

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 550**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09007854 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2138520**

54 Título: **Procedimiento para la reducción de emisiones de una espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

28.06.2008 DE 102008030763

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

13.01.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**HAAS, PETER, DR.;
JACOBS, GUNDOLF, DR. y
MEYER-AHRENS, SVEN, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 526 550 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

Procedimiento para la reducción de emisiones de una espuma de poliuretano

5 Por el estado de la técnica se sabe que las espumas de poliuretano pueden emitir formaldehído, siendo en general indeseada esta emisión de formaldehído. Estas emisiones se detectan por ejemplo con mediciones según VDA 275 (método de botella, 3 h 60 °C) o también según VDA 276 (ensayo de cámara de emisión, 65 °C). Estas emisiones de formaldehído pueden aparecer ya en espumas recién fabricadas y pueden intensificarse por procesos de envejecimiento, especialmente fotooxidación.

10 En el documento EP-A 1 428 847 se describe un procedimiento para la reducción de emisiones de formaldehído de espumas de poliuretano mediante la adición de polímeros que presentan grupos amino. De este modo, mediante la adición de polivinilaminas se lleva el contenido en formaldehído según VDA 275 a por debajo del límite de detección de 0,1 ppm. En el caso de tales adiciones funcionales, en particular aminofuncionales, puede ser un inconveniente su influencia sobre la actividad de la mezcla de materias primas. Con frecuencia se afectan por ello propiedades tales como el comportamiento de flujo o también la cualidad de células abiertas.

15 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención desarrollar un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano que condujera a espumas de poliuretano con emisión de formaldehído reducida y en el que no se viera afectada esencialmente la actividad de la mezcla de materias primas y en el que no se vieran afectadas negativamente las propiedades mecánicas de la espuma resultante (en particular deformación permanente y comportamiento de envejecimiento a la humedad). En una forma de realización adicional de la invención, las espumas resultantes presentarán además un bajo comportamiento de migración y de emisión con respecto a los activadores y aditivos usados.

20 Se descubrió ahora sorprendentemente que el objetivo técnico mencionado anteriormente se resuelve mediante un procedimiento de producción en el que se usan compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo.

25 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano con emisión de formaldehído reducida a partir de

- A1 compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 400 - 15.000,
 A2 eventualmente compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 62 - 399,
 30 A3 agua y/o agentes expansivos físicos,
 A4 eventualmente coadyuvantes y aditivos tales como
- a) catalizadores,
 b) aditivos con actividad superficial,
 c) pigmentos o agentes ignífugos,
- 35 A5 compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo, y
 B diisocianatos o poliisocianatos.

La cantidad usada del componente A5 de acuerdo con la invención con respecto a 100 partes en peso de los componentes A1 a A4 asciende a 0,1 - 10 partes en peso, preferentemente asciende a 0,2 - 5 partes en peso.

40 Es objeto de la presente invención en particular un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano con emisión de formaldehído reducida a partir de

componente A:

- A1 de 75 a 99,5 partes en peso, preferentemente de 89 a 97,7 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 400 - 15.000,
 45 A2 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 2 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 62 - 399,
 A3 de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 2 a 5 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de agua y/o agentes expansivos físicos,
 50 A4 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de coadyuvantes y aditivos tales como
- d) catalizadores,
 e) aditivos con actividad superficial,
 f) pigmentos o agentes ignífugos,

A5 0,1 - 10 partes en peso, preferentemente 0,2 - 5 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo, y

componente B:

5 B diisocianatos o poliisocianatos,

realizándose la producción con un índice de 50 a 250, preferentemente de 70 a 130, de manera especialmente preferente de 75 a 115, y

10 en el que todos los datos de partes en peso de los componentes A1 a A4 están normalizados en la presente solicitud de modo que la suma de las partes en peso de los componentes A1+A2+A3+A4 en la composición da como resultado 100.

15 Se descubrió que compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo (componente A5) actúan sorprendentemente como capturadores de formaldehído. Otro objeto de la invención es por lo tanto el uso de los compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo (componente A5) en composiciones de poliuretano o en procedimientos para la producción de espumas de poliuretano para la reducción de la emisión de formaldehído.

La producción de espumas a base de isocianato es en sí conocida y se describe por ejemplo en los documentos DE-A 1 694 142, DE-A 1 694 215 y DE-A 1 720 768 así como en Kunststoff-Handbuch volumen VII, Polyuretane, editado por Vieweg y Höchtlein, Carl Hanser Verlag Múnich 1966, así como en la nueva edición de este libro, editado por G. Oertel, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena 1993.

20 A este respecto se trata principalmente de espumas que presentan grupos uretano y/o uretdiona y/o urea y/o carbodiimida. El uso de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente en la producción de espumas de poliuretano y poliisocianurato.

Para la producción de las espumas a base de isocianato pueden usarse los componentes descritos en detalle a continuación.

25 Componente A1

Los componentes de partida de acuerdo con el componente A1 son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos de un peso molecular por regla general de 400 - 15.000. Por ellos se entiende, además de compuestos que presentan grupos amino, grupos tio o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo, en particular compuestos que presentan de 2 a 8 grupos hidroxilo, en especial aquellos de peso molecular de 1000 a 6000, preferentemente de 2000 a 6000, por ejemplo poliéteres y poliésteres que presentan al menos 2, por regla general de 2 a 8, pero preferentemente de 2 a 6, grupos hidroxilo así como policarbonatos y poliesteramidas, tal como son en sí conocidos para la producción de poliuretanos homogéneos y de poliuretanos celulares y tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 007 502, páginas 8 - 15. Los poliéteres que presentan al menos dos grupos hidroxilo se prefieren de acuerdo con la invención.

35 Componente A2

40 Eventualmente como componente A2 se usan compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y un peso molecular de 32 a 399. Por ellos se entiende compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agente de extensión de cadena o agentes reticulantes. Estos compuestos presentan por regla general de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4, átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Por ejemplo, como componente A2 pueden usarse etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol y/o glicerol. Otros ejemplos de compuestos de acuerdo con el componente A2 se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 16 - 17.

Componente A3

45 Como componente A3 se usan agua y/o agentes expansivos físicos. Como agentes expansivos físicos se usan por ejemplo dióxido de carbono y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agente expansivo.

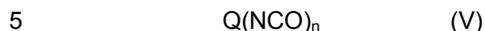
Componente A4

Como componente A4 se usan eventualmente coadyuvantes y aditivos tales como

- 50 a) catalizadores (activadores),
 b) aditivos con actividad superficial (tensioactivos), tales como emulsionantes y estabilizadores de la espuma en particular aquellos con una baja emisión tales como por ejemplo productos de la serie Tegostab® LF,
 c) aditivos tales como retardadores de reacción (por ejemplo sustancias de reacción ácida tales como ácido clorhídrico o halogenuros de ácidos orgánicos), reguladores de celda (tales como por ejemplo parafinas o

Componente B

Como componente B se usan poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal como se describen por ejemplo por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo aquellos de fórmula (V)



en la que

n = 2 - 4, preferentemente 2 - 3,

y

10 Q significa un resto de hidrocarburo alifático con 2 - 18, preferentemente 6 - 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático con 4 - 15, preferentemente 6 - 13 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 8 - 15, preferentemente 8 - 13 átomos de C.

15 Por ejemplo, se trata de aquellos poliisocianatos tales como los descritos en el documento EP-A 0 007 502, páginas 7 - 8. Se prefieren especialmente por regla general los poliisocianatos técnicos fácilmente accesibles, por ejemplo el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como cualquier mezcla de estos isómeros ("TDI"); polifenilpolimetilendiisocianatos, tal como se producen mediante condensación de anilina-formaldehído y posterior fosgenación ("MDI bruto") y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular aquellos poliisocianatos modificados que se derivan del 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato o del 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetandiisocianato. Preferentemente como componente B se selecciona al menos un compuesto del grupo
20 constituido por 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, 4,4'- y 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianato ("MDI de múltiples núcleos").

Realización del procedimiento para la producción de espumas de poliuretano:

25 Los componentes de reacción se hacen reaccionar según el procedimiento de una sola etapa en sí conocido, el procedimiento de prepolímero o el procedimiento de semiprepolímero, haciendo uso con frecuencia de equipos mecánicos, por ejemplo aquellos que se describen en el documento EP-A 355 000. Detalles sobre los equipos de procesamiento, que se tienen en cuenta también de acuerdo con la invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1993, por ejemplo en las páginas 139 a 265.

Las espumas de PUR pueden producirse como espumas moldeadas o también como espumas de bloque.

30 Las espumas moldeadas pueden curarse en caliente o también curarse en frío.

Son por lo tanto objeto de la invención un procedimiento para la producción de las espumas de poliuretano, las espumas de poliuretano producidas de acuerdo con este procedimiento y su uso para la producción de piezas moldeadas así como las propias piezas moldeadas.

35 Las espumas de poliuretano que pueden obtenerse de acuerdo con la invención tienen por ejemplo la siguiente aplicación: tapicerías de muebles, insertos textiles, colchones, asientos de automóviles, reposacabezas, reposabrazos, esponjas y elementos de construcción, así como revestimientos de asientos y herrajes.

EjemplosDescripción de las materias primas

Componente A1-1:

40 Polieterpoliol de índice de OH 28, producido mediante adición de óxido de propileno y óxido de etileno en la relación del 86,2 al 13,8 % usando glicerol como iniciador con al menos el 80 % de grupos OH primarios.

Componente A1-2:

Polieterpoliol de índice de OH 37, producido mediante adición de óxido de etileno y óxido de propileno en la relación del 72,5 % y el 27,5 % usando glicerol como iniciador con al menos el 80 % de grupos OH primarios.

45 Componente A2-1: dietanolamina

Componente A3-1: agua

Componente A4:

Componente A4-1:

Estabilizador Tegostab® B 8734 LF (Degussa-Goldschmidt).

Componente A4-2:

5 Activador Jeffcat® ZR 50 (Huntsman); una amina que contiene un grupo funcional que reacciona químicamente con el isocianato.

Componente A4-3:

Activador Dabco® NE 300 (Air Products); contiene un derivado de urea.

Componente A5-1:

Amida de ácido cianoacético

10 Componente B-1

Mezcla de isocianatos (de la serie del MDI) que contiene el 57 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, el 25 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y el 18 % en peso de polifenilpolimetilenpoliisocianato ("MDI polinuclear").

Producción de las piezas moldeadas

15 En las condiciones de procesamiento habituales para la producción de espumas de PUR de la mezcla de materias primas a temperatura ambiente a través de una cabeza de mezclado de alta presión se introducen según la estructura de la formulación los componentes de partida en un molde calentado a 60 °C del volumen de 12,5 l y se desmoldea después de 4 min. La cantidad usada de materias primas se seleccionó de modo que resultase una densidad de pieza moldeada calculada de 55 kg/m³. En la tabla 1 está indicada la densidad de pieza moldeada obtenida en realidad, que se determinó mediante pesada de la probeta de dureza a compresión.

20 El índice (índice de isocianato) indica la relación porcentual de la cantidad de isocianato usada en realidad con respecto a la cantidad de grupos isocianato (NCO) estequiométrica, es decir, calculada:

$$\text{índice} = \frac{\text{cantidad de isocianato usada}}{\text{cantidad de isocianato calculada}} \cdot 100 \quad (\text{VI})$$

La dureza a compresión se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98.

25 Las deformaciones permanentes DP 50 % y DP 75 % se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1856-2001-03 al 50 % o el 75 % de deformación.

La emisión de formaldehído se llevó a cabo siguiendo el método de BMW AA-C291, en el que se usan, desviándose de este método (a) botellas de vidrio cuadradas en lugar de botellas de polietileno redondas, (b) la probeta usada presentaba un grosor de 1 cm (en lugar de 4 mm), (c) un patrón de calibración de la empresa Cerilliant y (d) el contenido en humedad de la muestra no se determinó.

30 La deformación permanente al 70 % de deformación tras almacenamiento en calor húmedo, (ACH) es decir 22 horas a 40 °C y el 95 % de humedad relativa (DPDP al 70 % tras ACH) se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1856-2001-03.

Tabla 1: Composiciones y propiedades de las piezas moldeadas resultantes

Componentes [partes en peso]	1 (comparativo)	2	3 (comparativo)
A. Formulación de polioliol			
A1-1	97,0	97,0	97,0
A1-2	3,0	3,0	3,0
A2-1 (dietanolamina)	1,2	1,2	1,2
A3-1 (agua)	3,5	3,5	3,5
A4-1	0,9	0,9	0,9
A4-2	0,4	0,4	0,4
A4-3	0,1	0,1	0,1
A5-1	-	1,0	30
B. Isocianato			
B-1 con respecto a 100 partes en peso de formulación de polioliol [partes en peso]	55,0	54,5	39,25
Índice	95	95	95

(continuación)

Componentes [partes en peso]	1 (comparativo)	2	3 (comparativo)
Propiedades			
Densidad aparente [kg/m ³]	55,0	55,0	59,5
Emisión de formaldehído (siguiendo la prueba de BMW según AA-C291) [ppm]	2,4	< 0,1	n.m.
Dureza por deformación [kPa]	9,5	9,5	9,4
DP 50 % [%]	7,4	6,3	17,7
DP 75 % [%]	8,6	7,9	31,0
DP 70 % según ACH [%]	17,3	16,1	28,6
n.m. = no medido			

5 El valor determinado de emisión de formaldehído (determinado siguiendo la prueba de BMW para la determinación de la emisión de aldehídos de materiales poliméricos y piezas moldeadas por medio de HPLC AA-C291) se reduce mediante el compuesto de acuerdo con la invención según el ejemplo 2 a por debajo del límite de detección de 0,1 ppm, mientras que la comparación en el ejemplo 1 presenta una emisión de formaldehído de 2,4 ppm.

10 Si bien en el documento EP-A 0 358 021 se menciona amida de ácido cianoacético además de amida de ácido oxálico y hidrazodicarbonamida como agentes ignífugos, sin embargo, de estos compuestos sólo es eficaz como capturador de formaldehído la amida de ácido cianoacético. Con respecto al documento EP-A 0 358 021 (véase para ello el ejemplo comparativo 3), puede reducirse claramente la cantidad usada de acuerdo con la presente invención, véase el ejemplo 2. En el documento EP-A 0 358 021 ni se da a conocer ni se sugiere una indicación de la eficacia ahora encontrada de la amida de ácido cianoacético como capturador de formaldehído. De manera ventajosa, la pequeña cantidad usada de amida de ácido cianoacético repercute en particular en el envejecimiento a la humedad de la espuma.

15 El ejemplo comparativo 3 se diferencia de la composición de acuerdo con el ejemplo 2 únicamente en la cantidad de amida de ácido cianoacético (30 partes en peso en lugar de 1 parte en peso, en cada caso con respecto a 100 partes en peso de la suma de los componentes A1 a A4)). La espuma blanda que resulta de manera correspondiente de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 presenta un nivel de propiedades mecánico bajo en conjunto: en contraposición a esto, el ejemplo 2 de acuerdo con la invención (que contiene 1 parte en peso de amida de ácido cianoacético con respecto a 100 partes en peso de la suma de los componentes A1 a A4) presenta una
20 reducción de la emisión de formaldehído por debajo del límite de detección de 0,1 ppm y un comportamiento de deformación por presión y comportamiento de envejecimiento a la humedad prácticamente invariables, es decir, las propiedades mecánicas de la espuma blanda están a un nivel comparable al del ensayo comparativo 1 (sin amida de ácido cianoacético).

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de espumas de poliuretano con emisión de formaldehído reducida a partir de

A1 compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 400 - 15.000,

5 A2 eventualmente compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 62 - 399,

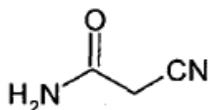
A3 agua y/o agentes expansivos físicos,

A4 eventualmente coadyuvantes y aditivos,

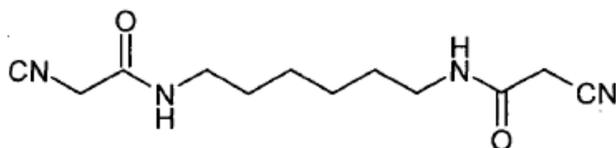
10 A5 compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo y

B diisocianatos o poliisocianatos, ascendiendo la cantidad usada del componente A5 con respecto a 100 partes en peso de los componentes A1 a A4 a 0,1-10 partes en peso y

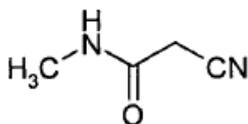
usándose como componente A5 al menos uno de los compuestos de acuerdo con las fórmulas (1) a (IV)



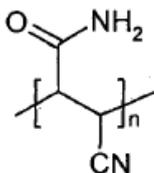
(I)



(II)



(III)



(IV)

15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de espumas de poliuretano con emisión de formaldehído reducida a partir de componente A que contiene

20 A1 de 75 a 99,5 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 400-15.000,

A2 de 0 a 10 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 62 - 399,

25 A3 de 0,5 a 25 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de agua y/o agentes expansivos físicos,

A4 de 0 a 10 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de coadyuvantes y aditivos

A5 0,1 - 10 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo, y

30 componente B que contiene diisocianatos o poliisocianatos, realizándose la producción con un índice de 50 a 250.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que como coadyuvantes y aditivos (componente A4) se usan

- 5 a) catalizadores,
 b) aditivos con actividad superficial (tensioactivos) y
 c) aditivos tales como retardadores de reacción, reguladores de celda, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y de la intemperie, plastificantes, sustancias de acción fungistática y bacteriostática, cargas y agentes de desmoldeo.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que como catalizadores se usan

- 10 a) urea, derivados de la urea y/o
 b) así como aminas terciarias alifáticas, aminas terciarias cicloalifáticas, aminoéteres alifáticos, aminoéteres cicloalifáticos, **caracterizado porque** las aminas y los aminoéteres contienen un grupo funcional que reacciona químicamente con el isocianato.

15 5. Uso de los compuestos con al menos un grupo carbonamida y al menos un grupo nitrilo (componente A5) en composiciones de poliuretano o en procedimientos para la producción de espumas de poliuretano para la reducción de la emisión de formaldehído, en el que como componente A5 se usa al menos uno de los compuestos de acuerdo con las fórmulas (I) a (IV)

