconocerse por una pérdida de amoníaco continua, que pudo demostrarse por medio de papel indicador en la salida de gas. Tras un tiempo de reacción total de 32 horas se aplicó a la mezcla de productos viscosa a 130°C, ligeramente amarillenta, un vacío de bomba de aceite de > 1 mbar y así se eliminó mediante destilación el educto en exceso así como los demás componentes

volátiles. Tras el enfriamiento pudo obtenerse el producto deseado de fórmula (IIa) como un producto cristalino de blanco a ligeramente de color beis. Los análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN correspondían a lo esperado y confirmaron la formación de producto deseado.

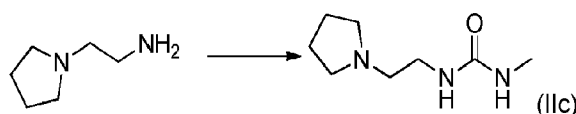
#### 5 Ejemplo de síntesis 4: Producción de un compuesto de fórmula (IIb)



Producto químico	CAS	Proveedor
1-Metilurea	598-50-5	TCI Deutschland GmbH
1-(3-Aminopropil)pirrolidina	23159-07-1	

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 40,75 g (0,55 mol) de 1-metilurea y 70,52 g (0,55 mol) de la 1-(3-aminopropil)pirrolidina producida anteriormente. Entonces se inertizó el aparato de reacción con nitrógeno y se calentó hasta una temperatura de reacción de  $110^{\circ}\text{C}$ , fundiéndose en el intervalo de temperatura de  $\sim 90^{\circ}\text{C}$  la metilurea y generándose una disolución clara e incolora. Se observó una pérdida de amoníaco continua, que pudo detectarse por medio de un papel indicador en la salida de gas. Tras un tiempo de reacción de 17 horas se aumentó la temperatura de reacción hasta  $130^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo durante 17 horas más. Después de que no pudiera detectarse ninguna pérdida de amoníaco significativa más, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Así pudieron obtenerse 101 g de un producto ligeramente amarillo, altamente viscoso, de fórmula (IIb), confirmando el análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN la formación de producto.

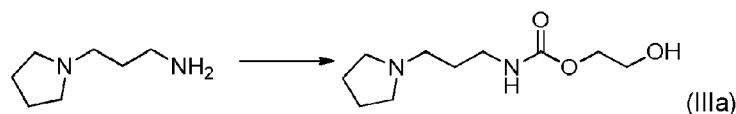
#### Ejemplo de síntesis 5: Producción de un compuesto de fórmula (IIc)



Producto químico	CAS	Proveedor
1-Metilurea	598-50-5	TCI Deutschland GmbH
1-(2-Aminoetil)pirrolidina	7154-73-6	ABCR

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 40,75 g (0,55 mol) de 1-metilurea y 62,80 g (0,55 mol) de 1-(2-aminoetil)pirrolidina. Entonces se inertizó el aparato de reacción con nitrógeno y se calentó hasta una temperatura de reacción de  $100^{\circ}\text{C}$ , fundiéndose la metilurea y generándose una disolución clara e incolora. Se observó una pérdida de amoníaco continua, que pudo detectarse por medio de un papel indicador en la salida de gas. Tras un tiempo de reacción de 32 horas ya no pudo detectarse ninguna pérdida de amoníaco significativa más y la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Así pudieron obtenerse 92,2 g de un producto claro, ligeramente parduzco y altamente viscoso de fórmula (IIc), confirmando el análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN la formación de producto.

#### Ejemplo de síntesis 6: Producción de un compuesto de fórmula (IIIa)

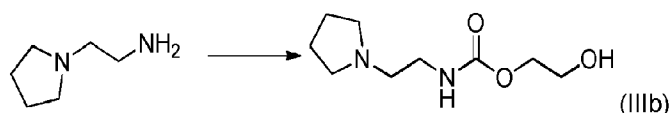


Producto químico	CAS	Proveedor
Carbonato de etileno, 98%	96-49-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Acetona, 99,6%	67-64-1	Acros Organics

Producto químico	CAS	Proveedor
1-(3-Aminopropil)pirrolidina	23159-07-1	

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 51,29 g (0,4 mol) de 1-(3-aminopropil)pirrolidina, se inertizó el aparato de reacción con nitrógeno y se enfrió con un baño de frío hasta 0°C. En un embudo de goteo se dispusieron previamente 35,22 g (0,4 mol) de carbonato de etileno disueltos en 35 ml de agua desmineralizada y luego se añadieron mediante goteo en el plazo de 4 horas de tal manera que no se superase una temperatura de reacción de 5 - 10°C. Luego se dejó calentar la mezcla básica de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante cinco horas más. Al día siguiente se añadieron aproximadamente 100 ml de acetona al producto y se pasó la mezcla de reacción a un matraz redondo de una sola boca. En el evaporador rotativo se eliminaron finalmente de manera sucesiva los disolventes así como todos los componentes volátiles hasta una temperatura de baño final de 60°C y un vacío de bomba de aceite de < 1 mbar. Así pudieron obtenerse 84,8 g de un producto claro, viscoso, de fórmula (IIIa). El análisis espectroscópico de <sup>13</sup>C-RMN del producto coincidía con lo esperado.

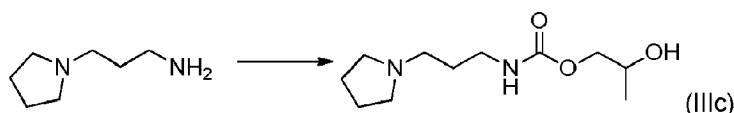
#### 15 Ejemplo de síntesis 7: Producción de un compuesto de fórmula (IIIb)



Producto químico	CAS	Proveedor
Carbonato de etileno, 98%	96-49-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Acetona, 99,6%	67-64-1	Acros Organics
1-(2-Aminoetil)pirrolidina	7154-73-6	ABCR

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 45,08 g (0,4 mol) de 1-(2-aminoetil)pirrolidina, se inertizó el aparato de reacción con nitrógeno y se enfrió con un baño de frío hasta 0°C. En un embudo de goteo se dispusieron previamente 35,22 g (0,4 mol) de carbonato de etileno disueltos en 35 ml de agua desmineralizada y luego se goteó en el plazo de 4 horas de tal manera que no se superase una temperatura de reacción de 5 - 10°C. Luego se dejó calentar la mezcla básica de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante cinco horas más. Al día siguiente se añadieron aproximadamente 100 ml de acetona al producto y se pasó la mezcla de reacción a un matraz redondo de una sola boca. En el evaporador rotativo se eliminaron finalmente de manera sucesiva los disolventes así como todos los componentes volátiles hasta una temperatura de baño final de 60°C y un vacío de bomba de aceite de < 1 mbar. Así pudieron obtenerse 84,8 g de un producto claro, viscoso, de fórmula (IIIb). El análisis espectroscópico de <sup>13</sup>C-RMN del producto coincidía con lo esperado.

#### 35 Ejemplo de síntesis 8: Producción de un compuesto de fórmula (IIIc)

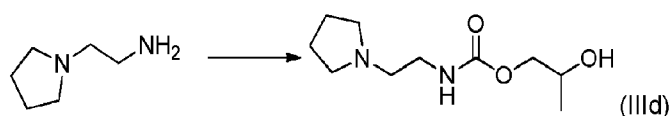


Producto químico	CAS	Proveedor
Carbonato de propileno, 99%	108-32-7	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
1-(3-Aminopropil)pirrolidina	23159-07-1	

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 51,29 g (0,4 mol) de 1-(3-aminopropil)pirrolidina, se inertizó el aparato de reacción con nitrógeno y se enfrió con un baño de frío hasta 0°C. Por medio de un embudo de goteo se añadieron mediante goteo 40,84 g (0,4 mol) de carbonato de propileno en el plazo de 4 horas de tal manera que no se superase una temperatura de reacción de 5 - 10°C. Luego se dejó calentar la mezcla básica de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante cinco horas más. Al día siguiente se pasó la mezcla de reacción a un matraz redondo de una sola boca y en el evaporador rotativo se eliminaron finalmente de

manera sucesiva todos los componentes volátiles hasta una temperatura de baño final de 60°C y un vacío de bomba de aceite de < 1 mbar. Así pudieron obtenerse 91 g de un producto claro, viscoso, de fórmula (IIIc). El análisis espectroscópico de <sup>13</sup>C-RMN del producto coincidía con lo esperado.

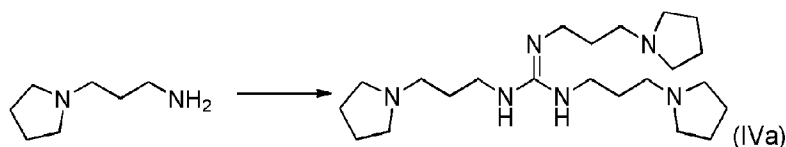
#### 5 Ejemplo de síntesis 9: Producción de un compuesto de fórmula (IIIId)



Producto químico	CAS	Proveedor
Carbonato de propileno, 99%	108-32-7	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
1-(2-Aminoetil)pirrolidina	7154-73-6	ABCR

10 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 45,68 g (0,4 mol) de 1-(2-aminoetil)pirrolidina, se inertizó el aparato de reacción con nitrógeno y se enfrió con un baño de frío hasta 0°C. Por medio de un embudo de goteo se añadieron mediante goteo 40,84 g (0,4 mol) de carbonato de propileno en el plazo de 4 horas de tal manera que no se superase una temperatura de reacción de 5 - 10°C. Luego se dejó calentar la mezcla básica de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante cinco horas más. Al día siguiente se pasó la mezcla de reacción a un matraz redondo de una sola boca y en el evaporador rotativo se eliminaron finalmente de manera sucesiva todos los componentes volátiles hasta una temperatura de baño final de 60°C y un vacío de bomba de aceite de < 1 mbar. Así pudieron obtenerse 85,6 g de un producto claro, ligeramente amarillento y viscoso, de fórmula (IIIId). El análisis espectroscópico de <sup>13</sup>C-RMN del producto coincidía con lo esperado.

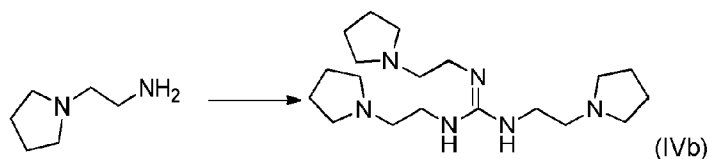
#### 25 Ejemplo de síntesis 10: Producción de un compuesto de fórmula (IVa)



Producto químico	CAS	Proveedor
Hidrocloreto de guanidina, >99%	50-01-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
1-(3-Aminopropil)pirrolidina	23159-07-1	
Metilato de sodio	124-41-4	ABCR
Metanol	67-56-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH

30 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con enfriador de reflujo, agitador KPG, termómetro interno y conducción de entrada de argón se dispusieron previamente en condiciones inertes 114,19 g (1 mol) de 1-(3-aminopropil)pirrolidina y se mezclaron con 31,84 g (0,33 mol) de hidrocloreto de guanidina. La mezcla de reacción así producida se calentó hasta 110°C y por medio de una bomba de membrana se aplicó un ligero vacío para facilitar la pérdida de amoniaco. El producto cambió de color tras pocos minutos a rojo parduzco. Tras un tiempo de reacción total de 35 horas se separaron a 95 - 100°C en el vacío de bomba de aceite (< 1 mbar) todos los componentes volátiles. Al enfriar hasta temperatura ambiente cristalizó el producto rojo parduzco, pero mostró una buena solubilidad en disolventes habituales en el laboratorio. Los espectros de <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-RMN confirmaron la formación de producto y correspondía a lo esperado.

40 Para obtener la base de guanidina libre análoga se disolvió una alcuota del producto anterior al 40% en peso en metanol y se dotó de una cantidad estequiométrica de metilato de sodio. Tras agitar durante la noche a temperatura ambiente se mostró una turbidez y se eliminó el disolvente en el evaporador rotativo a 80°C y una presión de 1 mbar, produciéndose la desaparición de cloruro de sodio. Tras la filtración por medio de una prensa de filtro de presión pudo obtenerse la base de guanidina libre de fórmula (IVa) como un aceite marrón.

**Ejemplo de síntesis 11: Producción de un compuesto de fórmula (IVb)**

5

Producto químico	CAS	Proveedor
Hidrocloruro de guanidina, >99%	50-01-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
1-(2-Aminoetil)pirrolidina	7154-73-6	ABCR
Metilato de sodio	124-41-4	ABCR
Metanol	67-56-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH

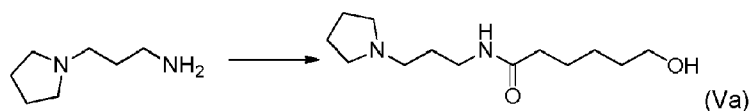
10

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con enfriador de reflujo, agitador KPG, termómetro interno y conducción de entrada de argón se dispusieron previamente en condiciones inertes 76,0 g (0,66 mol) de 1-(2-aminoetil)pirrolidina y se mezclaron con 15,92 g (0,166 mol) de hidrocloreuro de guanidina. La mezcla de reacción así producida se calentó hasta 110°C y por medio de una bomba de membrana se aplicó un ligero vacío para facilitar la pérdida de amoníaco. El producto cambió de color tras pocos minutos a rojo parduzco. Tras un tiempo de reacción total de 35 horas se separó a 95 - 100°C en el vacío de bomba de aceite (< 1 mbar) el equivalente en exceso de 1-(2-aminoetil)pirrolidina así como todos los demás componentes volátiles. Al enfriar hasta temperatura ambiente cristalizó el producto rojo parduzco, pero mostró una buena solubilidad en disolventes habituales en el laboratorio. Los espectros de <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-RMN confirmaron la formación de producto y correspondía a lo esperado.

15

20

Para obtener la base de guanidina libre análoga se disolvió una alícuota del producto anterior al 40% en peso en metanol y se dotó de una cantidad estequiométrica de metilato de sodio. Tras agitar durante la noche a temperatura ambiente se mostró una turbidez y se eliminó el disolvente en el evaporador rotativo a 80°C y una presión de 1 mbar, produciéndose la desaparición de cloruro de sodio. Tras la filtración por medio de una prensa de filtro de presión pudo obtenerse la base de guanidina libre de fórmula (IVb) como un aceite marrón.

**Ejemplo de síntesis 12: Producción de un compuesto de fórmula (Va)**

25

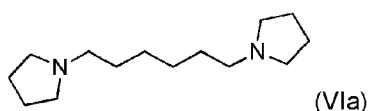
Producto químico	CAS	Proveedor
Caprolactona, 97%	502-44-3	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
1-(3-Aminopropil)pirrolidina	23159-07-1	

30

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml, equipado con enfriador de reflujo, agitador KPG, termómetro interno y conducción de entrada de argón se disponen previamente en condiciones inertes 256,43 g (2 mol) de 1-(3-aminopropil)pirrolidina y 228,28 g (2 mol) de ε-caprolactona. La mezcla de reacción así producida se calentó durante cuatro horas hasta 150°C. Tras terminar la reacción se fraccionó en el vacío de bomba de aceite (5·10<sup>-2</sup> mbar) a través de una púa corta, pudiendo obtenerse con un rendimiento de ~ 50% una fracción principal de 241 g del producto. Los espectros de <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-RMN de la fracción principal confirmaron la formación de producto de fórmula (Va) y correspondía a lo esperado.

35

**Ejemplo de síntesis 13: Producción de un compuesto de fórmula (VI), en el ejemplo del compuesto de fórmula (VIa), según la invención:**



40

Producto químico	CAS	Proveedor
1,6-Diclorohexano, 98%	2163-00-0	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Trietilamina, 99%	121-44-8	ABCR
Tolueno, 99,5%, ACS	108-88-3	Acros Organics
Hidróxido de sodio, ≥99%, p.a.	1310-73-2	Karl Roth GmbH
Dietil éter, 99%	60-29-7	Sigma-Aldrich Chemie GmbH

En un matraz de cuatro bocas de 1 l, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, sonda de medición de temperatura así como alimentación de gas inerte se dispusieron previamente 242,9 g (2,4 mol) de trietilamina y 50 g de tolueno. Entonces se inertizó el aparato de reacción con nitrógeno y se añadieron a temperatura ambiente 170,7 g (2,4 mol) de pirrolidina, tras lo cual aumentó la temperatura hasta 35°C. A continuación de reflujo de la pirrolidina se calentó a 77°C y por medio de un embudo de goteo en el plazo de 10 minutos se añadió una cantidad de 93,4 g (0,6 mol) de 1,6-diclorohexano. Se agitó durante 16 horas más a 86°C y a continuación se añadió una disolución de 48,2 g de hidróxido de sodio en 250 ml de agua. La mezcla de reacción ahora bifásica se pasó a un embudo de separación, se separó la fase orgánica y se extrajo la fase acuosa 2 x con en cada caso 100 ml de dietil éter. Las fases orgánicas combinadas se concentraron en el evaporador rotativo a 80°C y 30 mbar y el producto bruto se sometió a una destilación fraccionada. A una temperatura de cabeza de 125°C y 3 mbar de vacío de bomba de aceite pudieron obtenerse 44,1 g de una fracción clara, incolora, del producto de fórmula (VIa), que según el análisis de GC presentaba una pureza del 97,3%.

#### Espuma dura - Ejemplos de espumación

##### Ejemplo 1: Producción de espumas duras de poliuretano, por ejemplo, para la aplicación en el aislamiento de muebles de enfriamiento

Para la comprobación de la técnica de aplicación de los compuestos que contienen nitrógeno según la invención se usó la formulación de espuma indicada en la tabla 1.

Tabla 1: Formulación 1 para aplicaciones de espuma dura.

Formulación 1	Partes en masa (pphp)
Poliol 1 <sup>1)</sup>	100 partes
Agua	2,60 partes
Ciclopentano	13,1 partes
Amina	0,80 o 1,50 partes (véase la tabla 2)
TEGOSTAB® B 8460 <sup>2)</sup>	1,50 partes
Desmodur® 44V20L <sup>3)</sup>	198,5 partes

<sup>1)</sup>Poliol 1: Poliéter-poliol a base de sorbitol/glicerina con un índice de OH de 471 mg de KOH/g.  
<sup>2)</sup>Polisiloxano modificado con poliéter.  
<sup>3)</sup>MDI polimérico de la empresa Bayer, 200 mPa·s, 31,5% de NCO, funcionalidad 2,7.

La realización de las espumaciones tuvo lugar en el procedimiento de mezclado a mano. Se usaron las formulaciones, tal como se indica en la tabla 1, con diferentes catalizadores que contienen nitrógeno (aminas). Para ello se pesaron poliol 1, catalizador que contienen nitrógeno convencional o según la invención (amina), agua, estabilizador de espuma y agente de expansión en un vaso y se mezclaron con un agitador de placa de 6 cm de diámetro durante 30 segundos a 1000 rpm. Mediante un nuevo pesaje se determinó la cantidad de agente de expansión evaporada durante la operación de mezclado y se suplementó de nuevo. Ahora se añadió el isocianato (MDI), se agitó la mezcla de reacción con el agitador descrito durante 5 s a 3000 rpm y se pasó inmediatamente a una caja revestida con papel (27 cm x 14 cm de superficie de base y 14 cm de altura). Para evaluar las propiedades catalíticas se determinaron los siguientes parámetros característicos: tiempo de crema, tiempo de gelificación (tiempo de sacado de hilos), tiempo de ascenso y tiempo libre de pegajosidad.

Los resultados de la evaluación de las propiedades catalíticas de los compuestos que contienen nitrógeno se resumen en la tabla 2 (FÓRMULA (VIa) es según la invención). Como catalizadores comparativos según el estado de la técnica se utilizaron N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetilaminoetoxietanol (DMEE) y pentametildietiltri-aminina (PMDETA).

Tabla 2: Resultados de las espumaciones según la formulación 1 (tabla 1).

Amina	Tiempo de crema [s] <sup>3)</sup>	Tiempo de gelificación [s] <sup>3)</sup>	Tiempo de ascenso [s] <sup>3)</sup>	Tiempo libre de pegajosidad [s] <sup>3)</sup>
DMCHA <sup>1)</sup>	38	137	298	310
DMEE <sup>1)</sup>	30	150	272	308
PMDETA <sup>2)</sup>	15	128	199	224
FÓRMULA (IIa) <sup>1)</sup>	100	375	440	478
FÓRMULA (IIb) <sup>1)</sup>	55	225	315	408
FÓRMULA (IIc) <sup>1)</sup>	50	210	315	405
FÓRMULA (IIIa) <sup>1)</sup>	65	275	350	431
FÓRMULA (IIIb) <sup>1)</sup>	90	325	417	444
FÓRMULA (IIIc) <sup>1)</sup>	80	280	345	428
FÓRMULA (IIId) <sup>1)</sup>	85	315	405	445
FÓRMULA (IVa) <sup>1)</sup>	103	390	435	475
FÓRMULA (IVb) <sup>1)</sup>	105	397	438	460
FÓRMULA (Va) <sup>1)</sup>	79	277	347	431
FÓRMULA (VIa) <sup>1)4)</sup>	35	120	155	205

<sup>1)</sup>1,50 partes de catalizador usadas.  
<sup>2)</sup>1,50 partes de catalizador usadas.  
<sup>3)</sup>Datos de tiempo en segundos [s]. <sup>4)</sup>según la invención

Como puede extraerse de la tabla 2, los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (II), (III), (IV), (V) y según la invención (VI) muestran una selectividad y actividad catalítica de moderada a muy buena en la espuma dura, parcialmente comparable con las de DMCHA, parcialmente incluso mejores que las de DMEE. En el caso del compuesto de fórmula (VIa) según la invención se trata incluso de un catalizador de expansión muy selectivo, que es mucho más fuerte en cuanto a la actividad que el DMEE y presenta un perfil de selectividad similar al de PMDETA.

Espuma flexible - Pruebas de técnicas de aplicación

Propiedades físicas de las espumas flexibles de poliuretano:

Las espumas flexibles de poliuretano producidas se evaluaron mediante las siguientes propiedades físicas:

- a) Colapso de la espuma tras el final de la fase de ascenso (=repliegue): El repliegue o el ascenso posterior resulta de la diferencia de la altura de espuma directamente tras el soplado y 3 minutos tras el soplado de la espuma. A este respecto, la altura de espuma se mide mediante un clavo sujeto a una cinta métrica hasta el máximo en el centro de la cima de espuma. A este respecto, un valor negativo describe el repliegue de la espuma tras el soplado, un valor positivo describe correspondientemente el ascenso posterior de la espuma.
- b) Altura de espuma: La altura final de la espuma se determina restando o sumando el repliegue o el ascenso posterior de o a la altura de espuma tras el soplado. La altura de espuma se indica en centímetros (cm).
- c) Densidad aparente (RG): La determinación tiene lugar, como se describe en la norma ASTM D 3574 - 11 en la prueba A, mediante la medición de la densidad del núcleo. La densidad aparente se indica en kg/m<sup>3</sup>.
- d) Porosidad: La permeabilidad al aire de la espuma se determinó mediante una medición de la presión dinámica en la espuma. La presión dinámica medida se indica en mm de columna de agua, caracterizando valores de presión dinámica menores una espuma abierta. Los valores se midieron en el intervalo de desde 0 hasta 300 mm.

La medición de la presión dinámica tuvo lugar por medio de aparatos que comprenden una fuente de nitrógeno, una válvula reductora con manómetro, un tornillo de regulación del flujo, un frasco de lavado, un aparato de medición del flujo, una pieza en T, una boquilla de aplicación y un tubo de vidrio con escala, que está llenado con agua. La boquilla de aplicación presenta una longitud de canto de 100 x 100 mm, un peso de 800 g, una anchura interna de la abertura de salida de 5 mm, una anchura interna del anillo de aplicación inferior de 20 mm y un diámetro externo del anillo de aplicación inferior de 30 mm.

La medición tiene lugar mediante el ajuste de la presión previa de nitrógeno por válvula reductora hasta 1 bar y la regulación de la cantidad de flujo hasta 480 l/h. La cantidad de agua se ajusta en el tubo de vidrio con escala de tal manera que no se establezca ni pueda leerse ninguna diferencia de presión. Para la medición de la probeta con una dimensión de 250 x 250 x 50 mm se coloca la boquilla de aplicación en las esquinas de la probeta de manera coincidente con los cantos así como se coloca una vez en el centro (estimado) de la probeta (en cada caso en el lado con la mayor superficie). Se realiza una lectura cuando se ha ajustado una presión dinámica constante.

La evaluación tiene lugar mediante la promediación entre los cinco valores de medición obtenidos.

e) Resistencia a la compresión CLD, al 40% según la norma DIN EN ISO 3386. La indicación de los valores de medición tiene lugar en kilopascales (kPa).

Mediciones de las emisiones de espuma (valor de VOC y de niebla) basándose en la norma de ensayo VDA 278 en la versión de octubre de 2011:

El procedimiento sirve para determinar emisiones de materiales no metálicos, que se utilizan para piezas moldeadas en automóviles. La emisión de compuestos orgánicos muy volátiles (valor de VOC, 30 minutos a 90°C) así como la proporción de sustancias condensables (valor de niebla, 60 minutos a 120°C), en particular de las emisiones condicionadas por la catálisis, las emisiones de los componentes individuales de combinaciones de catalizadores según la invención o sus productos de degradación o de reacción, se determinó basándose en la norma de ensayo VDA 278 en la versión de octubre de 2011. A continuación se describe la realización de la termodesorción correspondiente con acoplamiento de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) posterior.

a) Técnica de medición: La termodesorción se realizó con un termodesorbedor "TDS2" con un cambiador de muestras de la empresa Gerstel, Mülheim, junto con un sistema Agilent 7890/5975 GC/MSD.

b) Las condiciones de medición para mediciones de VOC se indican en las tablas 3 y 4.

Tabla 3: Parámetros de medición de termodesorción para la serie de análisis de VOC.

Termodesorción	Gerstel TDS2
Temperatura de desorción	90°C
Duración de la desorción	30 min
Flujo	65 ml/min
Línea de transferencia	280°C
Crioconcentración	KAS 4
Revestimiento	Tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizada
Temperatura	-150°C

Tabla 4: Parámetros de medición de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la serie de análisis de VOC.

GC	GC capilar Agilent 7890
Inyector	PTV Split 1:50
Programa de temperatura	-150°C; 1 min; ↗10°C/s; 280°C
Columna	Agilent 19091B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5 µm
Flujo	1,3 ml/min de flujo const.
Programa de temperatura	50°C; 2 min; ↗3°C/min; 92°C; ↗5°C/min; 160°C; ↗10°C/min; 280°C, 20 min
Detector	Agilent MSD 5975
Modo	Barrido 29-350 amu 2,3 barridos/s

## ES 2 845 619 T5

Evaluación	Evaluación del cromatograma de corriente de iones total mediante el cálculo como equivalente de tolueno
------------	---

- 5 c) Calibración: Para la calibración se vertieron 2 µl de una mezcla de tolueno y hexadecano in metanol (en cada caso 0,125 mg/ml) en un tubo de adsorción purificado, llenado con Tenax® TA (35/60 de malla) y se midió (desorción 5 min; 280°C).
- d) En el caso de Tenax® TA se trata de una resina polimérica porosa a base de óxido de 2,6-difenileno, que puede obtenerse, por ejemplo, de la empresa Scientific Instrument Services, 1027 Old York Rd., Ringoes, NJ 08551.
- 10 e) Preparación de muestras para la medición de VOC: Se colocaron 15 mg de espuma en tres muestras parciales en un tubo de termodesorción. A este respecto se prestó atención a que no se comprimiera la espuma.
- 15 f) Preparación de muestras para la medición de niebla: Se usó la misma muestra de espuma que para la medición de VOC. En cuanto a la disposición de medición se realizó siempre en primer lugar la medición de VOC y a continuación la medición de niebla, garantizándose por medio de un sistema automuestreador una separación en cada caso constante entre las mediciones de VOC y de niebla correspondiente.
- 20 g) Las condiciones de medición para las mediciones de niebla se reproducen en la tabla 5 y 6.

Tabla 5: Parámetros de medición de termodesorción para la serie de análisis de niebla.

Termodesorción	Gerstel TDS2
Temperatura de desorción	120°C
Duración de la desorción	60 min
Flujo	65 ml/min
Línea de transferencia	280°C
Crioconcentración	KAS 4
Revestimiento	Tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizada
Temperatura	-150°C

25 Tabla 6: Parámetros de medición de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la serie de análisis de niebla.

GC	GC capilar Agilent 7890
Inyector	PTV Split 1:50
Programa de temperatura	-150°C; 1 min; ↻10°C/s; 280°C
Columna	Agilent 19091 B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5 µm
Flujo	1,3 ml/min de flujo const.
Programa de temperatura	50°C; 2 min; ↻25°C/min; 160°C; ↻10°C/min; 280°C; 20 min
Detector	Agilent MSD 5975
Modo	Barrido 29-450 amu 2,3 barridos/s
Evaluación	Evaluación del cromatograma de corriente de iones total mediante el cálculo como equivalente de hexadecano

- 30 h) Calibración: Para la calibración se vertieron 2 µl de una mezcla de tolueno y hexadecano en metanol (en cada caso 0,125 mg/ml) a un tubo de adsorción purificado, llenado con Tenax® TA (35/60 de malla), y se midió (desorción 5 min; 280°C).

Determinación de la emisión a temperatura ambiente según la denominada prueba de cámara de ensayo (PK): De las espumas obtenidas se determinó la emisión, en particular las emisiones condicionadas por la catálisis, las emisiones de los componentes individuales de combinaciones de catalizadores según la invención o sus productos de degradación o de conversión, a temperatura ambiente basándose en la norma DIN, DIN EN ISO 16000-9:2008-04. La toma de muestras tuvo lugar tras 24 horas. Para ello se añadieron 2 litros a la atmósfera de la cámara de ensayo con una tasa de flujo de 100 ml/min a través de un tubito de adsorción llenado con Tenax® TA (35/60 de malla). A continuación se describe la realización de la termodesorción con el acoplamiento posterior de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).

- 10 a) Técnica de medición: La termodesorción se realizó con un termodesorbedor "TDS2" con cambiador de muestras de la empresa Gerstel, Mülheim, junto con un sistema de GC/MSD Agilent 7890/5975.
- b) Las condiciones de medición se indican en las tablas 7 y 8.

15 Tabla 7: Parámetros de medición de la termodesorción para la medición de PK.

Termodesorción	Gerstel TDS2
Temperatura de desorción	280°C
Duración de la desorción	5 min
Flujo	65 ml/min
Línea de transferencia	280°C
Crioconcentración	KAS 4
Revestimiento	Tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizada
Temperatura	-150°C

20 Tabla 8: Parámetros de medición de la cromatografía de gases/espectrometría de masas para la medición de PK.

GC	GC capilar Agilent 7890
Programa de temperatura	-150°C; 1 min; ↗10°C/s; 280°C
Columna	Agilent 19091B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5 µm
Flujo	1,3 ml/min de flujo const.
Programa de temperatura	50°C; 2 min; ↗3°C/min; 92°C; ↗5°C/min; 160°C; ↗10°C/min; 280°C, 20 min
Detector	Agilent MSD 5975
Evaluación	Evaluación del cromatograma de corriente de iones total mediante el cálculo como equivalente de tolueno

- 25 c) Para la calibración se añadieron 2 µl de una mezcla de tolueno y hexadecano en metanol (en cada caso 0,125 mg/ml) a un tubito de adsorción purificado, llenado con Tenax® TA (35/60 de malla) y se midió (desorción 5 min; 280°C).

Espuma flexible - Ejemplos de espumación

**Ejemplo 2: Producción de espumas flexibles de poliuretano (espuma de bloque flexible)**

30 Para la comprobación según la técnica de aplicación de los compuestos que contienen nitrógeno según la invención se usó la formulación indicada en la tabla 9.

35 Tabla 9: Formulación 2 para aplicaciones de espuma de bloque flexible.

Formulación 2	Partes en masa (pphp)
Poliol 1 <sup>1)</sup>	100 partes

Formulación 2	Partes en masa (pphp)
Agua	3,00 partes
Catalizador de estaño <sup>2)</sup>	0,20 partes
Amina	0,20 partes
TEGOSTAB® BF 2370 <sup>3)</sup>	0,80 partes
Desmodur® T 80 <sup>4)</sup>	38,1 partes

<sup>1)</sup>Poliol 1: Poliéter-poliol a base de glicerina con un índice de OH de 48 mg de KOH/g.  
<sup>2)</sup>KOSMOS® 29, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries: Sal de estaño(II) del ácido 2-etilhexanoico.  
<sup>3)</sup>Polisiloxano modificado con poliéter.  
<sup>4)</sup>Diisocianato de toluileno T 80 (80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) de la empresa Bayer, 3 mPa·s, 48% de NCO, funcionalidad 2.

En la espumación se utilizaron 500 g de polioli; los otros componentes de formulación se calcularon de manera correspondiente. A este respecto, por ejemplo 1,00 partes de un componente significaba 1,00 g de una sustancia por cada 100 g de polioli.

5 La realización de las espumaciones tuvo lugar en el procedimiento de mezclado manual. Se usaron las formulaciones, como se indican en la tabla 9, con diferentes catalizadores que contienen nitrógeno (aminas). Para ello se pesaron polioli, catalizador convencional o con contenido en nitrógeno según la invención (amina), catalizador de estaño, agua y estabilizador de espuma en un vaso y se mezcló durante 60 segundos a 1000 rpm. Tras la adición del isocianato (TDI) se agitó la mezcla de reacción durante 7 s a 2500 rpm y se pasó inmediatamente a una caja revestida con papel (27 cm x 27 cm de base y 27 cm de altura). Para la evaluación de las propiedades catalíticas se determinaron los siguientes parámetros característicos: tiempo de crema, tiempo de ascenso, altura de ascenso, intensidad del soplado (=blow off) y colapso de la espuma tras el final de la fase de ascenso (=repliegue).

15 A partir de los bloques de espuma resultantes se cortaron cuerpos de espuma definidos, que se analizaron adicionalmente. Se determinaron las siguientes propiedades físicas mediante el cuerpo de muestra: densidad aparente (RG), porosidad (= permeabilidad al aire) y resistencia a la compresión CLD (40%).

20 Los resultados de la evaluación de las propiedades catalíticas de los compuestos que contienen nitrógeno así como de las propiedades físicas de las espumas flexibles de bloque resultantes se resumen en la tabla 10. Como catalizadores comparativos según el estado de la técnica se utilizaron trietilendiamina, disolución al 33% en peso en dipropilenglicol (TEGOAMIN® 33, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries), N,N-dimetiletanolamina (TEGOAMIN® DMEA, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries), 1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]bis-2-propanol (TEGOAMIN® ZE 1, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries), bis(2-dimetilaminoetil éter), disolución al 70% en peso en dipropilenglicol (TEGOAMIN® BDE, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries) y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil) éter (Jeffcat® ZF-10, que puede obtenerse de la empresa Huntsman). Se utilizaron en cada caso 0,20 pphp (= partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polioli) de amina.

30 Tabla 10: Resultados de las espumaciones según la formulación 2 (tabla 9).

Amina	Tiempo de ascenso [s]	Retroceso [cm]	Altura [cm]	RG [kg/m <sup>3</sup> ]	Porosidad [mm] <sup>1)</sup>	CLD 40% [kPa]
TEGOAMIN® 33	118	0,1	28,7	31,8	24	4,4
TEGOAMIN® ZE 1	143	0,2	28,2	31,9	24	4,3
TEGOAMIN® DMEA	140	0,1	28,0	31,2	14	3,7
TEGOAMIN® BDE	91	0,8	28,8	30,8	8	3,3
Jeffcat® ZF-10	108	0,7	28,9	30,7	9	3,4
FÓRMULA (IIa)	124	0,1	28,5	31,5	22	4,1
FÓRMULA (IIb)	127	0,2	28,6	31,3	23	4,0
FÓRMULA (IIc)	131	0,1	28,4	31,0	27	3,9
FÓRMULA (IIIa)	140	0,2	28,4	31,7	23	3,9
FÓRMULA (IIIb)	140	0,1	28,7	31,5	21	4,0

Amina	Tiempo de ascenso [s]	Retroceso [cm]	Altura [cm]	RG [kg/m <sup>3</sup> ]	Porosidad [mm] <sup>1)</sup>	CLD 40% [kPa]
FÓRMULA (IVa)	138	0,2	28,5	31,2	28	4,3
FÓRMULA (Va)	143	0,1	27,6	31,3	26	3,9
FÓRMULA (VIa) <sup>4)</sup>	118	0,5	28,8	30,9	12	3,6

<sup>1)</sup> = (Presión dinámica en mm de columna de agua).

Como puede extraerse de la tabla 10, los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (II), (III), (IV), (V) y según la fórmula (VIa) muestran una actividad catalítica de moderada a buena en la espuma flexible. En cuanto a su perfil catalítico y su selectividad, todos los compuestos de fórmula (II), (III), (IV) y (V) estudiados pueden clasificarse como catalizadores ligeramente selectivos para gel y se encuentran a este respecto en un intervalo similar al de TEGOAMIN ZE 1 o al de TEGOAMIN<sup>®</sup> DMEA. Los compuestos de fórmula (IIa), (IIb), (IIc) y la (VIa) se encuentran en cuanto a su perfil de ascenso incluso en el intervalo de TEGAOMIN<sup>®</sup> 33. En particular, el compuesto de fórmula (VIa) presenta una actividad catalítica excelente, pero el retroceso comparativamente grande y el valor de CLD algo menor son un indicio de que en el caso de la estructura (VIa) se trata de un catalizador más selectivo para la expansión que TEGOAMIN<sup>®</sup> 33.

### Ejemplo 3: Emisiones de espumas flexibles de bloque de poliuretano

Para estudiar la influencia de los compuestos que contienen nitrógeno según la invención sobre las emisiones de las espumas, para la comprobación de la técnica de aplicación de espumas flexibles de bloque se usó la formulación de espuma indicada en la tabla 11, que contiene un polioliol con bajo nivel de emisión y un catalizador de estaño con bajo nivel de emisión.

Tabla 11: Formulación 3, emisiones de las espumas en aplicaciones de espuma de bloque flexible.

Formulación 3	Partes en masa (pphp)
Polioliol 1 <sup>1)</sup>	100 partes
Agua	3,00 partes
Catalizador de estaño <sup>2)</sup>	0,60 partes
Amina	0,15 partes
TEGOSTAB <sup>®</sup> BF 2370 <sup>3)</sup>	0,80 partes
Desmodur <sup>®</sup> T 80 <sup>4)</sup>	41,6 partes

<sup>1)</sup> Polioliol 1: Poliéter-polioliol a base de glicerina con bajo nivel de emisión con un índice de OH de 56 mg de KOH/g.  
<sup>2)</sup> KOSMOS<sup>®</sup> EF, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries: Sal de estaño(II) del ácido ricinoleico.  
<sup>3)</sup> Polisiloxano modificado con poliéter.  
<sup>4)</sup> Diisocianato de toluileno T 80 (80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) de la empresa Bayer, 3 mPa·s, 48% de NCO, funcionalidad 2.

En la espumación se utilizaron 500 g de polioliol; los otros componentes de formulación se calcularon de manera correspondiente. A este respecto, por ejemplo 1,00 partes de un componente significaba 1,00 g de una sustancia por cada 100 g de polioliol.

La realización de las espumaciones tuvo lugar en el procedimiento de mezclado manual. Se usaron las en formulaciones, como se indican en la tabla 11, con diferentes catalizadores que contienen nitrógeno (aminas). Para ello se pesaron polioliol con bajo nivel de emisión, catalizador que contiene nitrógeno convencional o según la invención (amina), catalizador de estaño con bajo nivel de emisión, agua y estabilizador de espuma en un vaso y se mezcló durante 60 segundos a 1000 rpm. Tras la adición del isocianato (TDI) se agitó la mezcla de reacción durante 7 s a 2500 rpm y se pasó inmediatamente a una caja revestida con papel (27 cm x 27 cm de base y 27 cm de altura) y se cerró de manera estanca al aire con una lámina de polietileno la espuma resultante tras el soplado. Tras una fase de endurecimiento de 24 horas se cortó del bloque de espuma resultante un cubo de espuma definido (7 cm x 7 cm x 7 cm), que se envolvió completamente con papel de aluminio y se selló además con lámina de polietileno.

El comportamiento de emisión de las espumas descritas anteriormente se estudió a continuación a temperatura ambiente según la prueba de cámara de ensayo basándose en la norma DIN, DIN EN ISO 16000-9:2008-04, tal como se describió anteriormente. Los resultados se reproducen en la tabla 12.

Tabla 12: Emisiones de las espumas flexibles de bloque según la formulación 3 (tabla 11).

Amina	Contenido en compuestos orgánicos volátiles tras la prueba de cámara de ensayo (PK)	
	PK <sub>tot</sub> <sup>1)</sup> [µg/m <sup>3</sup> ]	PK <sub>amina</sub> <sup>1)</sup> [µg/m <sup>3</sup> ]
TEGOAMIN® 33	92	64
TEGOAMIN® ZE 1	< 20	< 10
TEGOAMIN® DMEA	28	< 10
TEGOAMIN® BDE	340	293
Jeffcat® ZF-10	< 20	< 10
FÓRMULA (IIa)	< 20	< 10
FÓRMULA (IIb)	< 20	< 10
FÓRMULA (IIc)	< 20	< 10
FÓRMULA (IIIa)	< 20	< 10
FÓRMULA (IIIb)	< 20	< 10
FÓRMULA (IVa)	< 20	< 10
FÓRMULA (Va)	< 20	< 10
FÓRMULA (VIa) <sup>4)</sup>	< 20	< 10

<sup>1)</sup> PK<sub>tot</sub> = Emisión total; PK<sub>amina</sub> = Emisiones de amina de todos los compuestos orgánicos volátiles en la prueba de cámara de ensayo. <sup>4)</sup>según la invención

5 La tabla 12 muestra que las emisiones de amina según la prueba de cámara de ensayo en el caso de usar los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (II), (III), (IV), (V) y (VIa) en comparación con catalizadores convencionales, tal como TEGOAMIN® 33, pueden reducirse claramente, lo que puede ser una condición previa en la aplicación para la producción de espumas flexibles de bloque.

#### 10 Ejemplo 4: Producción de espumas HR (de bloque/de moldeo)

Para la comprobación de la técnica de aplicación de los compuestos que contienen nitrógeno según la invención se usó la formulación de espuma indicada en la tabla 13.

Tabla 13: Formulación 4 para aplicaciones de espuma flexible en frío (HR de bloque/de moldeo).

Formulación 4	Partes en masa (pphp)
Poliol 1 <sup>1)</sup>	70,0 partes
Poliol 2 <sup>2)</sup>	30,0 partes
Agua	3,70 partes
Glicerina	0,50 partes
Dietanolamina (DEOA)	1,00 partes
Amina	0,25 partes
TEGOSTAB® B 8716 LF2 <sup>3)</sup>	1,00 partes
Desmodur® T 80 <sup>4)</sup>	44,0 partes

<sup>1)</sup>Poliol 1: Poliéter-poliol a base de sorbitol/glicerina, con un índice de OH de 32 mg de KOH/g.  
<sup>2)</sup>Poliol 2: Poliéter-poliol a base de glicerina, que contiene un 43% de sólido (SAN), con un índice de OH de 20 mg de KOH/g.  
<sup>3)</sup>Preparación de polisiloxanos organomodificados.  
<sup>4)</sup>Diisocianato de toluileno T 80 (80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) de la empresa Bayer, 3 mPa-s, 48% de NCO, funcionalidad 2.

En este caso se emplearon los mismos métodos de espumación que en la espuma flexible de poliuretano clásica en los ejemplos 2 y 3.

5 En la espumación se utilizaron 500 g de polioli; los otros componentes de formulación se calcularon de manera correspondiente. A este respecto significaba, por ejemplo, 1,00 parte de un componente 1,00 g de una sustancia por cada 100 g de polioli.

10 Para la espumación se mezclaron bien con agitación polioli, agua, amina y estabilizador de silicona. Tras la adición del isocianato se agitó con un agitador durante 4 s a 3000 rpm y se vertió la mezcla en una caja de madera revestida con papel (27 cm x 27 cm de superficie de base y 27 cm de altura). Se generó una espuma, que se sometió a las pruebas de técnica de aplicación descritas a continuación.

15 Los resultados de la evaluación de las propiedades catalíticas de los compuestos que contienen nitrógeno así como de las propiedades físicas de las espumas resultantes se resumen en la tabla 14. Como catalizadores comparativos según el estado de la técnica se utilizaron trietilendiamina, disolución al 33% en peso en dipropilenglicol (TEGOAMIN® 33, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries), 1,1'-[3-(dimetilamino)propil]imino}bis-2-propanol (TEGOAMIN® ZE 1, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries), N,N-dimetiletanolamina (TEGOAMIN® DMEA, que puede obtenerse de la empresa Evonik Industries). Se utilizaron en cada caso 0,25 pphp (= partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polioli) de amina.

20 Tabla 14: Resultados de las espumaciones según la formulación 4 (tabla 13).

Amina	Tiempo de gelificación [s]	Tiempo de ascenso [s]	Altura [cm]	Retroceso [cm]	Número de células <sup>1)</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
TEGOAMIN® 33	85	151	31,2	0,4	10,5
TEGOAMIN® ZE 1	131	215	30,4	-0,1	9,0
TEGOAMIN® DMEA	148	265	26,6	0,0	colapso
FÓRMULA (IIa)	137	235	29,4	0,5	9,0
FÓRMULA (IIIa)	141	243	29,0	0,0	9,0
FÓRMULA (IIIb)	155	273	26,5	0,0	9,0
FÓRMULA (IVa)	153	263	26,8	0,1	9,0
FÓRMULA (Va)	151	275	27,1	0,1	9,0
FÓRMULA (VIa) <sup>4)</sup>	78	157	32,1	0,6	10,0

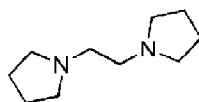
<sup>1)</sup> Número de células = Número de células por cm [cm<sup>-1</sup>].

25 Como puede extraerse de la tabla 14, los compuestos que contienen nitrógeno de fórmula (II), (III), (IV), (V) o (VIa) muestran en esta formulación de espuma fría una selectividad y actividad catalítica moderada, parcialmente comparable con TEGOAMIN® ZE 1 y TEGOAMIN® DMEA. El compuesto de fórmula (VIa) tiene a este respecto una alta actividad en el intervalo de TEGOAMIN 33, pero de nuevo puede observarse una ligera selectividad hacia la reacción de expansión.

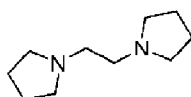
30

**REIVINDICACIONES**

5 1.- Uso al menos de un compuesto que contiene nitrógeno y/o de un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, o mezclas del compuesto que contiene nitrógeno con compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes en la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, caracterizado porque este compuesto que contiene nitrógeno es

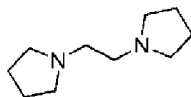


10 2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene nitrógeno



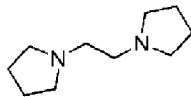
15 es un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondientemente, o mezclas del compuesto que contiene nitrógeno con compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes como catalizador en la producción de poliuretanos, en particular espumas de poliuretano.

20 3.- Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la producción del poliuretano, en particular espuma de poliuretano, se produce una composición, que presenta al menos un compuesto que contiene nitrógeno



25 y/o un compuesto cuaternizado y/o protonado correspondiente, al menos un componente de polioli, al menos un componente de isocianato así como opcionalmente uno o varios agentes de expansión, y se hace reaccionar esta composición.

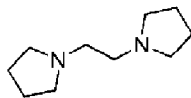
30 4.- Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza el al menos un compuesto que contiene nitrógeno



30 en combinación con al menos un disolvente.

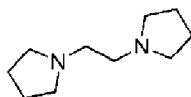
35 5.- Composición que contiene al menos un componente de polioli, caracterizada porque la composición presenta al menos un compuesto que contiene nitrógeno tal como se definió en las reivindicaciones anteriores, y/o los compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes, presentando la composición preferiblemente al menos un componente de isocianato.

6.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque la relación molar de la cantidad total de los catalizadores que contienen nitrógeno, comprendiendo el compuesto que contiene nitrógeno



40 con respecto a la cantidad total de los grupos reactivos con isocianatos del componente de polioli asciende a desde  $4 \times 10^{-4}$  con respecto a 1 hasta 0,2 con respecto a 1.

45 7.- Composiciones según la reivindicación 5 o 6, caracterizadas porque se utilizan el compuesto



50 que contiene nitrógeno, compuestos cuaternizados y/o protonados correspondientes, como cantidad total en una proporción en masa de desde 0,01 hasta 20,0 partes (pphp), preferiblemente de 0,01 a 5,00 partes y de manera especialmente preferible de 0,02 a 3,00 partes con respecto a 100 partes (pphp) de componente de polioli.