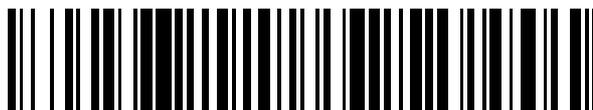


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 344**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08L 61/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2006 E 06763637 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1893674**

54 Título: **Espumas de melamina/formaldehído, termo moldeables, con baja emisión de formaldehído**

30 Prioridad:

**14.06.2005 DE 102005027552**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.10.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BAUMGARTL, HORST y  
SCHIERHOLZ, JENS-UWE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 426 344 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Espumas de melamina/formaldehído, termo moldeables, con baja emisión de formaldehído

La invención se refiere a un proceso para producir espumas a base de resinas de melamina/formaldehído con baja emisión de formaldehído, así como al uso para la preparación de piezas moldeadas mediante termomoldeado.

5 Las espumas elásticas de celdas abiertas a base de resinas de melamina/formaldehído así como los métodos para su preparación calentando con aire caliente, vapor de agua o radiación de microondas, esfumando y reticulando una solución que contiene propelente o mediante dispersión de un condensado previo de melamina/formaldehído son conocidas y se describen, por ejemplo, en EP-A 17672 y EPA 37470.

10 Espumas a base de resinas de formaldehído emiten bajas cantidades de formaldehído. La emisión de formaldehído se incrementa con la temperatura y la humedad crecientes. La WO 01/94436 describe, por lo tanto, un proceso para la producción de espumas a base de un producto de condensación de melamina/formaldehído con baja emisión de formaldehído, en cuyo caso se emplea un precondensado de MF con una proporción molar entre melamina y formaldehído demás de 1:2. Con el fin de lograr emisiones de formaldehído muy bajas, la espuma debe acondicionarse a una temperatura de 220 °C por 30 minutos más después de secarse. Después de acondicionarse a la temperatura, las espumas se endurecen, no obstante, y ya no son termomoldeables.

15 La EP-A 1 505 105 describe, por lo tanto, un proceso para producir piezas moldeadas a partir de espumas de melamina/formaldehído con baja emisión de formaldehído en el cual la espuma se acondiciona a una temperatura entre 100 y 160 °C después de su preparación y antes de termomoldearse.

20 La EP 1 328 573 divulga un proceso para la producción de espumas por calentamiento al espumar y reticular una mezcla de precondensado de melamina/formaldehído, agente de curado y propelente. Se logra una emisión de formaldehído mediante acondicionamiento por temperatura.

La EP-A1-0 523 485 define fenol como trampa de formaldehído. La EP-A1-0 523 485 divulga de manera primaria un proceso con el cual se producen resinas y no se producen espumas.

25 El objeto de la invención era encontrar un proceso para la preparación de espumas de melamina/formaldehído que sean termomoldeables y simultáneamente presenten, incluso antes de termomoldear en piezas moldeadas, bajas emisiones de formaldehído.

Por consiguiente, se ha encontrado un proceso para la preparación de espumas mediante calentamiento al espumar y reticular una mezcla que contiene precondensado de melamina/formaldehído (MF), un agente de curado y un propelente, en cuyo caso se adiciona una trampa de formaldehído antes de calentar.

30 Como trampa de formaldehído son adecuados, por ejemplo, urea, ureas sustituidas, melamina sustituida con alquilo o arilo, uretanos carboxiamidas, dicianidamida, guanidina, sulfurilamida, amidas de ácido sulfónico, aminas alifáticas o glicoles.

Las trampas de formaldehído se adicionan por lo regular en cantidades de 2 a 20%, preferible de 5 a 15%, respecto del pre condensado de melamina/formaldehído (MF).

35 En el proceso de la invención se procede a partir de un pre condensado de melamina/formaldehído. Los productos de condensación de melamina/formaldehído pueden contener, incorporados a la condensación, además de melamina, hasta un 50%, preferiblemente hasta 20% en peso de otros formadores de duroplasto y además de formaldehído, hasta 50, preferiblemente hasta 20% en peso de otros aldehídos. Particularmente se prefiere un producto de condensación no modificado de melamina/formaldehído. Como formadores de duroplastos se toman en consideración, por ejemplo: melamina sustituida con alquilo y arilo, urea, uretanos, carboxiamidas, dicianidamida, guanidina, sulfurilamida, amidas de ácido sulfónico, aminas alifáticas, glicoles, fenol y sus derivados. Como aldehídos pueden emplearse, por ejemplo, acetaldehído, trimetilolacetaldehído, acroleína, benzaldehído, furfuro, glioxal, glutaraldehído, ftalaldehído y tereftaldehído. Más particularidades de los productos de condensación de melamina/formaldehído se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], volumen 14/2, 1963, páginas 319 a 402.

40 La proporción molar entre melamina y formaldehído es por lo regular menor a 1 : 1,0, preferiblemente se encuentra entre 1 : 1,2 y 1 : 4,0, principalmente entre 1 : 1,3 y 1 : 1,8. De acuerdo con EP-B 37470, las resinas de melamina contienen incorporados por condensación, ventajosamente, grupos sulfito lo cual puede suceder, por ejemplo, adicionando de 1 a 20% en peso de hidrógeno sulfito de sodio al condensar la resina. Ahora se ha mostrado que un contenido relativamente alto del grupo de sulfito con una proporción constante entre melamina formaldehído tiene como consecuencia una emisión más alta de formaldehído desde la espuma. Por esto, el precondensado empleado

no debe contener prácticamente grupos sulfito, es decir que el contenido del grupo sulfitos debe estar por debajo de 1 %, preferentemente por debajo de 0,1 % y ser principalmente cero.

Para emulsionar el propelente y para estabilizar las, se requiere la adición de un emulsionante o de una mezcla emulsionante como emulsionante pueden emplearse surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos así como sus mezclas.

Surfactantes aniónicos adecuados son sulfonatos de óxido de difenileno, sulfonatos de alcanobenceno y alquilobenceno, sulfonatos de alquil naftalina, sulfonatos de olefina, éter sulfonatos de alquilo, sulfatos de alcohol graso, étersulfatos, ésteres del ácido alfa-sulfograso, alcanos sulfonatos de acilamino, acilsetionatos, éter carboxilatos de alquilo, N-acilsarcosinatos, fosfatos de alquilo y éterfosfatos de alquilo. Como surfactantes no iónicos pueden usarse poliglicoléteres de alquilfenol, poliglicolésteres de alcohol graso, poliglicolésteres de ácido graso, alcanolamidas de ácido graso, copolímeros en bloques de EO/PO, óxidos diamina, ésteres de glicerina ácido graso, ésteres de sorbitán y alquilpoliglucósidos. Como emulsionantes catiónicos se emplean sales de alquiltrimonio, sales de alquilbencildimetilamonio y sales de alquilpiridinio. Los emulsionantes se adicionan preferentemente en cantidades de 0,2 a 5% en peso respecto de la resina.

Con el fin de producir una espuma a partir de una solución de resina de melamina, esta tiene que contener un propelente y la cantidad depende de la densidad deseada de la espuma. En el proceso de la invención pueden aplicarse en teoría propelentes tanto físicos como también químicos. Como propelentes físicos se ofrecen, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, principalmente fluorados, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres en forma líquida o aire y CO<sub>2</sub> como gases. Como propelentes químicos se consideran, por ejemplo, isocianatos en mezcla con agua, en cuyo caso se libera CO<sub>2</sub> como propelente efectivo, además carbonatos y policarbonatos en mezcla con agua los cuales también generan CO<sub>2</sub>, así como compuestos azoicos tales como azodicarbonamida. En una modalidad preferida del invención a la solución acuosa o a la dispersión acuosa se adicionan entre 1 y 40% en peso, respecto de la resina, de un propelente físico con un punto de ebullición entre 0-80 °C; en el caso de pentano son preferentemente 5 a 15% en peso. Como agentes de curado se emplean compuestos ácidos que catalizan la condensación posterior de la resina de melamina. Las cantidades encuentran entre 0,01 y 20, preferentemente entre 0,05 y 5 % en peso, respecto de la resina. Se consideran ácidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácidos toluenosulfónicos, ácido amidosulfónicos y anhídridos ácidos.

La solución acuosa o la dispersión acuosa se encuentran preferentemente libres de otros aditivos. Para ciertos propósitos puede ser favorable, no obstante, adicionar hasta 20 % en peso, preferentemente menos de 10 % en peso, respecto de la resina, de aditivos usuales tales como colorantes, agentes ignífugos, estabilizadores de UV, agentes para disminuir la toxicidad de gas de combustión o para promover la carbonización. Puesto que las espumas son generalmente espumas de poros abiertos y pueden absorber agua, puede ser necesario para ciertos propósitos de aplicación adicionar agentes hidrófugos en cantidades de 0,2 a 5 % en peso. En tal caso se consideran, por ejemplo, siliconas, parafinas, surfactantes de silicona y de flúor, surfactantes de hidrocarburos hidrófugos, emulsiones de silicona y de fluorocarbonados.

La concentración del pre condensado de melamina/formaldehído en la mezcla de precondensado y solvente puede oscilar dentro de límites amplios entre 55 y 85, preferentemente entre 63 y 80, % en peso. La viscosidad preferida de la mezcla de pre condensado de solventes se encuentra 1 y 300° dPas, preferentemente entre 5 y 2000 dPas.

Los aditivos se mezclan de manera homogénea con la solución acuosa o la dispersión acuosa de la resina de melamina, en cuyo caso el propelente también puede comprimirse, opcionalmente, bajo presión. Sin embargo, también es posible proceder de una resina de melamina sólida, por ejemplo secada por aspersión, y mezclarla luego con una solución acuosa del emulsionante, el agente de curado y el propelente la mezcla de los componentes puede realizarse, por ejemplo, en un extrusor. Después de la mezcla, la solución o la dispersión se descargan a través de una boquilla y a continuación inmediatamente se calientan y se espuman.

El calentamiento de la solución o dispersión que contienen propelente puede realizarse fundamentalmente, tal como se describe en EP-B 17671, mediante gases calientes o por medio de radiación de alta frecuencia. Sin embargo, se prefiere realizar el calentamiento requerido mediante radiación de alta frecuencia según la EP-B 37470. A esta radiación dieléctrica puede operarse fundamentalmente con microondas en el rango de frecuencias desde 0,2 GHz a 100 GHz. Para la práctica industrial se encuentran disponibles frecuencias desde 0,915, 2,45 y 5,8 GHz, en cuyo caso se prefieren particularmente 2,45 GHz. Las fuentes de radiación para la radiación dieléctrica es el magnetrón, en cuyo caso también puede irradiarse simultáneamente con varios magnetrones. Se debe prestar atención a que durante la radiación la distribución del campo sea tan homogénea como sea posible.

De manera conveniente, la radiación se realiza de tal manera que el consumo de potencia de la solución o de la dispersión se encuentre entre 5 y 200, preferentemente entre 9 y 120 KW, respecto de 1 kg de agua en la solución o dispersión. Si la potencia consumida es más baja entonces ya no tiene lugar un espumado y la mezcla simplemente cura. Si el procedimiento se efectúa dentro del rango preferido, la mezcla se espuma tanto más rápido cuanto mayor

sea el consumo de energía. Por encima de aproximadamente 200 KW por kg de agua, la velocidad de espumado ya no se incrementa esencialmente.

La radiación de la mezcla que va a espumarse se efectúa inmediatamente después de que esta sale de la boquilla de espuma. La mezcla que va a espumarse como resultado del incremento de temperatura y la evaporación del agente propelente se aplica a cintas giratorias que forman un canal rectangular para moldear la espuma.

Después de su producción, las espumas de la invención se someten a un tratamiento térmico. Se calientan por lo regular desde 1 hasta 180 minutos, preferiblemente desde 5 a 60 minutos, a temperaturas desde 100 a 300 °C, en particular desde 150 a 250 °C, y se retiran en gran medida agua, propelente y formaldehído.

Las espumas elásticas producidas de acuerdo con la invención, las cuales prácticamente no contienen, preferiblemente, grupos sulfito, tienen una densidad de 5 a 50  $g\cdot l^{-1}$ .

Las espumas, tal como se describe en EP-B 37470, pueden acondicionarse a la temperatura y comprimirse con el fin de mejorar sus propiedades de aplicación industrial.

Las espumas pueden producirse en forma de losas o de tiras con una altura de hasta 2 m o como láminas de espuma con un grosor de unos milímetros. La altura preferida de la espuma (en la dirección de espumado) se encuentra al usar microondas de la frecuencia 2,45 GHz entre 50 cm y 150 cm. Todos los espesores de losa o de lámina deseado pueden cortarse de tales tiras de espuma. Las espumas pueden estar provistas o recubiertas, por un lado o por ambos lados, con láminas de cubierta, por ejemplo de papel, cartón, fibra de vidrio, madera, placas de yeso, latas de metal con láminas de metal, láminas de plástico, las cuales opcionalmente también pueden espumarse.

El principal campo de aplicación de las espumas producidas de acuerdo con la invención es para aislamiento de calor y de sonido en edificios y partes de edificios, en particular entre las paredes pero también en cielos rasos, fachadas, puertas y pisos; además para aislamiento de calor y de sonido de compartimientos de motores e interiores de vehículos y aviones así como para aislamiento de bajas temperaturas, por ejemplo, de cuartos fríos, tanques de aceite y contenedores de gas líquido. Otros campos de uso son el uso como revestimiento de paredes aislante así como material de embalaje aislante y absorbente de golpes. Debido a la gran dureza de las resinas de melamina reticuladas, las espumas también pueden usarse para esponjas de limpieza con efecto ligeramente abrasivo, esponjas abrasivas y para pulir. La estructura de celdas abiertas de las espumas permite adicionalmente la absorción del almacenamiento de agentes de limpieza adecuados, abrasivos y pulidores en el interior de la espuma. Para tareas de limpieza especiales las esponjas también pueden equiparse de manera hidrófuga o de manera oleofóbica. Debido a las emisiones de formaldehído extremadamente bajas en comparación con las espumas N/efe A ofrecidas en el mercado en la actualidad, las espumas de acuerdo con la invención también pueden usarse en el sector de higiene, por ejemplo en forma de no tejidos delgados tales como apósitos o como componente de pañales y productos para la incontinencia.

Las partes y porcentajes mencionadas en los ejemplos se refieren al peso.

### Ejemplo 1

70 partes de un precondensado de melamina/formaldehído secado por aspersión (proporción molar 1 : 1,6) y 5,25 partes de urea se disuelven en agua. A esta solución de resina se adicionan 3% de ácido fórmico, 2% de un poliglicoléter de alcohol graso y 10% de pentano, cada uno respecto de la resina. Se revuelve vigorosamente y a continuación se espuma en un molde para espumar hecho de polipropileno irradiando energía de microondas a 2,54 GHz.

La trampa de formaldehído tiene el efecto más grande al calentar a una temperatura en el rango de 100 a 160 °C. A esta temperatura la espuma aún no ha curado completamente de modo que permanece termo moldeable y no obstante tiene una emisión de formaldehído medida según la DIN 55666, de 0,1 ppm o inferior. La emisión de formaldehído de la espuma según la invención es, por lo tanto, inferior al límite de 0,1 ppm estipulado en § 1 de la Regulación de Productos Químicos Prohibidos.

### Ejemplos

Después de calentar a 110 °C, la espuma emite 0,08 ppm de formaldehído, determinada de acuerdo con la DIN 55666. La espuma es termo moldeable y las emisiones de formaldehído están por debajo del límite de la Regulación de Productos Químicos Prohibidos.

### Ejemplo 2

## ES 2 426 344 T3

El ejemplo 1 se repitió excepto que el calentamiento se efectuó a 220 °C y se determinó una emisión de formaldehído de 0,3 ppm según la DIN 55666. La espuma no es termomoldeable.

### Experimento comparativo

- 5 El ejemplo 1 se repitió pero no se adicionó urea. Después de calentar a 110 °C, la espuma emite 0,42 ppm de formaldehído, determinado según la DIN 55666. La espuma no es termo moldeable, las emisiones de formaldehído se encuentran, sin embargo, por encima del valor límite de la Regulación de Productos Químicos Prohibidos.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Proceso para producir espumas mediante calentamiento al espumar y reticular una mezcla que contiene un precondensado de melamina/formaldehído (MF), un agente de curado-propelente, **caracterizado porque** antes de calentar en calidad de trampa de formaldehído se adicionan urea, ureas sustituidas, melamina sustituida con alquilo o arilo, uretanos, carbonoxiamidas, diciandiamida, guanidina, sulfurilamida, amidas de ácido sulfónico, aminas alifáticas o glicoles, en cantidades de 2 a 10% en peso respecto del precondensado de melamina/formaldehído (MF).
- 2.** Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla se emplea en forma de una solución o dispersión acuosas con 55 a 85% en peso de precondensado de melamina/formaldehído (MF).
- 10 **3.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la proporción molar melamina/formaldehído del precondensado se encuentra en el rango de 1:1,3 a 1:4.
- 4.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como agente de curado se emplea 0,01 a 20 % en peso, respecto del pre condensado de melamina/formaldehído (MF).
- 15 **5.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se emplea un propelente físico con un punto de ebullición entre 0 y 80°C en cantidades de 1 a 40 % en peso, respecto del precondensado de melamina/formaldehído (MF).
- 6.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la espuma se calienta a una temperatura en el rango de 100 a 160 °C después de espumar y reticular.