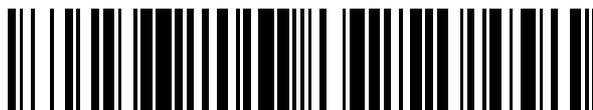


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 634**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/30** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2013 E 13737583 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2885330**

54 Título: **Composición para la producción de espumas con emisión de aldehídos reducida**

30 Prioridad:

**16.08.2012 US 201261683957 P**

**28.08.2012 EP 12181977**

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

**18.07.2016**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (100.0%)**  
**10003 Woodloch Forest Drive**  
**The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**DRIES, GEERT LODEWIJK;**  
**GRIGSBY, ROBERT ALLISON, JR.;**  
**RISTER, ERNEST LEE, JR. y**  
**WILTZ, EUGENE P., JR.**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

**ES 2 577 634 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).

**COMPOSICIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE ESPUMAS CON EMISIÓN DE ALDEHÍDOS REDUCIDA****DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a composiciones reactivas a isocianato y a métodos para reducir la cantidad de aldehídos y/o dimetilformamida emitida de espumas de poliuretano usando dichas composiciones reactivas a isocianato.

10 Se conocen bien en la técnica los materiales de poliuretano y poliurea. Las espumas de poliuretano y poliurea, en particular las denominadas espumas de poliuretano y poliurea flexibles, se usan en multitud de aplicaciones. Cada vez más, la emisión de componentes, tales como en particular componentes de aldehído y dimetilformamida, se ve como una desventaja.

15 Se han hecho diversos intentos para integrar los denominados eliminadores en la espuma de poliuretano. Como ejemplo, el documento DE10003157A1 da a conocer polietileniminas poliméricas que se disuelven en un disolvente, tras lo que la disolución se absorbe en la estructura de espuma. Tras el secado o la evaporación del disolvente, las moléculas poliméricas permanecen en la estructura de espuma y actúan como eliminadores de aldehído. El procedimiento que aplica estos polímeros es costoso y laborioso, se necesita una cantidad significativa de polímero de eliminación y los polímeros no están necesariamente todos unidos a la estructura de poliuretano o poliurea química.

20 El documento WO2009/117479 da a conocer un método que comprende añadir un compuesto que contiene amina primaria a un catalizador de amina terciaria y así reducir la cantidad de formaldehído en dicho catalizador de amina terciaria en al menos un 50%. El objetivo del documento WO2009/117479 es reducir la formación de aldehído dentro del catalizador y a partir de esto usar el método de prueba según la certificación CERTIPUR para cuantificar el formaldehído en espumas.

25 Hoy en día, las normas y las regulaciones para las emisiones de espuma de poliuretano se han vuelto más estrictas, especialmente en la industria del automóvil. Los requisitos en la industria del automóvil solo permiten emisiones muy bajas o casi ninguna emisión de aldehídos, tales como formaldehído, y dimetilformamida de estas espumas de poliuretano. En vez de usar el método de prueba según la certificación CERTIPUR, debe usarse un método de prueba más estricto, concretamente el método de prueba VDA 276. Hasta ahora, ninguno de los métodos del estado de la técnica es adecuado para lograr emisiones de aldehído de muy bajas a casi inexistentes de estas espumas de poliuretano cuando se usa el método de prueba VDA 276. Algunos OEM de vehículos automóbiles especifican emisiones de formaldehído inferiores a 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para 1 kg de espuma medido según el método de prueba VDA 276.

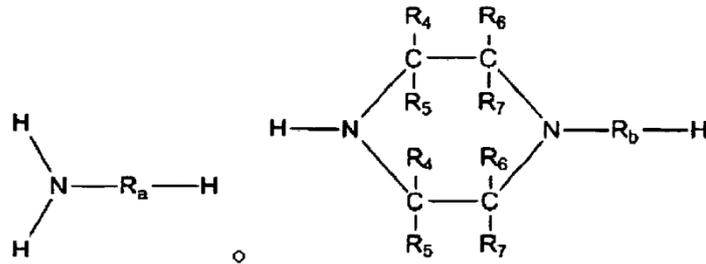
30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para facilitar la integración de eliminadores para aldehídos, en particular para formaldehído y/o acetaldehído en un material de poliuretano o poliurea, en particular una estructura espumada de poliuretano o poliurea.

35 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una selección de componentes de amina adecuados para su uso como eliminadores para aldehídos, en particular para formaldehído en un material de poliuretano o poliurea. Y al mismo tiempo mantener las emisiones de VOC total (TVOC) medidas según la norma VDA 278 de estas espumas bajas.

40 Sorprendentemente se observó que solo el uso de una selección de ciertos componentes de amina en un intervalo de concentración predefinido puede reducir la emisión de aldehídos de un material de poliuretano o poliurea de manera que los valores de emisión para aldehídos cumplan los requisitos establecidos por la industria del automóvil y de ese modo usar el método de prueba según la norma VDA 276.

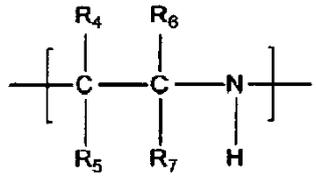
45 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición, comprendiendo la composición

- 50 ○ al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, una poliéter poliamina y una poliéster poliamina;
- 55 ○ uno o más componentes, teniendo cada uno de dichos componentes de amina una estructura según una de las fórmulas

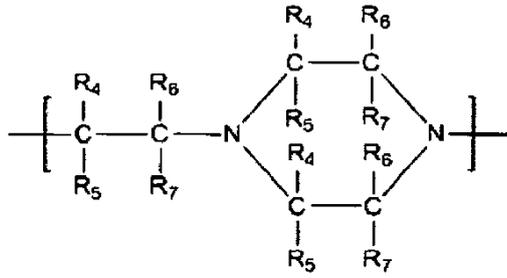


siendo cada uno de Ra y Rb independientemente una secuencia aleatoria de unidades R1, R2 y/o R3, para las que

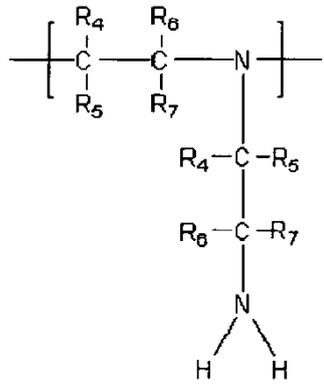
5    o R1 es



o R2 es



10    o R3 es



15    o cada una de dichas R4, R5, R6 y R7 individualmente son -H o -CH<sub>3</sub>;

en las que Ra comprende de 3 a 17 átomos de nitrógeno, Rb comprende de 2 a 16 átomos de nitrógeno y

20    en la que la cantidad del uno o más componentes de amina en la composición está entre el 0,05% en peso y el 1,0% en peso calculado con respecto al peso total de la composición.

Según algunas realizaciones, el número promedio de átomos de nitrógeno de dicho uno o más componentes de amina está en el intervalo de 5 a 10.

25    El número promedio de átomos de nitrógeno se calcula según la siguiente definición:

$$F = \frac{\sum Vi*(fi)^2}{\sum Vi*fi},$$

en la que

$V_i$  = fracción volumétrica del componente  $i$ ;

$f_i$  = átomos de nitrógeno en el componente  $i$ .

5 Las composiciones según la invención también pueden denominarse composiciones reactivas a isocianato, adecuadas para reaccionar con los grupos isocianato de, por ejemplo, componentes de poliisocianato. Esta reacción puede dar como resultado materiales de poliurea o poliuretano.

10 Según algunas realizaciones, el número promedio de átomos de nitrógeno de dicho uno o más componentes de amina puede estar en el intervalo de 5 a 8.

Un promedio típico está entre 6,5 y 7,5, por ejemplo aproximadamente 7.

15 Uno o más componentes de amina pueden comprender al menos dos, y preferiblemente más de dos aminas según dichas fórmulas. Esto puede ascender a 10 o más aminas diferentes, teniendo todas una estructura según una de dichas fórmulas. Estas al menos dos, y preferiblemente más de dos aminas pueden denominarse mezcla de aminas.

20 Se encontró que del uno o más componentes de amina con fórmulas tales como las expuestas anteriormente, y cuando se usan en un procedimiento para proporcionar espuma de PU haciendo reaccionar una composición reactiva a isocianato, que comprende el uno o más componentes de amina, con un componente de poliisocianato, actúan como eliminador para componentes de aldehído (tales como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído), y opcionalmente también en cuanto a dimetilformamida (DMF). El propio uno o más componentes de amina con fórmulas tales como las expuestas anteriormente pueden incluirse fácilmente en la estructura química del poliuretano, ya que las aminas primarias y secundarias son significativamente reactivas a los grupos isocianato del poliisocianato. Como tal, el uno o más componentes de amina con fórmulas expuestas anteriormente se unen en la espuma, mientras que influyen poco o incluso nada en las propiedades químicas y físicas de la espuma, viendo su bajo peso molecular y la pequeña cantidad que podría usarse.

30 Según realizaciones preferidas, el uno o más componentes de amina con fórmulas tales como las expuestas anteriormente tienen al menos un grupo amina primaria y al menos un grupo amina secundaria. Más preferiblemente, el uno o más componentes de amina tienen al menos un componente que tiene al menos dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria.

35 Según realizaciones alternativas, el uno o más componentes de amina con fórmulas tales como las expuestas anteriormente tienen al menos dos grupos amina secundaria.

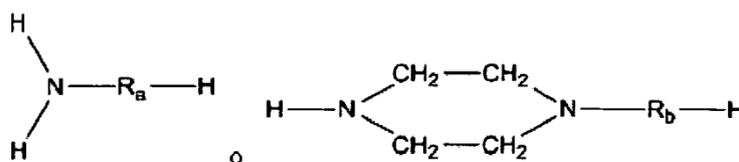
40 Ya que el uno o más componentes de amina con fórmulas tales como las expuestas anteriormente forman parte de una mezcla de reacción adecuada para proporcionar poliurea o poliuretano, la espuma, una vez hecha, no necesita tratarse posteriormente, tal como mediante impregnación, para crear propiedades de eliminación de aldehído en la espuma.

45 En realizaciones preferidas, el peso total del uno o más componentes de amina todos juntos puede proporcionar del 0,1 al 1% en peso o incluso del 0,2 al 0,7% en peso de dicha composición según la invención.

Según algunas realizaciones, todos los grupos R4, R5, R6 y R7 pueden ser hidrógeno. Se proporciona como tal una composición, cuya composición comprende

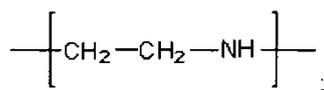
50  al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, una poliéter poliamina y una poliéster poliamina;

uno o más componentes de amina, teniendo cada uno de dichos componentes de amina una estructura según una de las fórmulas

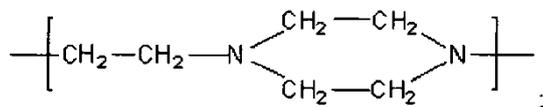


55 en las que cada uno de Ra y Rb es independientemente una secuencia aleatoria de unidades R1, R2 y/o R3, para las que

60  R1 es

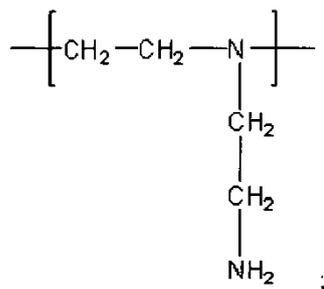


o R2 es



5

o R3 es



10 en las que Ra comprende de 3 a 17 átomos de nitrógeno y Rb comprende de 2 a 16 átomos de nitrógeno y en la que la cantidad del uno o más componentes de amina en la composición está entre el 0,05% en peso y el 1,0% en peso calculado con respecto al peso total de la composición.

15 Según algunas realizaciones, el número promedio de átomos de nitrógeno de dicho uno o más componentes de amina está en el intervalo de 5 a 10.

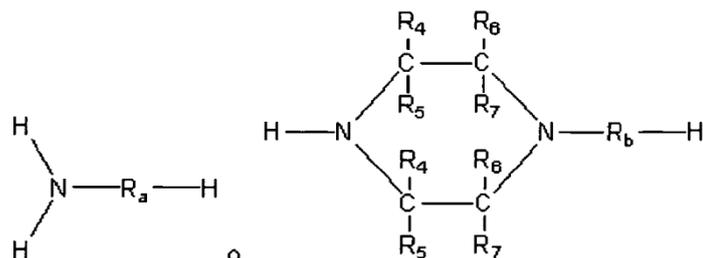
20 Según algunas realizaciones, el uno o más componentes de amina pueden ser una mezcla que comprende trietilentetraminas (TETA) y/o tetraetilenpentaminas (TEPA) y/o pentaetilenhexaminas (PEHA) y/o hexaetilenheptaminas (HEHA) y/o heptaetilenoctaminas (HEOA) y/u octaetilen-nonaminas (OENO) y/o polietilenaminas superiores.

25 Según algunas realizaciones, el uno o más componentes de amina pueden ser trietilentetraminas (TETA) y/o tetraetilenpentaminas (TEPA). En estas realizaciones, y en particular cuando se incluyen solo trietilentetraminas (TETA) o solo tetraetilenpentaminas (TEPA) en la composición según la invención, el uno o más componentes de amina pueden proporcionar del 0,1 al 1% en peso o incluso del 0,2 al 0,7% en peso de dicha composición según la invención.

30 Esta mezcla normalmente comprende además componentes de amina con de 9 a 18 átomos de nitrógeno en total en su estructura. La mezcla puede obtenerse haciendo reaccionar dicloruro de etileno (EDC) con amoniaco a presión y temperaturas elevadas. Entonces se neutraliza esta mezcla con sosa cáustica tras lo que una destilación puede separar los diversos componentes de amina de la mezcla.

35 La composición según la invención tiene la ventaja adicional de que se proporciona como líquido en condiciones ambientales, facilitando la adición de esta composición a una mezcla reactiva adecuada para proporcionar espuma de poliuretano o poliurea.

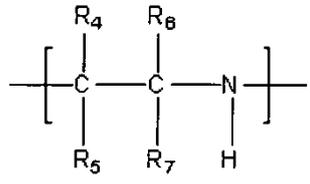
40 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para reducir la emisión de formaldehído y/o acetaldehído de una espuma de poliuretano o poliurea, usando el método uno o más componentes de amina como aditivo en una mezcla de reacción para producir dicha espuma de poliuretano o poliurea, teniendo cada uno de dichos componentes de amina una estructura según una de las fórmulas



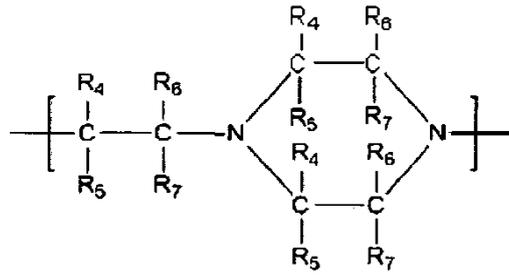
siendo cada uno de Ra y Rb independientemente una secuencia aleatoria de unidades R1, R2 y/o R3, para las que

o R1 es

5

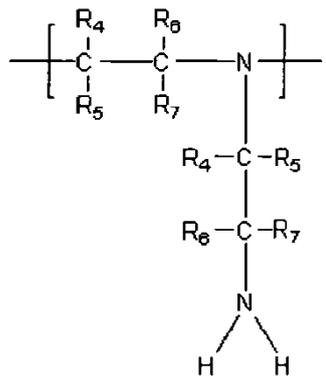


o R2 es



10

o R3 es



15 o cada una de dichas R4, R5, R6 y R7 individualmente son -H o -CH<sub>3</sub>;

en las que Ra comprende de 3 a 17 átomos de nitrógeno, Rb comprende de 2 a 16 átomos de nitrógeno y

20 en el que la cantidad del uno o más componentes de amina en la mezcla de reacción está entre el 0,05% en peso y el 0,50% en peso calculado con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

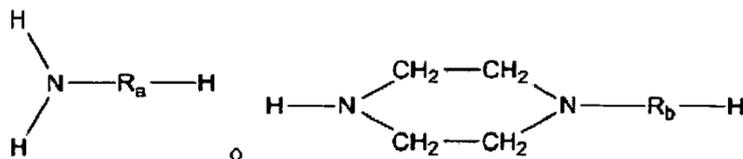
Según realizaciones, la mezcla de reacción adecuada para hacer espuma de poliuretano o poliurea comprende:

- 25
- al menos un componente de isocianato, y
  - al menos un componente reactivo a isocianato que comprende átomos de hidrógeno reactivos y seleccionado de un poliéter poliol, un poliéster poliol, una poliéter poliamina y/o una poliéster poliamina, y
  - al menos uno o más componentes de amina según la invención, y
  - catalizadores seleccionados de catalizadores de expansión y/o gelificación, y
  - opcionalmente retardadores del fuego, antioxidantes, tensioactivos, agentes de expansión físicos o químicos, cargas, pigmentos, o cualquier otro aditivo típico usado en materiales de poliuretano.
- 30
- 35

Según algunas realizaciones de la invención, el número promedio de átomos de nitrógeno de dicho uno o más componentes de amina está en el intervalo de 5 a 10.

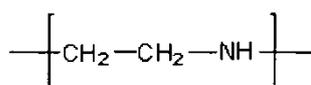
Se entiende que el método comprende además hacer reaccionar dicha mezcla de reacción para proporcionar una espuma de poliuretano o poliurea.

5 Según algunas realizaciones de la invención, el uno o más componentes de amina pueden ser componentes de amina con fórmula

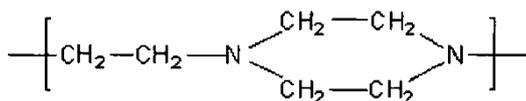


10 en las que cada uno de Ra y Rb independientemente es una secuencia aleatoria de unidades R1, R2 y/o R3, para las que

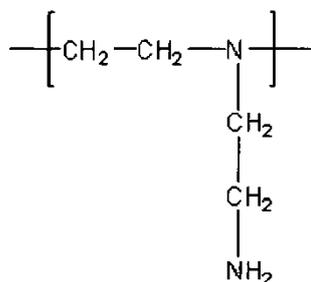
o R1 es



15 o R2 es



20 o R3 es



25 Según realizaciones preferidas, el peso total del uno o más componentes de amina todos juntos es del 0,10% en peso al 0,35% en peso de la mezcla de reacción para producir dicha espuma de poliuretano o poliurea.

30 Según algunas realizaciones de la invención, dicho uno o más componentes de amina pueden proporcionarse a la mezcla de reacción como parte de la composición reactiva a isocianato que comprende además dicho al menos un componente reactivo a poliisocianato.

35 El al menos un componente reactivo a poliisocianato puede ser, por ejemplo, un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, una poliéter poliamina, una poliéster poliamina o combinaciones de los mismos. Se proporcionan como ejemplos de los poliéter polioles el polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímero de polipropilenglicol-etilenglicol, politetrametilenglicol, polihexametilenglicol, poliheptametilenglicol, polidecametilenglicol, y poliéter polioles obtenidos mediante copolimerización por apertura de anillo de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno, con iniciadores reactivos a isocianato de funcionalidad de 2 a 8. Preferiblemente, los poliéter polioles se basan en óxido de propileno, opcionalmente en combinación con hasta el 20% en peso (basándose en los óxidos de alquileo totales) de óxido de etileno. Los poliéster dioles obtenidos haciendo reaccionar un alcohol polihidroxilado y un ácido polibásico se proporcionan como ejemplos de los poliéster polioles. Pueden proporcionarse como ejemplos de los poliéter polioles el etilenglicol, polietilenglicol, tetrametilenglicol, politetrametilenglicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, y similares. Pueden proporcionarse como ejemplos del ácido polibásico, ácido ftálico, ácido dimérico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido sebáico, y similares.

45 El componente de poliisocianato usado en la presente invención puede comprender cualquier número de poliisocianatos, incluyendo pero sin limitarse a, isocianatos de tipo diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), y prepolímeros de estos isocianatos. El diisocianato de difenilmetano (MDI) usado en la

presente invención puede estar en la forma de sus isómeros 2,4'-, 2,2'- y 4,4'- y mezclas de los mismos, teniendo las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos conocidos en la técnica como MDI "en bruto" o poliméricos (poliisocianatos de polimetileno-polifenileno) una funcionalidad isocianato de más de 2, o teniendo cualquiera de sus derivados un grupo uretano, isocianurato, alofonato, biuret, uretonimina, uretdiona y/o iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos.

Ejemplos de otros poliisocianatos adecuados son diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de butileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de dicitclohexilmetano (H12MDI), di(isocianatociclohexil)metano, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano y diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI).

Pueden usarse semi-prepolímeros y prepolímeros que pueden obtenerse haciendo reaccionar poliisocianatos con compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos a isocianato. Los ejemplos de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos a isocianato incluyen alcoholes, glicoles o incluso poliéter polioles y poliéster polioles de relativamente alto peso molecular, mercaptanos, ácidos carboxílicos, aminas, urea y amidas. Ejemplos de prepolímeros adecuados son productos de reacción de poliisocianatos con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados.

Los prepolímeros se preparan mediante métodos convencionales, por ejemplo haciendo reaccionar compuestos de polihidroxilo que tienen un peso molecular de desde 400 hasta 5000, en particular mono o polihidroxil poliéteres, opcionalmente mezclados con alcoholes polihidroxilados que tienen un peso molecular por debajo de 400, con cantidades en exceso de poliisocianatos, por ejemplo poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Se proporcionan como ejemplos de los poliéter polioles el polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímero de polipropilenglicol-etilenglicol, politetrametilenglicol, polihexametilenglicol, poliheptametilenglicol, polidecametilenglicol, y poliéter polioles obtenidos mediante copolimerización por apertura de anillo de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno, con iniciadores reactivos a isocianato de funcionalidad de 2 a 8. Preferiblemente, los poliéter polioles se basan en óxido de propileno, opcionalmente en combinación con hasta el 20% en peso (basándose en los óxidos de alquileo totales) de óxido de etileno. Se proporcionan poliéster dioles obtenidos haciendo reaccionar un alcohol polihidroxilado y un ácido polibásico como ejemplos de los poliéter polioles. Pueden proporcionarse como ejemplos del alcohol polihidroxilado, etilenglicol, polietilenglicol, tetrametilenglicol, politetrametilenglicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, y similares. Pueden proporcionarse como ejemplos del ácido polibásico, ácido ftálico, ácido dimérico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido sebácico, y similares.

El método según la invención puede usarse para proporcionar espumas de poliuretano o poliurea (PU) tales como espuma de PU flexible, espuma de PU semirrígida, espuma de PU rígida, espuma de PU viscoelástica, espuma de PU de piel integral, espuma de PU hidropónica y similares. En particular es útil en aplicaciones de espuma de PU tales como colchones, espuma para camas y espuma de PU de vehículos automóviles, en particular espuma flexible convencional, espuma flexible HR, espuma flexible viscoelástica, pero también espuma semirrígida y rígida.

Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen rasgos distintivos particulares y preferidos de la invención. Pueden combinarse los rasgos distintivos de las reivindicaciones dependientes con rasgos distintivos de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según corresponda.

La presente invención se describe con respecto a realizaciones particulares. Debe observarse que el término "que comprende" o "comprendiendo", usado en las reivindicaciones, no debe interpretarse como que está restringido a los significados enumerados a continuación; no excluye otros elementos o etapas. Por tanto debe interpretarse como que especifica la presencia de rasgos distintivos, etapas o componentes declarados a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de uno o más de otros rasgos distintivos, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende medios A y B" no debería limitarse a dispositivos que consisten solo en componentes A y B. Esto significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B. A lo largo de toda esta memoria descriptiva, se hace referencia a "una realización". Tales referencias indican que se incluye un rasgo distintivo particular, descrito en relación con la realización en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, apariciones de la frase "en una realización" en diversos puntos a lo largo de toda esta memoria descriptiva no se refieren todas necesariamente a la misma realización, aunque podrían. Además, los rasgos distintivos o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones, como resultaría evidente a un experto habitual en la técnica.

En el contexto de la presente invención los siguientes términos tienen el siguiente significado:

1) A menos que se indique lo contrario, referencia a % en peso o porcentaje en peso de un componente dado se refiere al peso de dicho componente, expresado como porcentaje, con respecto al peso total de la composición en la que está presente dicho componente en ese momento en el tiempo.

2) El método de prueba según la certificación CERTIPUR es un método de medición de emisión para medir las

emisiones de una muestra de espuma hecho en una cámara de 1 m<sup>3</sup> en la que se expone la espuma a 23°C y el 50% de HR durante varias horas.

5 3) El método de prueba VDA 276 es un método de medición de emisión para medir las emisiones de una muestra de espuma hecho en una cámara de 1 m<sup>3</sup> en la que se expone la espuma a 65°C y el 5% de HR durante varias horas. El VDA 276 (Verband Der Automobilindustrie) es un método de emisiones de vehículos automóviles específico usado por un ordenador central de los OEM (fabricantes de equipo original) de vehículos automóviles para especificar los niveles de emisión permitidos que vienen de las partes internas de vehículos automóviles.

10 4) Índice de isocianato o índice de NCO o índice: la razón de grupos NCO con respecto a átomos de hidrógeno reactivos a isocianato presentes en una formulación, proporcionada como porcentaje:

$$\frac{[NCO] \times 100}{[H - activo]} (\%)$$

15 En otras palabras, el índice de NCO expresa el porcentaje de isocianato usado realmente en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo a isocianato usado en una formulación.

### Ejemplos

20 Se proporcionó una composición reactiva a isocianato que comprendía

o 100 gramos de un polioli trifuncional iniciado con glicerina con un PM promedio de 6000. El contenido de EO es del 15%, el contenido de PO es del 85%.

25 o 4 gramos de agua

o 0,1 gramos de N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil bisaminoetileter;

30 o 1 gramo de N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina;

o 0,4 gramos de dietanolamina;

35 o 0,9 gramos de estabilizador de espuma disponible como Tegostab B8715LF de Evonik

Tegostab B 8715 LF es un tensioactivo basado en siloxano de baja condensación

40 En el ejemplo comparativo I, no se añadió eliminador. En los ejemplos II y III, IV y V, se añadió respectivamente el 0,05% en peso, el 0,15% en peso, el 0,25% en peso y el 0,30% en peso de la etilenamina, basándose el % en peso en el peso de la mezcla reactiva, es decir la suma de los pesos del polioli, el poliisocianato y todos los aditivos. En el ejemplo comparativo VI se añadió el 0,12 % en peso de Carbalink HPC, es decir carbamato de hidroxipropilo.

La mezcla de componentes de etilenamina usados comprende los siguientes componentes:

45 o el 12% en peso de tetraetilenpentaminas (TEPA)

o el 38% en peso de pentaetilenhexaminas (PEHA)

50 o el 22% en peso de hexaetilenheptaminas (HEHA)

o el 13% en peso de heptaetilenoctaminas (HEOA)

o el 7% en peso de octaetilen-nonaminas (OENO)

55 o el 8% en peso de moléculas según las fórmulas que tienen de 10 a 18 nitrógenos en su estructura.

Esta mezcla se denomina a continuación en el presente documento mezcla de etilenaminas. El número promedio de átomos de nitrógeno de la mezcla de etilenaminas es de 7,05. El peso molecular promedio es de 270 g/mol.

60 Estas composiciones reactivas a isocianato se hacen reaccionar con 64 gramos de una variante de MDI modificado polimérico con un valor de NCO de 32, que comprende

o 2,2- y 2,4-MDI entre el 47 y el 50% en peso

- 4,4-MDI entre el 56 y el 60% en peso
- pMDI entre el 11 y el 13 % en peso

5 Las espumas de poliuretano resultantes se someten a una prueba de emisiones según la norma VDA 276 que es un método de prueba del Verband Der Automobilindustrie. Los resultados se enumeran en la tabla I.

Tabla I (los ejemplos 1 y 6 son ejemplos comparativos)

Aldehídos tras 5 horas/65°C según el método de prueba VDA 276					VDA 278
Ej.	productos usados	formaldehído	acetaldehído	propionaldehído	
		ppb	ppb	ppb	
1	BLANCO	183	8	29	pasa
2	Mezcla de etilenaminas (0,05%)	16	11	22	pasa
3	Mezcla de etilenaminas (0,15%)	0	28	20	pasa
4	Mezcla de etilenaminas (0,25%)	0	35	21	pasa
5	Mezcla de etilenaminas (0,30%)	0	35	22	pasa
6	CARBALINK HPC (0,12%)	142	11	27	no pasa

10 Se preparó un segundo juego de ejemplos usando la misma formulación de la mezcla de reacción, excepto que se añadieron los siguientes eliminadores:

- Ejemplo 7 (comparativo): Blanco - sin eliminador
- Ejemplo 8: eliminador de trietilentetramina (TETA) - el 0,15% en peso
- Ejemplo 9: eliminador de tetraetilenpentamina (TEPA) - el 0,15% en peso
- Ejemplo 10 (comparativo): eliminador de tetraetilenpentamina (TEPA) - el 0,03% en peso

Los resultados se enumeran en la tabla II.

Tabla II

Aldehídos tras 5 horas/65°C según el método de prueba VDA 276				
Ej.	productos usados	formaldehído	acetaldehído	propionaldehído
		ppb	ppb	ppb
7	BLANCO	80	4	24
8	TETA (0,15%)	0,15	22	25
9	TEPA (0,15%)	0	24	25
10	TEPA (0,03%)	76	1,5	28

Se preparó una mezcla de reacción similar como para los ejemplos 1 y 4 usando los mismos componentes, sin embargo con otro índice de ISO.

30 Las espumas obtenidas se sometieron a diferentes pruebas para determinar la influencia del eliminador sobre las propiedades físicas. Los resultados se resumieron en la tabla III.

Tabla III

Norma	Propiedad	blanco		0,25% en peso de mezcla de etilenaminas	
		Índice 80	Índice 90	Índice 80	Índice 90
DIN EN ISO 845	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	82	80,1	80,8	78,9
DIN EN ISO 1856	Deformación por compresión del 50%				
	Inicial (%)	5,3	3,9	5,7	4,3
	HACS (90°C/100% de HR, 200 h) (%)	6,9	6,5	6,7	7,0
DIN EN ISO 3386-1	Dureza de espuma (40%)				
	Inicial (kPa)	5,0	6,2	4,3	6,0
	Dureza de espuma HA (kPa)	3,4	4,4	3,0	4,4
	Cambio (%)	-32	-29	-31	-27
DIN EN ISO 1798	Resistencia a la tracción				

	Inicial (kPa)	78,2	80,4	92,9	101,6
	HA en seco (kPa)	69,9	95,1	82,4	89,4
	HA en húmedo (kPa)	59,5	87,	78,0	96,0
	Elongación				
	Inicial (%)	97,6	84,3	107,0	94,4
	HA en seco (%)	91,8	90,8	102,4	92,8
	HA en húmedo (%)	127,8	129,6	133,1	133,4
DIN EN ISO 1856	Deformación por compresión del 50%				
	Inicial (%)	5,3	3,9	5,7	4,3
	HACS (120°C/100% de HR, 15 h) (%)	15,7	14,2	7,2	14,9
	HA en seco (7 días a 140°C) (%)	7,1	5,6	7,3	6,5

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para ilustrar los valores de emisión obtenidos tras llevar a cabo el método de prueba VDA 276 en muestras según la invención en comparación con muestras según la técnica anterior.

5 Formulaciones usadas:

- 8966-10A (comparativa): Esta es la formulación de espuma de referencia que no contiene aminas primarias ni secundarias para eliminar formaldehídos en la espuma.
- 10 • 8966-10B (comparativa): En esta formulación, se preparó una mezcla madre según el documento WO2009/117479. Se añadió un compuesto de DMAPA (=dimetilaminopropilamina) que contenía amina primaria a una amina terciaria (=JEFFCAT® ZF-10) en una razón en peso de 10/90.
- 15 • 8966-11C (comparativa): En esta formulación, se preparó una mezcla madre según el documento WO2009/117479. Se añadió un compuesto de amina que contenía al menos 1 amina primaria y al menos una amina secundaria a una amina terciaria (JEFFCAT® ZF-10) en una razón en peso de 10/90.
- 8966-10D: Esta formulación se preparó según la invención. Se añadió un compuesto que contenía al menos una amina primaria y al menos una amina secundaria a la mezcla que reacciona a isocianato.

20 Todas las espumas se prepararon a mano mezclando los componentes durante 5 segundos a 2000 rpm. Entonces se vertió la mezcla que reacciona en un molde abierto de 6,5 litros. Tras aproximadamente dos horas de curado a temperatura ambiente, se sacaron las espumas (3 x 350 gramos) del molde, se trituraron y se pusieron en una bolsa de TEDLAR/ALU y se sellaron.

25 La composición de la formulación usada para preparar las espumas se resume en la tabla IV a continuación.

Tabla IV

Formulación	8966-10A	8966-10B	8966-10C	8966-10D
Daltocel F477	100	100	100	100
Daltocel F 526	4	4	4	4
agua	4	4	4	4
Jeffcat ZF10	0,1			0,1
Jeffcat DPA	1	1	1	1
Dietanolamina	0,25	0,25	0,25	0,25
Tegostab B 8734 LF2	0,9	0,9	0,9	0,9
suma	110,25	110,15	110,15	110,25
Isocianato (MDI)	54 - 60	54 - 60	54 - 60	54 - 60
ÍNDICE	80 - 90	80 - 90	80 - 90	80 - 90
Combinación eliminadora de aldehído				
DMAPA/ZF-10 (10/90)		0,11		
eliminador de aldehído/ZF-10 (10/90)			0,11	
eliminador de aldehído/amina terciaria (80/20)				0,3
REACTIVIDAD				
Tiempo de secuencia (segundos)	80	80	80	77
Fin del aumento (segundos)	85	85	85	83
Soplado (segundos)	85	85	85	83
observaciones	acceptable	acceptable	acceptable	acceptable

30 Entonces se sometió cada sistema de espuma (3 x 350 gramos) a los métodos de prueba CERTIPUR y VDA 276 respectivamente. Se midieron y cuantificaron las emisiones de aldehído. Las emisiones medidas se resumen en la tabla V a continuación.

Tabla V

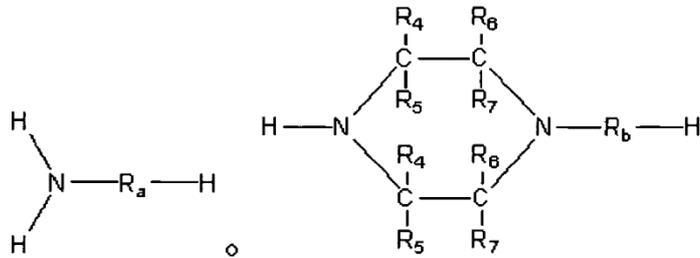
emisiones de aldehídos (VDA 276) - μg/m <sup>3</sup> a 65°C/5% de HR	8966-10A		8966-10B		8966-10C		8966-10D	
	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h
formaldehído	239,5	190,2	205,1	179	219,5	153,6	23,6	20,6
acetaldehído	9,4	10,4	9,29	8,91	19,5	10,6	41,9	27,5
propionaldehído	48	47,7	53,6	46,7	102,6	53,1	64,8	52,8
emisiones de aldehídos (CERTIPUR) - μg/m <sup>3</sup> a 23°C/50% de HR	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h
formaldehído	8,4	8,6	8,9	7,2	7,4	9,7	3,2	2,8
acetaldehído	30,6	11,2	29,9	8,8	23	10,5	37,7	25,7
propionaldehído	91,7	45,6	98,7	42	80,2	50,8	77,7	35,5

- 5 Las espumas sometidas al método de emisión CERTIPUR NO muestran un cambio significativo en las emisiones de formaldehído cuando se usan formulaciones según el documento WO2009/117479 (ejemplos 8966-10B y 8966-10C).
- 10 Cuando se miden las emisiones de la espuma según el método VDA 276, se observa emisión de formaldehído en grandes cantidades. En promedio se registra un aumento de diez a veinte veces en formaldehído en comparación con las emisiones observadas según el método CERTIPUR. Esto implica que el formaldehído debe generarse/formarse en la espuma en estas condiciones. El uso de las formulaciones según el documento WO2009/117479 no reducirá las emisiones de formaldehído en las espumas.
- 15 La reducción en las emisiones de formaldehído solo se observa cuando se emplean las formulaciones según la presente invención (ejemplo 8966-10D)

REIVINDICACIONES

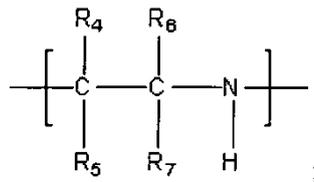
1. Composición que comprende

- 5 ○ al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, una poliéter poliamida y una poliéster poliamida;
- uno o más componentes de amina que tienen una estructura según una de las fórmulas

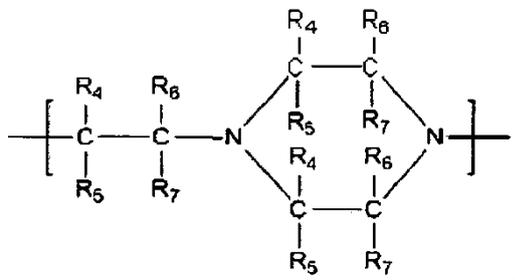


siendo cada uno de Ra y Rb independientemente una secuencia aleatoria de unidades R1, R2 y/o R3, para las que

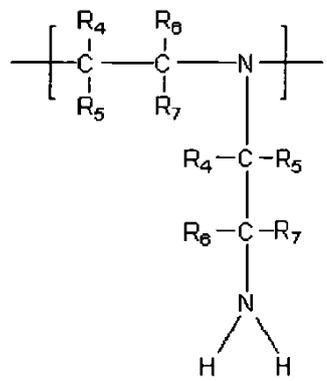
- R1 es



- R2 es



- R3 es

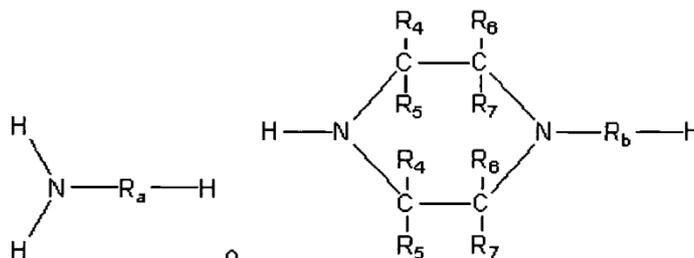


○ cada una de dichas R4, R5, R6 y R7 individualmente son -H o -CH<sub>3</sub>; en las que Ra comprende de 3 a 17 átomos de nitrógeno, Rb comprende de 2 a 16 átomos de nitrógeno, y

en la que la cantidad del uno o más componentes de amina en la composición está entre el 0,05% en peso

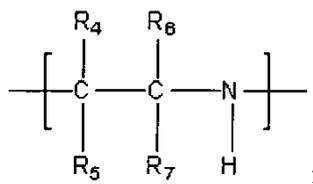
y el 1% en peso calculado con respecto al peso total de la composición.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el número promedio de átomos de nitrógeno de dicho uno o más componentes de amina está en el intervalo de 5 a 10.
3. Composición según la reivindicación 2, en la que el número promedio de átomos de nitrógeno de dicho uno o más componentes de amina está en el intervalo de 5 a 8.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho uno o más componentes de amina comprenden al menos un componente que comprende al menos dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que todos los grupos R4, R5, R6 y R7 son hidrógeno.
6. Composición según la reivindicación 5, en la que dicho uno o más componentes de amina son una mezcla que comprende trietiltetraminas (TETA), tetraetilpentaminas (TEPA), pentaetilhexaminas (PEHA), hexaetilheptaminas (HEHA), heptaetiloctaminas (HEOA) y/u octaetilen-nonaminas (OENO).
7. Método para reducir la emisión de formaldehído y/o acetaldehído de una espuma de poliuretano o poliurea, usando uno o más componentes de amina como aditivo en una mezcla de reacción para producir dicha espuma de poliuretano o poliurea, teniendo cada uno de dicho uno o más componentes de amina una estructura según una de las fórmulas

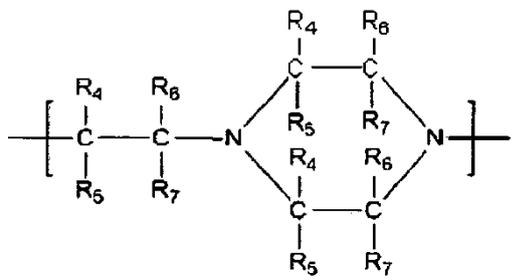


siendo cada uno de Ra y Rb independientemente una secuencia aleatoria de unidades R1, R2 y/o R3, para las que

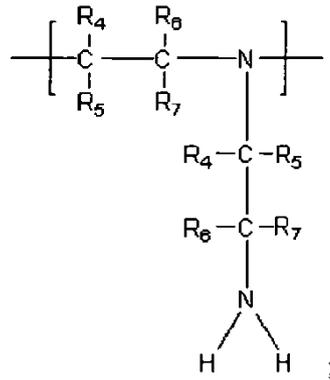
○ R1 es



○ R2 es



○ R3 es

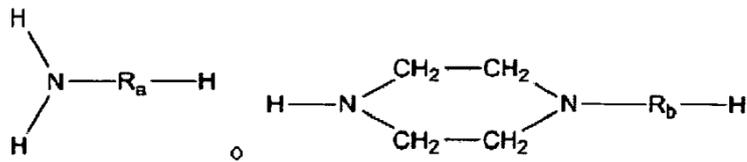


o cada una de dichas R4, R5, R6 y R7 individualmente son -H o -CH<sub>3</sub>; en las que Ra comprende de 3 a 17 átomos de nitrógeno, Rb comprende de 2 a 16 átomos de nitrógeno, y

5 en el que la cantidad del uno o más componentes de amina en la mezcla de reacción está entre el 0,05% en peso y el 0,5% en peso calculado con respecto al peso total de la mezcla reactiva.

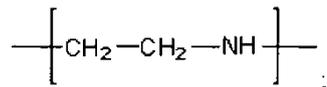
8. Método según la reivindicación 7, en el que el número promedio de átomos de nitrógeno de dicho uno o más componentes de amina está en el intervalo de 5 a 10.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7-8, en el que dicho uno o más componentes de amina son componentes de amina con fórmula

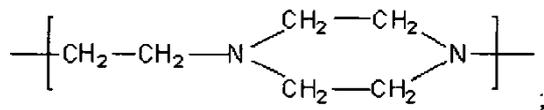


en las que cada uno de Ra y Rb independientemente es una secuencia aleatoria de unidades R1, R2 y/o R3, para las que

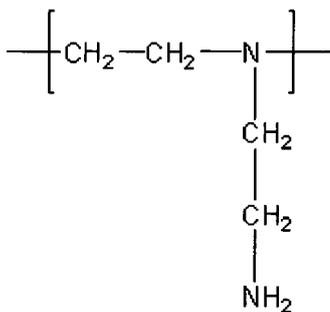
o R1 es



o R2 es



o R3 es



10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que dicha mezcla de reacción comprende al menos un componente de isocianato, y

- al menos un componente reactivo a isocianato que comprende átomos de hidrógeno reactivos y seleccionado de un poliéter poliol, un poliéster poliol, una poliéter poliamida y/o una poliéster poliamida, y
  - al menos uno o más componentes de amina según cualquiera de las reivindicaciones 8-9, y
  - catalizadores seleccionados de catalizadores de expansión y/o gelificación, y
  - opcionalmente retardadores del fuego, antioxidantes, tensioactivos, agentes de expansión físicos o químicos, cargas, pigmentos, o cualquier otro aditivo típico usado en materiales de poliuretano.
- 5
- 10
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en el que dicho uno o más componentes de amina se proporcionan a la mezcla de reacción como parte del componente reactivo a isocianato.