

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 013**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2014** **PCT/EP2014/072722**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015** **WO15071063**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2014** **E 14793806 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 3071618**

54 Título: **Empleo de productos de reacción de guanidina en la producción de sistemas de poliuretano**

30 Prioridad:

18.11.2013 DE 102013223444

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

26.09.2017

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

EMMRICH-SMOLCZYK, EVA;
FIEDEL, OLGA y
VIDAKOVIC, MLADEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 634 013 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

Empleo de productos de reacción de guanidina en la producción de sistemas de poliuretano

La invención se sitúa en el campo de los poliuretanos, y se refiere en especial a un procedimiento para la producción de sistemas de poliuretano mediante reacción de al menos un componente de poliol con al menos un componente de isocianato en presencia de uno o varios catalizadores, que catalizan las reacciones de isocianato-poliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato, llevándose a cabo la reacción en presencia de uno o varios compuestos, que son obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con una poliamina, en especial un compuesto de la fórmula $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (I), con $x = 0$ a 4, así como sistemas de poliuretano producidos correspondientemente.

Son sistemas de poliuretano en el sentido de esta invención, por ejemplo, revestimientos de poliuretano, adhesivos de poliuretano, agentes de sellado de poliuretano, elastómeros de poliuretano, o en especial espumas/materiales celulares de poliuretano.

Materiales celulares de poliuretano se emplean en los más diversos campos debido a sus excelentes propiedades mecánicas y físicas. Un mercado especialmente importante para los más diversos tipos de espumas de PUR, como espumas blandas convencionales a base de poliol de éter y éster, espumas frías (frecuentemente también denominadas espumas HR), espumas duras, espumas integrales y espumas microcelulares, así como espumas cuyas propiedades se sitúan entre estas clasificaciones, como por ejemplo sistemas semiduros, constituye la industria del automóvil y del mueble. Por ejemplo, se emplean espumas duras como techos, espumas de éster para el revestimiento interior de puertas, así como para parasoles perforados, espumas frías y blandas para sistemas de asiento y colchones.

En la producción y almacenaje de espumas de poliuretano es problemática la liberación de aldehídos, en especial de formaldehído. Debido a consideraciones sanitarias, dentro de lo posible, muchos consumidores ya no quieren emplear productos que liberen formaldehído, independientemente de que las consideraciones sanitarias sean efectivamente justificadas. Por consiguiente, no en último término, en los Estados Unidos y Europa, los fabricantes de espuma de la industria del mueble han diseñado un programa voluntario "CertiPUR", que prevé como standard un límite para las emisiones de formaldehído de $0,1 \text{ mg/m}^3$ en colchones, bajo medida en cámara de ensayo Europea permite $5 \text{ } \mu\text{g/l}$ de formaldehído y DMF en espumas frescas, y $3 \text{ } \mu\text{g/l}$ en espumas que tienen una edad de más de 5 días.

Por consiguiente, tanto por parte del consumidor, como también por parte de la industria, existe el deseo de tales espumas de poliuretano que liberen la menor cantidad posible de formaldehído.

Para cumplir este deseo, existían ya diversos planteamientos. De este modo, el documento WO 2009/117479 parte de que el formaldehído procede de la materia prima y debe estar contenido en especial en los catalizadores de amina empleados (aminas terciarias). Por consiguiente, para la consecución de bajas emisiones de formaldehído, este documento propone añadir una amina primaria al catalizador de amina terciaria. Preferentemente se emplea dimetilaminopropilamina.

El documento DE 10003156 A1 no se ocupa directamente de espumas pobres en emisión, sino de la tarea de desarrollar polímeros con excelentes capacidades de adsorción para diversos compuestos, en especial para iones de metales pesados. Para la solución de esta tarea se proponen entonces espumas de poliuretano que contienen etilenimina, polietilenimina, polivinilamina, polietileniminas carboximetiladas, polietileniminas fosfonometiladas, polietileniminas quaternizadas y/o polietileniminas ditiocarbamitizadas. Estas espumas de poliuretano se pueden emplear también para la adsorción de sustancias orgánicas, como por ejemplo formaldehído.

El documento DE 10258046 A1 se ocupa de la tarea de producir espumas de poliuretano que presenten un contenido reducido en emisión de formaldehído. Por lo tanto, a diferencia del documento DE 10003156 A1, la tarea del documento DE 10258046 A1 consiste en la reducción de emisiones de formaldehído a partir de la espuma de PUR como tales, y no en la adsorción de formaldehído a partir del aire atmosférico. Para la solución de esta tarea se propone entonces un procedimiento que prevé la adición de polímeros que presentan grupos amino a la espuma de poliuretano, pudiéndose efectuar la adición antes, durante, o tras la obtención de la espuma de poliuretano.

El documento DE 102012206193 A1 describe polímeros que presentan grupos guanidina y su empleo para la producción de sistemas de poliuretano, pudiéndose conseguir la reducción de emisiones de aldehído.

En el ámbito de la presente invención se determinó que es problemática no solo la emisión de formaldehído de una espuma de poliuretano, que aumenta en principio con tiempo de almacenaje creciente bajo condiciones habituales,

es decir, en el caso de presencia de luz y aire. Además, se pudo descubrir que, en el caso de almacenaje y en especial en el caso de almacenaje más largo de una espuma de poliuretano, también se pueden volver problemáticas las emisiones de acetaldehído, y precisamente si para la reducción de formaldehído se recurre a polietileniminas, como propone el estado de la técnica hasta la fecha.

- 5 Si bien sin espumas de poliuretano producidas sin capturadores de formaldehído especiales presentan una emisión de acetaldehído, por regla general ésta es insignificante. Según formulación también se puede identificar parcialmente una emisión de benzaldehído (por ejemplo determinable análogamente a VDA 278) o acroleína (por ejemplo determinable a través de diversos métodos de ensayo de cámara).

- 10 Para el especialista son conocidos diversos métodos analíticos para la determinación de emisiones de aldehído. A modo de ejemplo, en este caso cítense VDA 275, VDA 277, o también VDA 278, remítase igualmente a diversos métodos de cámara de ensayo. VDA es la asociación de la industria automovilística (www.vda.de). "VDA 275" proporciona un procedimiento de medida para la determinación de la emisión de formaldehído según el método de botella modificado. Un procedimiento de medida aplicable se explica exáctamente también en la parte de ejemplos de esta invención.

- 15 De modo sorprendente, ahora se pudo descubrir que, precisamente en el caso de empleo de los compuestos citados en los documentos DE 10003156 A1 y DE 10258046 A1, como por ejemplo las polietileniminas, se puede observar una influencia positiva sobre la emisión de formaldehído, pero ésta va acompañada lamentablemente de un aumento bastante drástico de las emisiones de acetaldehído, de modo que éste aumenta, por ejemplo, 50 veces en comparación con sistemas sin empleo de los citados compuestos, como por ejemplo las polietileniminas. Tal aumento fuerte de las emisiones de acetaldehído no es deseable. También en este caso existen consideraciones sanitarias, y además el acetaldehído tiene un olor muy penetrante.

Por lo tanto, en la puesta a disposición de poliuretanos, en especial espumas de poliuretano, existe aún una demanda de soluciones que posibiliten una reducción de las emisiones de formaldehído, pero no traigan consigo un aumento tan intenso en la emisión de acetaldehído.

- 25 Por lo tanto, era tarea de la presente invención la puesta a disposición de poliuretanos, en especial espumas de poliuretano, que presentaran una emisión de formaldehído reducida, y en las que la emisión de acetaldehído no aumentara tan intensamente en el caso de almacenaje, como es el caso en el caso de empleo de polietileniminas (PEI) conocido por el estado de la técnica.

- 30 Sorprendentemente, ahora se pudo descubrir que determinados productos de reacción de sales de guanidina y aminas posibilitan la solución de este problema. En este caso se trata de los productos de reacción de una sal de guanidina con una poliamina, en especial una poliamina alifática. Una poliamina en el sentido de esta invención, independientemente de su peso molecular, es un compuesto que porta dos o más grupos amina, en especial al menos 2 grupos amina primarios. También se pueden emplear mezclas de diversas aminas.

- 35 Poliaminas especialmente preferentes en el sentido de esta invención son compuestos de la fórmula $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2-CH_2-NH)_x-CH_2-CH_2-NH_2$ (I), con $x = 0$ a 4, preferentemente 1 a 3, en especial 1.

Por consiguiente se posibilita la puesta a disposición de poliuretanos, en especial espumas de poliuretano, que presentan una emisión de formaldehído reducida, pero no muestran un aumento tan intenso en la emisión de acetaldehído, como se observa en el caso de empleo de polietileniminas.

- 40 Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de sistemas de poliuretano mediante reacción de al menos un componente de poliol con al menos un componente de isocianato en presencia de uno o varios catalizadores, que catalizan las reacciones isocianato-poliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato, llevándose a cabo la reacción en presencia de uno o varios compuestos, que es obtenible mediante reacción de una sal de guanidina con una poliamina, en especial una poliamina alifática, siendo poliaminas especialmente preferentes en el sentido de esta invención compuestos de la fórmula $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2-CH_2-NH)_x-CH_2-CH_2-NH_2$ (I), con $x = 0$ a 4, preferentemente 1 a 3, en especial 1. También se pueden emplear mezclas de diversas aminas.

- Este objeto soluciona el problema según la invención. Por lo tanto, siempre que se lleve a cabo un procedimiento para la producción de sistemas de poliuretano en presencia de uno o varios compuestos, que se pueden obtener mediante reacción de una sal de guanidina con una poliamina, en especial una poliamina alifática, se posibilita la puesta a disposición de poliuretanos, en especial espumas de poliuretano, que presentan una emisión de formaldehído reducida, pero no muestran un aumento tan intenso en la emisión de acetaldehído, como se observa

en el caso de empleo de polietileniminas. En especial no se influye negativamente sobre la medida de la emisión de acetaldehído.

Compuestos empleables según la invención, que son obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con una poliamina, en especial un compuesto de la fórmula $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2-CH_2-NH)_x-CH_2-CH_2-NH_2$ (I), con $x = 0$ a 4, preferentemente 1 a 3, en especial 1, se llaman a continuación también productos de reacción de guanidina de manera simplificada en el sentido de esta invención. Estos productos de reacción de guanidina posibilitan la puesta a disposición de poliuretanos, en especial espumas de poliuretano, que presentan una emisión de formaldehído reducida, pero no muestran un aumento tan intenso en la emisión de acetaldehído, como se observa en el caso de empleo de polietileniminas. En especial no se influye negativamente sobre la medida de la emisión de acetaldehído en el caso de empleo de productos de reacción de guanidina.

En el sentido de la presente invención se pueden emplear en principio todos aquellos productos de reacción de guanidina que son obtenibles mediante la reacción de una sal de guanidina con una poliamina, pudiéndose emplear en principio también poliaminas con un peso molecular mayor, por ejemplo con un peso molecular > 500 g/mol o >1000 g/mol o >2000 g/mol, etc.

El objeto de la invención posibilita que, incluso en el caso de almacenaje durante un intervalo de tiempo más largo, la emisión de formaldehído se puede minimizar de manera fiable o, ventajosamente, se puede incluso impedir por completo. En este caso, el fuerte aumento de la emisión de formaldehído en el almacenaje, que se observa en el caso de empleo de PEI, se puede limitar de modo que no se produzca apenas, o no se produzca en absoluto una influencia negativa de la emisión de acetaldehído, pero se llegue al menos a un aumento tan drástico del contenido en acetaldehído en la espuma de poliuretano, por ejemplo en 50 veces, como es el caso en el empleo de PEI. Por lo tanto, se obtiene al menos una clara reducción del aumento de la emisión de acetaldehído en el almacenaje. En especial, incluso tras un almacenaje de 5 meses, el aumento del contenido en acetaldehído en la espuma de poliuretano se puede limitar ventajosamente a un máximo de 2,5 veces en comparación con una espuma a la que no se añadieron aditivos para la reducción de las emisiones de formaldehído. Esta es una mejora muy considerable frente a aquellas protestas del estado de la técnica, que no implican un empleo de PEI.

Mediante la presente invención se puede limitar de manera segura la emisión de formaldehído a partir del sistema de poliuretano acabado (en especial espuma de poliuretano) también tras almacenaje de 5 meses a un valor, ventajosamente, de un máximo de 0,02 mg de formaldehído/kg de sistema de PU (espuma de PU), determinable preferentemente según VDA 275 (según el modo de proceder modificado en la parte de ejemplos).

Por consiguiente, el procedimiento según la invención posibilita por primera vez la puesta a disposición de sistemas de poliuretano (en especial espuma de poliuretano), que proporcionen muy buenos resultados no solo respecto a la emisión de formaldehído, sino también respecto a la emisión de acetaldehído. Mediante adición de los productos de reacción de guanidina según la invención se pueden producir por primera vez sistemas de poliuretano (en especial espumas de poliuretano) con emisiones de formaldehído reducidas, en las que no se influye negativamente apenas, o no se influye negativamente en absoluto en emisiones de acetaldehído, y en las que se puede absorber preferentemente también aldehídos menos comunes, como por ejemplo benzaldehído o acroleína.

Otra ventaja de la invención consiste en que los sistemas de poliuretano resultantes tienen una acción biocida o biocida mejorada respecto a sistemas de poliuretano habituales. Una ventaja adicional de la invención consiste en que el procedimiento según la invención permite una reacción acelerada de los reactivos en comparación con procedimientos en los que no se emplea el producto de reacción de guanidina.

Los compuestos empleados según la invención, su producción, el empleo de compuestos para la producción del sistema, o bien de espumas de poliuretano, así como el sistema, o bien las espumas de poliuretano en sí mismas, se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas o clases de compuestos generales, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos aislados. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial respecto a las circunstancias tenidas en cuenta, debe pertenecer por completo al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se aportan datos en porcentaje, si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de la media numérica. Si a continuación se indican propiedades materiales, como por ejemplo viscosidades o similares, si no se indica lo contrario se trata de las propiedades materiales a 25°C. Si en la presente invención se emplean fórmulas (aditivas) químicas, los índices indicados pueden representar tanto números absolutos, como también valores medios. En el caso de compuestos polímeros, los índices representan preferentemente valores medios.

La reacción de las sales de guanidina con la poliamina, y en especial con los compuestos de la fórmula (I), se puede efectuar como se describe en el estado de la técnica. De este modo, los productos de reacción de guanidina son bastante conocidos por el especialista. El documento GB657753 describe dos posibles vías de síntesis que conducen a productos de reacción de guanidina, o bien derivados de sales de guanidina. Por una parte se obtienen productos de reacción de guanidina mediante reacción de un compuesto amínico, como por ejemplo dietilentriamina, con una sal de guanidina, como por ejemplo carbonato de guanidina, formándose el producto en forma salina. Otra posibilidad de acceder a esta clase de compuestos representa la reacción de aminas con cianamida o dicianidamida, cuyos productos se transforman a continuación en las correspondientes sales mediante tratamiento con un ácido orgánico o inorgánico. También los productos resultantes en este caso son productos de reacción de guanidina en el sentido de esta invención. Como se describe en el documento EP2300418, la reacción se puede llevar a cabo también directamente en presencia de un ácido, de modo que se obtiene como producto la correspondiente sal del compuesto de alquil-guanidina. Alternativamente se pueden hacer reaccionar sales de aminas mediante una reacción con dicianidamida o dicianimida sódica. Se encuentra una lista de otros métodos sintéticos apropiados en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry "Guanidine and Derivatives" y en Review de Katritzky et al. (Journal of Organic Chemistry, 2010, página 76).

Preferentemente se pueden obtener los productos de reacción de guanidina empleables según la invención mediante reacción de una sal de guanidina, en especial de una sal de adición de ácido de guanidina, con una poliamina a temperaturas preferentemente entre 90-150°C, un tiempo de reacción preferentemente de cinco a 36 horas, pudiéndose eliminar el amoniaco formado de la mezcla de reacción, en caso dado, por medio de una bomba de aire. Ya que con la conversión de reacción se puede aumentar en gran medida la viscosidad de la mezcla de reacción, puede ser ventajoso emplear un disolvente apropiado. Además es posible, una vez concluida la reacción, añadir agua al producto. Según viscosidad del producto, la adición se puede efectuar a temperatura ambiente o a temperaturas más elevadas.

En la reacción de la sal de guanidina con la poliamina, en especial un compuesto de la fórmula (I), la proporción molar de sales de guanidina respecto a poliamina, en especial compuestos de la fórmula (I), asciende a 5 a 1 hasta 1 a 5, preferentemente 1 a 1 hasta 1 a 3, en especial 2 a 3 hasta 1 a 3. Una proporción molar de sales de guanidina respecto a poliamina especialmente preferente es 1 a 3, o 1 a 2, o 2 a 3.

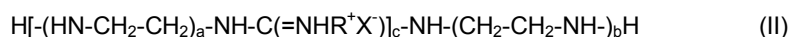
En dependencia del sistema en el que se deben incorporar posteriormente los productos de reacción de guanidina, puede ser ventajoso hacer reaccionar los mismos al menos parcialmente con reactivos de funcionalización en un paso sucesivo opcional, para ajustar del modo más adecuado al sistema propiedades tales como viscosidad, solubilidad, polaridad y miscibilidad. Como reactivos de funcionalización se pueden emplear en especial todas los materiales polímeros y monómeros, cuyos grupos funcionales deben reaccionar con grupos amina, como por ejemplo epóxidos, ácidos, halogenuros de alquilo, sulfatos de dialquilo, etc. Tal procedimiento es conocido en sí por el especialista, y éste puede ajustar, en caso deseado, una funcionalización opcional con ayuda de algunos ensayos manuales según rutina. Por consiguiente, el concepto de productos de reacción de guanidina comprende también los productos de reacción de guanidina funcionalizados.

Además, los productos de reacción de guanidina empleables según esta invención se pueden transformar mediante adición de una base, como por ejemplo metanolato sódico, en el correspondiente derivado de guanidina básico, que puede actuar como catalizador en la producción del sistema PU debido a su fuerte basicidad. También en este caso se trata de productos de reacción de guanidina empleables según la invención.

En principio se pueden hacer reaccionar todas las sales de guanidina conocidas en el sentido de esta invención, como preferentemente hidrocloreuro, sulfamato, fosfato, acetano, carbonato, sulfato, tiocianato o nitrato de guanidina. En especial se pueden emplear hidrocloreuro de guanidina y/o carbonato de guanidina como sal de guanidina. También los productos que resultan de la reacción de biguanidinas con una poliamina de modo similar son productos de reacción en el sentido de esta invención.

Además, como es conocido por el especialista, por ejemplo, por el documento WO2008080184, existe la posibilidad de substituir el contraión original de la sal de guanidina derivatizada (es decir, del producto de reacción de guanidina) por otro mediante un intercambiador iónico.

Productos de reacción de guanidina especialmente preferentes, empleables en el sentido de la invención, son los compuestos de la fórmula (II)



que son obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con un compuesto de la fórmula (I), con

a = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,

b = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,

c = independientemente entre sí 1 a 4, de modo preferente 1 o 2, preferentemente 1,

R = independientemente entre sí H o $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_d\text{H}$, en especial H,

5 d = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,

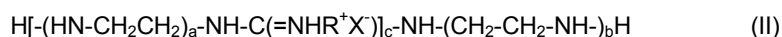
a y b pueden ser iguales a 0 si d > 0 y R es distinto de H, o d y b pueden ser iguales a 0 si a > 0, o d y a pueden ser iguales a 0 si b > 0,

X^- = anión, preferentemente un halogenuro, especialmente cloruro.

También CO_3^{2-} puede actuar como anión.

10 Compuestos de la fórmula (II) preferentes son aquellos en los que a es = b, con a = b = 2 a 6, preferentemente 3 a 5, de modo preferente 3 o 4, de modo especialmente preferente 3, y en los que X^- es preferentemente = cloruro, y en los que R es preferentemente = H, y en los cuales c es preferentemente = 1 o 2. Estos compuestos son obtenibles en especial mediante la reacción de una sal de guanidina con una poliamina de la fórmula (I).

15 Por consiguiente, la reacción en el procedimiento según la invención se efectúa en presencia de un compuesto de la fórmula (II)



que es obtenible mediante reacción de una sal de guanidina con un compuesto de la fórmula (I), con

20 a = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,

b = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,

c = independientemente entre sí 1 a 4, de modo preferente 1 o 2, preferentemente 1,

R = independientemente entre sí H o $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_d\text{H}$, en especial H,

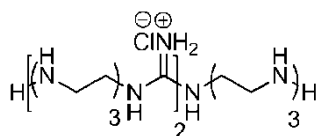
d = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,

25 a y b pueden ser iguales a 0 si d > 0 y R es distinto de H, o d y b pueden ser iguales a 0 si a > 0, o d y a pueden ser iguales a 0 si b > 0,

X^- = anión, preferentemente un halogenuro, especialmente cloruro.

30 Compuestos de la fórmula (II) preferentes son aquellos en los que a es = b, con a = b = 2 a 6, preferentemente 3 a 5, preferentemente 3 o 4, de modo especialmente preferente 3, y en los que X^- es preferentemente = cloruro, y en los que R es preferentemente = H, y en los cuales c es preferentemente = 1 o 2.

La siguiente fórmula (III) reproduce a modo de ejemplo un compuesto de la fórmula (II), en el que X^- es Cl^- , a es = b = 3, y c es = 2 y R = H:



(III).

Corresponde a una forma especialmente preferente de realización de la invención que, en el procedimiento según la invención, la fracción de compuestos de la fórmula (II), en ésta preferentemente con $a = b = 2$ a 6, en especial 3 o 4, constituya al menos > 40 % en peso de los compuestos obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con un compuesto de la fórmula (I). En este caso, la fracción de compuestos de la fórmula (II), en ésta preferentemente con $a = b = 2$ a 6, en especial 3 o 4, asciende a un 60 hasta un 80 % en peso, en especial de un 90 a un 98 % en peso, referido a los compuestos obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con un compuesto de la fórmula (I).

En una forma preferente de realización de la invención, además del producto de reacción de guanidina se añade adicionalmente al menos una poliamina alifática, preferentemente con un peso molecular menor que 400, ventajosamente menor que 300, y en especial menor que 250 g/mol, que comprende ventajosamente al menos dos o más grupos amina, por ejemplo dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina, hexaetilenheptaamina, hexametildiamina, 1,8-diaminotrietilenglicol, tris(2-aminoetil)amina. La poliamina alifática que se puede añadir adicionalmente de manera opcional se puede emplear, a modo de ejemplo, en una cantidad de un 0,001 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 5 % en peso, en especial un 0,05 a un 3 % en peso, referido al componente de poliol.

Los productos de reacción de guanidina se pueden formar también "in situ" en el sentido de esta invención, es decir, los productos de reacción de guanidina se producen solo en el transcurso de la reacción del componente de poliol con al menos un componente de isocianato en el ámbito de la producción del sistema de poliuretano a partir de los eductos apropiados, que comprenden especialmente sal de guanidina y poliamina. Por lo tanto, con otras palabras, en el procedimiento según la invención se comprende también la posibilidad de que el producto de reacción de guanidina se forme solo en la mezcla de reacción para la producción del sistema de poliuretano. Esto corresponde a una forma preferente de realización de la invención. No obstante, es más preferente emplear el producto de reacción de guanidina ya acabado en la producción del sistema de poliuretano.

La producción de los sistemas de poliuretano se puede efectuar por lo demás de modo habitual, y como se describe en el estado de la técnica. Ésta es bastante conocida por el especialista. Se encuentra una sinopsis fundamental, por ejemplo, en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, Hanser/Gardner Publications Inc., Cincinnati, Ohio, 1994, páginas 177-247. En el caso de producción según la invención de sistemas de poliuretano, los productos de reacción de guanidina se emplean preferentemente en una proporción másica de 0,01 a 20 partes, preferentemente 0,05 a 5 partes, y de modo especialmente preferente de 0,1 a 3 partes, referidas a 100 partes de componente de poliol.

En la puesta en práctica del procedimiento según la invención para la producción de sistemas de poliuretano puede ser ventajoso si, además de agua, se añaden agentes propulsores físicos, agentes ignífugos y/u otros aditivos.

Como componente de isocianato, en el procedimiento según la invención se pueden emplear todos los isocianatos, en especial los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, y preferentemente aromáticos polivalentes conocidos en sí. Isocianatos apropiados en el sentido de esta invención son preferentemente todos los isocianatos orgánicos polifuncionales, como por ejemplo diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Es especialmente apropiada la mezcla de MDI y análogos más altamente condensados, con una funcionalidad de 2 a 4, conocida como "MDI polímero" ("MDI crudo"), así como los diversos isómeros de TDI en forma pura o como mezcla de isómeros. Isocianatos especialmente preferentes son mezclas de TDI y MDI.

Como polioles apropiados como componente de poliol en el sentido de esta invención son empleables preferentemente todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, así como sus preparados. Polioles preferentes son todos los polieterpolioles y poliesterpolioles empleados habitualmente para la producción de sistemas de poliuretano, en especial espumas de poliuretano. Preferentemente, los polioles no son compuestos que presentan al menos un anillo de 5 o 6 eslabones, que está formado por uno o dos átomos de oxígeno y átomos de carbono.

Se pueden obtener polieterpolioles, por ejemplo, mediante reacción de alcoholes o aminas polivalentes con óxidos de alquileo. Poliesterpolioles se basan preferentemente en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (que pueden ser alifáticos, a modo de ejemplo ácido adípico, o aromáticos, a modo de ejemplo ácido ftálico o ácido tereftálico) con alcoholes polivalentes (casi siempre glicoles). Además se pueden emplear poliéteres basados en aceites naturales (natural oil based polyols, NOPs). Estos polioles se obtienen a partir de aceites naturales, como por ejemplo aceite de soja o de palma, y se pueden emplear no modificados o modificados.

Otra clase de polioles son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante reacción de poliol con isocianato en una proporción molar de 100 a 1 hasta 5 a 1, preferentemente 50 a 1 hasta 10 a 1. Tales prepolímeros se

emplean preferentemente disueltos en poliol, correspondiendo el poliol preferentemente al poliol empleado para la producción de prepolímeros.

- 5 Constituyen otra clase de polioles empleados preferentemente los denominados polioles de cuerpos de relleno (polioles polímeros). Estos se distinguen por que contienen cargas sólidas orgánicas hasta un contenido en producto sólido de un 40 % en peso o superior en distribución dispersa. Por ejemplo, entre otros se pueden emplear:

Polioles SAN: éstos son polioles altamente reactivos, que contienen un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN) dispersado.

Polioles PHD: éstos son polioles altamente reactivos, que contienen poliurea, igualmente en forma dispersada.

- 10 Polioles PIPA: éstos son polioles altamente reactivos, que contienen un poliuretano, a modo de ejemplo mediante reacción in situ de un isocianato con una alcanolamina en un poliol convencional, en forma dispersada.

- 15 La proporción de cuerpo sólido, que se puede situar, según aplicación, preferentemente entre un 5 y un 40 % en peso, referido al poliol, es responsable de una apertura celular mejorada, de modo que el poliol, en especial con TDI, se espuma de manera controlada, y no se produce una contracción de las espumas. Por consiguiente, el cuerpo sólido actúa como auxiliar de proceso esencial. Otra función consiste en controlar la dureza a través de la proporción de producto sólido, ya que proporciones de producto sólido más elevadas ocasionan una mayor dureza de la espuma.

Las formulaciones con polioles que contienen productos sólidos son claramente menos estables en sí mismas, y por lo tanto requieren más bien, además de la estabilización química debida a la reacción de reticulación, también adicionalmente una estabilización física.

- 20 Según contenido en producto sólido de los polioles, éstos se pueden emplear, por ejemplo, por separado o, por ejemplo, en mezcla con los polioles no cargados citados anteriormente.

- 25 Una proporción de componente de isocianato respecto a componente de poliol preferente en el ámbito de esta invención, expresada como índice, se sitúa en el intervalo de 10 a 1000, preferentemente 40 a 350. Este índice describe la proporción de isocianato empleado de hecho respecto a isocianato calculado (para una reacción estequiométrica con poliol). Un índice de 100 representa una proporción molar de grupos reactivos de 1 a 1.

- 30 Catalizadores apropiados, que se pueden emplear en el procedimiento según la invención, son preferentemente sustancias que catalizan la reacción de gelificación (isocianato-poliol), la reacción de propulsión (isocianato-agua), o la di-, o bien trimerización de isocianato. Son ejemplos típicos aminas, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, sales de estaño de ácidos carboxílicos orgánicos, compuestos de estaño, como dilaurato de dibutilestaño, y sales potásicas, como acetato potásico. Preferentemente se emplean como catalizadores ulteriores aquellos que no contienen compuestos de estaño orgánicos, en especial dilaurato de dibutilestaño.

- 35 Las cantidades de empleo apropiadas de estos catalizadores en el procedimiento según la invención se ajustan al tipo de catalizador, y se sitúan habitualmente en el intervalo de 0,01 a 5 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso de poliol), o bien 0,1 a 10 pphp para sales potásicas.

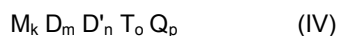
- 40 Los contenidos en agua apropiados en el procedimiento según la invención dependen de si se emplean o no agentes propulsores físicos adicionalmente al agua. En el caso de espumas propulsadas por agua, los valores se sitúan típicamente en, de modo preferente, 1 a 20 pphp, si se emplean adicionalmente otros agentes propulsores, la cantidad de empleo se reduce habitualmente, por ejemplo, a 0 o, por ejemplo, 0,1 a 5 pphp. Para la consecución de pesos aparentes de espuma elevados no se emplea agua ni otros agentes propulsores.

- 45 Los agentes propulsores físicos apropiados en el sentido de esta invención son gases, a modo de ejemplo CO₂ licuado y líquidos fácilmente volátiles, a modo de ejemplo hidrocarburos con 4 o 5 átomos de carbono, preferentemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferentemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluorclorados, preferentemente HCFC 141 b, compuestos que contienen oxígeno, como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente diclorometano y 1,2-dicloroetano. Por lo demás, son apropiadas cetonas (por ejemplo acetona) o aldehídos (por ejemplo metilal) como agente propulsor.

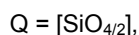
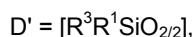
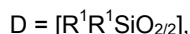
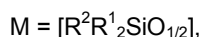
Como estabilizadores se pueden emplear las sustancias citadas en el estado de la técnica. Las composiciones según la invención pueden contener ventajosamente uno o varios estabilizadores. En este caso se trata en especial de compuestos de silicio que presentan átomos de carbono, preferentemente seleccionados a partir de los polisiloxanos, polidimetilsiloxanos, polisiloxanos organomodificados, polisiloxanos modificados con poliéter, y copolímeros de poliéter-polisiloxano.

Como compuestos de silicio que presentan uno o varios átomos de carbono se pueden emplear las sustancias citadas en el estado de la técnica. Preferentemente se emplean aquellos compuestos de Si que son especialmente apropiados para los respectivos tipos de espuma. Se describen siloxanos apropiados, a modo de ejemplo, en los siguientes documentos: EP 0839852, EP 1544235, DE 10 2004 001 408, WO 2005/118668, US 20070072951, DE 2533074, EP 1537159, EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, EP 867465. La producción de compuestos de Si se puede efectuar como se describe en el estado de la técnica. Se describen ejemplos apropiados, por ejemplo, en los documentos US 4,147,847, EP 0493836 y US 4,855,379.

En especial se pueden emplear compuestos de Si modificados orgánicamente. Compuestos de Si especialmente preferentes empleables, modificados orgánicamente, son, por ejemplo, aquellos según la siguiente fórmula (IV)



con



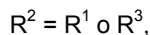
k = 0 a 22, preferentemente 2 a 10, de modo especialmente preferente 2,

m = 0 a 400, preferentemente 0 a 200, de modo especialmente preferente 2 a 100,

n = 0 a 50, preferentemente 0,5 a 20, de modo especialmente preferente 0,7 a 9,

o = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, en especial preferentemente 0,

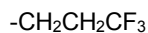
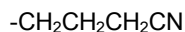
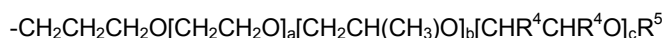
p = 0 a 10 preferentemente 0 a 5, en especial preferentemente 0,



R¹ = independientemente entre sí restos alquilo o arilo o H, preferentemente metilo, etilo, propilo o fenilo, preferentemente metilo o fenilo,

R³ = modificaciones porgánicas, por ejemplo poliéter o un resto monovalente con 1 a 30 átomos de carbono con menos de un heteroátomo seleccionado a partir del grupo N, S, O, P, F, Cl, Br,

R³ en la fórmula (IV) son preferentemente restos del grupo,



-CH₂CH₂CH₂Cl

con

R⁵ = alquilo, arilo, uretano, carboxilo, sililo o H, preferentemente H, -Me o -C(O)Me,

5 R⁴ = alquilo, arilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por oxígeno, de modo especialmente preferente H, Me, Et o Ph,

a = 0 a 100, preferentemente 0,5 a 70, de modo especialmente preferente 1 – 40,

b = 0 a 100, preferentemente 0,5 a 70, de modo especialmente preferente 0 – 40,

10 c = 0 a 50, preferentemente 0 a 15, de modo especialmente preferente 0 a+b+c>3.

En especial se pueden emplear compuestos de Si no modificados. Compuestos de Si especialmente preferentes empleables, no modificados, son, por ejemplo, aquellos de la siguiente fórmula (V)



15 con

M, D como se definen en la anterior fórmula (IV), y

q = 2

r = 0 a 50, preferentemente 1 a 40, de modo especialmente preferente 2 a 30.

20 De modo especialmente preferente, los compuestos de Si citados anteriormente, en especial de la fórmula (IV) y/o (V), se pueden emplear aislados o en combinación. En el caso de mezclas se puede emplear adicionalmente un compatibilizador. Éste se puede seleccionar a partir del grupo de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, de modo especialmente preferente poliéteres o poliésteres alifáticos.

25 Puede ser ventajoso que en los compuestos de siloxano de la fórmula (IV) al menos un 10 % de equivalentes (y a lo sumo un 50 % de equivalentes) de restos R² sean grupos alquilo con 8 a 22 átomos de carbono (referido al número total de restos R² en el compuesto de siloxano).

Preferentemente se pueden emplear de 0,05 a 10 partes en masa de compuestos de silicio por 100 partes en masa de componentes de polioli.

30 En especial el empleo de los compuestos de silicio citados anteriormente en combinación con los productos de reacción a emplear según la invención posibilita muy buenos resultados respecto a los poliuretanos deseados según la invención.

Además o en lugar de agua, y en caso dado agentes propulsores físicos, también pueden estar presentes otros agentes propulsores químicos, que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas, como por ejemplo ácido fórmico o carbonatos en la composición de aditivos según la invención.

35 Agentes ignífugos opcionales apropiados en el sentido de la presente invención son preferentemente compuestos de fósforo líquidos orgánicos, como fosfatos exentos de halógeno orgánicos, por ejemplo fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, por ejemplo tris(1-cloro-2-propil)fosfato (TCPP) y tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP) y fosfonatos orgánicos, por ejemplo fosfonato de dimetilmetano (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP), o materiales sólidos, como polifosfato amónico (APP) y fósforo rojo. Por lo demás, como agentes ignífugos son apropiados compuestos halogenados, a modo de ejemplo polioles halogenados, así como materiales sólidos, como grafito hinchable y melamina.

40

Mediante el procedimiento según la invención se pueden obtener sistemas de poliuretano, en especial espumas de poliuretano, que son especialmente pobres en emisiones de aldehído. En el sentido de la invención la denominación se debe entender como concepto genérico para un polímero producido a partir de di-, o bien poliisocianatos y polioles, u otras especies reactivas frente a isocianato, como por ejemplo aminas, no debiendo ser el enlace de uretano un tipo de enlace exclusivo o predominante. También se incluyen expresamente poliisocianuratos y poliureas.

La producción según la invención de sistemas de poliuretano, en especial espumas de poliuretano, o bien la producción de sistemas de poliuretano/espumas de poliuretano, se puede efectuar según todos los procedimientos comunes para el especialista, a modo de ejemplo en el procedimiento de mezclado manual, o preferentemente con ayuda de máquinas de espumado de alta presión o baja presión. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo continua o discontinuamente. Una puesta en práctica discontinua del procedimiento es preferente en la obtención de espumas de moldeo, neveras o paneles. Un control de procedimiento continuo es preferente en la obtención de placas aislantes, elementos compuestos metálicos, bloques, o en procedimientos de pulverización.

En el procedimiento según la invención, los productos de reacción de guanidina empleados según la invención se pueden mezclar directamente antes, o bien también solo durante la reacción (para la formación de enlaces de uretano). La composición/adición con dosificación del compuesto se efectúa preferentemente en una cabeza de mezclado, así como también en un procedimiento discontinuo para sistemas de polioli acabados.

Los sistemas de poliuretano según la invención pueden presentar preferentemente un 0,001 a un 10 % en peso, ventajosamente un 0,01 a un 5 % en peso, en especial un 0,1 a un 3 % en peso, referido a la composición total del sistema de poliuretano, de productos de reacción de guanidina, en especial de compuestos de la fórmula (II).

Los sistemas de poliuretano según la invención pueden ser preferentemente una espuma de poliuretano, en especial, por ejemplo, una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma de HR, una espuma de poliuretano semidura, una espuma de poliuretano termoconformable, o una espuma integral, preferentemente una espuma HR de poliuretano.

Los sistemas de poliuretano según la invención, preferentemente espumas de poliuretano, se pueden emplear, por ejemplo, como aislamiento de neveras, placas aislantes, elementos tipo sandwich, aislamiento de tubos, espuma de pulverización, espuma en aerosol de 1 & 1,5 componentes (una espuma en aerosol de 1,5 componentes es una espuma que se genera mediante destrucción de un depósito en el bote), imitación de madera, espuma para maquetas, espuma de embalaje, colchones, acolchado de muebles, acolchado de asientos de automóviles, reposacabezas, paneles de instrumentos, revestimiento interno de automóviles, techos de automóviles, material de insonorización, volante, suela de zapatos, espuma de reverso de alfombras, espuma filtrante, espuma de sellado, agente de sellado y pegamento, o para la producción de productos correspondientes.

Otro objeto de la invención es una composición para la producción de espuma de poliuretano, que comprende al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor, al menos un componente de isocianato, y al menos un componente de polioli, estando contenidos como aditivo uno o varios compuestos que son obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con una poliamina, en especial un compuesto de la fórmula (I) $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2-CH_2-NH)_x-CH_2-CH_2-NH_2$ con $x = 0$ a 4, preferentemente 1 a 3, en especial 1.

El concepto de la composición en este sentido comprende también composiciones de varios componentes, en los que se pueden mezclar dos o más componentes, para generar una reacción química, que conduzca a la producción de la espuma de poliuretano. El concepto de composición en este sentido comprende en especial la combinación (mezcla) de al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, de al menos un agente propulsor, de al menos un componente de isocianato, y de al menos un componente de polioli, así como de un producto de reacción de guanidina según la invención.

Una composición preferente según la invención para la producción de espuma de poliuretano puede contener polioli, por ejemplo, en cantidades de un 25 a un 75 % en peso, agua, por ejemplo, en cantidades de un 1 a un 7 % en peso de catalizador, por ejemplo, en cantidades de un 0,05 a un 3 % en peso, agente propulsor físico, por ejemplo, en cantidades de un 0 a un 25 % en peso (por ejemplo un 0,1 a un 25 % en peso), estabilizadores (como por ejemplo estabilizadores y agentes tensioactivos que contienen Si y que no contienen Si, en especial estabilizadores y agentes tensioactivos orgánicos que contienen Si y que no contienen Si), por ejemplo en cantidades de un 0,3 a un 5 % en peso, isocianato, por ejemplo, en cantidades de un 20 a un 50 % en peso, y el producto de reacción de guanidina a emplear según la invención, por ejemplo, en cantidades de un 0,00001 a un 5 % en peso (preferentemente un 0,00005 a un 2,5 % en peso).

Respecto a formas especialmente preferentes de realización de estas composiciones citadas anteriormente se remite en especial a la anterior descripción con respecto al producto de reacción de guanidina a emplear.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la reducción de la emisión total de aldehídos, que comprende preferentemente emisiones de formaldehído, acetaldehído, acroleína, así como también aldehídos aromáticos, como benzaldehído, ventajosamente emisiones de aldehído que comprenden formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído, en especial emisiones de aldehídos que comprenden formaldehído y acetaldehído de sistemas de poliuretano (en especial espumas de poliuretano) mediante adición de productos de reacción de guanidina, como se describen anteriormente, al sistema de poliuretano (en especial espuma de poliuretano), preferentemente en una cantidad de un 0,001 a un 10 % en peso, ventajosamente un 0,01 a un 5 % en peso, en especial un 0,1 a un 3 % en peso, referido al peso total del sistema de poliuretano (en especial espuma de poliuretano), pudiéndose efectuar la adición antes, durante o tras la producción del sistema de poliuretano (en especial de la espuma de poliuretano).

Otro objeto de la invención es un sistema de poliuretano (en especial espuma de poliuretano), que contiene productos de reacción de guanidina, como se ha descrito anteriormente, en una cantidad preferentemente de un 0,001 a un 10 % en peso, ventajosamente un 0,01 a un 5 % en peso, en especial un 0,1 a un 3 % en peso, referido al peso total del sistema de poliuretano (en especial espuma de poliuretano), en especial obtenible mediante adición de los productos de reacción de guanidina, antes, durante o tras la producción del sistema de poliuretano, en especial espuma de poliuretano.

Otro objeto de la invención es el empleo de productos de reacción de guanidina, como se describen anteriormente, para la producción de espumas de poliuretano, que son pobres en emisión respecto a aldehídos, que comprenden preferentemente formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído, en especial pobres en emisión respecto a formaldehído y acetaldehído.

En los ejemplos indicados a continuación se describe la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuyo campo de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, deba estar limitada a las formas de realización citadas en los ejemplos.

Ejemplos:

Tabla 1: materias primas para la producción de piezas moldeadas de espuma

Poliol 1	Polieterol trifuncional, MW 6000, Bayer Material Science AG
Poliol 2	Polieterol trifuncional, MW 4500, Dow Chemicals
Reticulante	Tegoamin DEOA 85 (dietanolamina 85% en agua), Evonik Industries AG
Catalizador	Tegoamin ZE1 (1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]bispropan-2-ol), Evonik Industries AG
Estabilizador de silicona	Tegostab B 8734 LF 2, Evonik Industries AG
Isocianato	Diisocianato de metileno, Suprasec 6506, NCO=29,3%, Huntsman

Tabla 2: aditivos empleados

Aditivo	Descripción
Aditivo 1	Dimetilaminopropilamina (DMPA), Huntsman
Aditivo 2	DETA:GHC= 3:1
Aditivo 3	PEHA:GHC=3:2
Aditivo 4	PEHA:GHC=2:1
Aditivo 5	Lupasol PR 8515 (polietilenimina; peso molecular promedio de 2000), BASF Ludwigshafen

DETA:GHC 3:1 producto de reacción dietilentriamina con hidrocloreuro de guanidina en proporción molar 3 : 1

PEHA:GHC=3:2 producto de reacción pentaetilenhexaamina con hidrocloreuro de guanidina en proporción molar 3:2

PEHA:GHC=2:1 producto de reacción pentaetilenhexaamina con hidrócloruro de guanidina en proporción molar 2:1

Ejemplo 1: producción de espumas de poliuretano

5 La puesta en práctica de espumados se efectuó en el procedimiento de mezclado manual. A tal efecto se pesaron poliol, reticulante, catalizador, aditivo, agua y estabilizador de silicona en un vaso, y se mezclaron previamente con un agitador de paletas durante 60 s a 1000 rpm. A continuación se añadió el isocianato y se introdujo con agitación a un índice de revoluciones de agitador de 2500 rpm 7 s. La mezcla de reacción se envasó y se cerró en un molde de caja temperado a 57°C (dimensiones 40 x 40 x 10 cm). La espuma acabada se desmoldeó después de 3,5 minutos. Las cantidades de empleo utilizadas y los eductos se pueden extraer de la tabla 3.

10 Las espumas de moldeo producidas según el procedimiento descrito anteriormente se analizaron entonces en ajuste a VDA 275 (VDA 275 "Piezas moldeadas para interior de automóviles – determinación de la emisión de formaldehído". Procedimiento de medida según el método de botella modificado; fuente: VDA 275, 07/1994, www.vda.de) respecto a su contenido en formaldehído y acetaldehído.

Principio de medida

15 En el método se sujetaron cuerpos de ensayo de una masa y dimensiones determinadas a través de agua destilada en una botella de vidrio de 1 l cerrada, y se almacenaron durante un tiempo definido a temperatura constante. Después se enfriaron las botellas y se determinó el formaldehído y el acetaldehído absorbido en agua destilada. La cantidad de formaldehído y acetaldehído determinada se refirió a peso seco de pieza moldeada (mg/kg).

Analítica

Cuerpo de ensayo: preparación de muestras, toma de muestras y dimensiones de cuerpo de ensayo

20 Tras el desmoldeo de las espumas se almacenaron las mismas 24 horas a 21°C y aproximadamente un 50 % de humedad relativa del aire. Después se extrajeron cuerpos de ensayo, distribuidos uniformemente a lo largo de la anchura de la pieza moldeada (enfriada), en puntos apropiados y representativos. Después se envolvieron las espumas en una lámina de aluminio y se sellaron en una bolsa de polietileno.

25 El tamaño de los cuerpos de ensayo ascendía en cada caso a 100x40x40mm de grosor (aproximadamente 9 g). Por pieza moldeada se extrajeron 3 cuerpos de ensayo para la determinación de aldehído.

Puesta en práctica del ensayo: emisión de formaldehído/acetaldehído

30 Directamente tras la obtención de los cuerpos de ensayo sellados, éstos se alimentaron directamente a la determinación directa. Las muestras se pesaron exactamente a 0,001 g en la balanza para análisis antes del comienzo del análisis. En las botellas de vidrio empleadas se pipetearon respectivamente 50 ml de agua destilada. Tras colocación de los cuerpos de ensayo en la botella de vidrio se cerró el recipiente y se almacenó durante 3 horas en estufa a una temperatura constante de 60°C. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo se extrajeron los recipientes de la estufa. Después de 60 minutos de duración a temperatura ambiente se retiraron los cuerpos de ensayo de la botella de análisis. A continuación se efectuó la derivatización según el método DNPH (dinitrofenilhidrazina). A tal efecto se mezclaron 900 µl de fase acuosa con 100µl de una disolución de DNPH. La disolución de DNPH se produce de la siguiente manera: se acidifican 50mg de DNPH en 40mL de MeCN (acetonitrilo) con 250 µL de HCl (dilución 1:10), y se completan a 50 mL con MeCN. Una vez efectuada la derivatización se analiza una muestra por medio de HPCL. Se efectúa una separación en los homólogos de aldehído aislados.

Parámetros de aparato de HPLC

40 Se empleó el siguiente aparato para el análisis:

Agilent Technologies 1260

Columna de cromatografía: Phenomenex Luna 250*4,6mm C18,5µ de tamaño de partícula

Agente eluyente: gradiente de agua acetonitrilo

Detección: UV 365 nm

Tabla 3: formulación para la producción de piezas moldeadas y resultados de las medidas de formaldehído y acetaldehído

5

Ejemplos	V1	V2	EM1	EM2	EM3	V3	V4
Poliol 1	100	100	100	100	100	100	100
Poliol 2	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Agua	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Reticulante	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Catalizador	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Estabilizador de silicona	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Índice de isocianato 84	44,36	44,36	44,36	44,36	44,36	44,36	44,36
Sin aditivo	x						
Aditivo 1		1,0					
Aditivo 2			1,0				
Aditivo 3				1,0			
Aditivo 4					1,0		
Aditivo 5						1,0	2,0
Emisiones de formaldehído ppm (VDA 275, mod.)	1,47	1,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Valor en blanco formaldehído / ppm	0,02						
Emisiones de acetaldehído ppm (VDA275, mod.)	0,12	0,24	0,14	0,13	0,14	5,70	6,67
Valor en blanco acetaldehído / ppm	0,07						

Los resultados de espumado muestran que, en el caso de adición del aditivo 1, no se consigue una modificación de las emisiones de formaldehído (V2) en comparación con la espuma nula sin aditivo (V1). Además se puede observar que el contenido en acetaldehído aumenta. En el caso de adición de los aditivos según la invención 2 (EM1), 3 (EM2) y 4 (EM3) se muestra una acción positiva en forma de una reducción de las emisiones de formaldehído que se producen, que se sitúa en el límite de identificación, así como una influencia negativa nula (ascendente/de aumento) sobre las emisiones de acetaldehído. Si en respuesta se emplea el aditivo 5, un PEI clásico, las emisiones de formaldehído se sitúan ciertamente también en el límite de identificación, pero en este caso se puede identificar de manera pronunciada el efecto negativo de las emisiones de acetaldehído, que son aproximadamente cinco veces más elevadas en el caso de una cantidad de empleo comparable (V3). Si se aumenta la cantidad de aditivo (V4), esta tendencia se incrementa incluso ulteriormente. Por consiguiente, el aditivo PEI tiene una mala influencia en proporciones drásticas sobre la emisión de acetaldehído, que alcanza un nivel inaceptable a consecuencia de ello.

Los resultados de espumado muestran que, mediante adición de los aditivos según la invención se pueden producir espumas de PU con emisiones de formaldehído reducidas, en las que no se influye negativamente sobre las emisiones de acetaldehído.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de sistemas de poliuretano mediante reacción de al menos un componente de poliol con al menos un componente de isocianato en presencia de uno o varios catalizadores, que catalizan las reacciones de isocianato-poliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de uno o varios compuestos, que son obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con una poliamina.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como poliamina se emplea un compuesto de la fórmula (I)
- $$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \quad (\text{I}),$$
- con $x = 0$ a 4, preferentemente 1 a 3, en especial 1.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que, en la reacción de la sal de guanidina con la poliamina, la proporción molar de sales de guanidina respecto a las poliaminas asciende a 5 a 1 hasta 1 a 5, preferentemente 1 a 1 hasta 1 a 3, en especial 2 a 3 hasta 1 a 3.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como sal de guanidina se emplea hidrocloreto, sulfamato, fosfato, acetato, carbonato, sulfato, tiocianato o nitrato de guanidina, en especial hidrocloreto de guanidina.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la reacción se efectúa en presencia de al menos un compuesto de la fórmula (II)
- $$\text{H}[-(\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_a-\text{NH}-\text{C}(=\text{NHR}^+\text{X}^-)]_c-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_b\text{H} \quad (\text{II})$$
- que son obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con un compuesto de la fórmula (I), con
- $a =$ independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,
- $b =$ independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,
- $c =$ independientemente entre sí 1 a 4, de modo preferente 1 o 2, preferentemente 1,
- $R =$ independientemente entre sí H o $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_d\text{H}$, en especial H,
- $d =$ independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4,
- a y b pueden ser iguales a 0 si $d > 0$ y R es distinto de H, o d y b pueden ser iguales a 0 si $a > 0$, o d y a pueden ser iguales a 0 si $b > 0$,
- $\text{X}^- =$ anión, preferentemente un halogenuro, especialmente cloruro.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que en el compuesto de la fórmula (II) $a = b$, con $a = b = 2$ a 6, preferentemente 3 a 5, en especial 3 o 4, siendo c preferentemente igual a 1 o 2, o y R preferentemente = H.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los compuestos de la fórmula (II) constituyen una fracción de al menos un 40 % en peso, preferentemente un 50 a un 98 % en peso, en especial un 60 a un 80 % en peso de compuestos obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con un compuesto de la fórmula (I).
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los compuestos obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con la poliamina se emplean en una proporción másica de 0,01 a 5 partes, preferentemente de 0,1 a 3, en especial de 0,5 a 1,5, referido a 100 partes de componente de poliol.

- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como sistema de poliuretano se produce una espuma de poliuretano.
- 10.- Sistema de poliuretano producido conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 5 11.- Sistema de poliuretano según la reivindicación 10, caracterizado por que presenta de un 0,001 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 5 % en peso, en especial un 0,1 a un 3 % en peso de compuestos obtenibles mediante reacción de una sal de guanidina con una poliamina.
- 10 12.- Sistema de poliuretano según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que el sistema de poliuretano es una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma HR, una espuma de poliuretano semidura, una espuma de poliuretano termoconformable o una espuma integral, preferentemente una espuma HR de poliuretano.
- 15 13.- Empleo de sistemas de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12 como aislamiento de neveras, placas aislantes, elementos tipo sandwich, aislamiento de tubos, espuma de pulverización, espuma en aerosol de 1 & 1,5 componentes, imitación de madera, espuma para maquetas, espuma de embalaje, colchones, acolchado de muebles, acolchado de asientos de automóviles, reposacabezas, paneles de instrumentos, revestimiento interno de automóviles, techos de automóviles, material de insonorización, volante, suela de zapatos, espuma de reverso de alfombras, espuma filtrante, espuma de sellado, agente de sellado y pegamento, o para la producción de productos correspondientes.
- 20 14.- Procedimiento para la reducción de la emisión total de aldehídos, en especial emisiones de aldehídos que comprenden formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído, a partir de sistemas de poliuretano, en especial espumas de poliuretano, mediante adición de productos de reacción de guanidina, como se indican en una de las reivindicaciones 1 a 9, al sistema de poliuretano, en especial espuma de poliuretano, preferentemente en una cantidad de un 0,001 a un 10 % en peso, ventajosamente un 0,01 a un 5 % en peso, en especial un 0,1 a un 3 % en peso, referido al peso total del sistema de poliuretano, en especial de la espuma de poliuretano, pudiéndose efectuar la adición antes, durante o tras la producción del sistema de poliuretano, en especial de la espuma de poliuretano.
- 25 15.- Empleo de productos de reacción de guanidina, como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 9, para la producción de sistemas de poliuretano, en especial espumas de poliuretano, que son pobres en emisión respecto a aldehídos, que comprenden en especial formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído.