

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 243**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08K 9/12 (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2018** **E 18191360 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2023** **EP 3459983**

54 Título: **Preparación de sistemas de poliuretano**

30 Prioridad:

25.09.2017 EP 17192836

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2024

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

EMMRICH-SMOLCZYK, EVA;
VIDAKOVIC, MLADEN;
FELDMANN, KAI-OLIVER y
TERHEIDEN, ANNEGRET

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 962 243 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

Preparación de sistemas de poliuretano

5 La invención se sitúa en el campo de los poliuretanos y se refiere, en particular, a un procedimiento para la producción de espuma de poliuretano mediante reacción de al menos un componente polioliol con al menos un componente isocianato en presencia de uno o varios catalizadores que catalizan las reacciones isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o trimerización de isocianato, llevándose a cabo la reacción en presencia de un material de soporte y de poliamina P según la reivindicación 1, utilizándose como material de soporte, p. ej., ácido silícico pirógeno, así como
10 espuma de poliuretano producida de manera correspondiente.

Los sistemas de poliuretano en el sentido de esta invención son espumas/materiales de espuma de poliuretano.

15 Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y físicas, los poliuretanos se encuentran aplicación en una amplia diversidad de campos. Un mercado especialmente importante para los más diversos tipos de poliuretanos lo representa el sector de las espumas, tales como las espumas blandas convencionales a base de polioliol de éter y éster, las espumas frías (a menudo denominadas espumas HR), las espumas rígidas, las espumas integrales y las espumas microcelulares, así como espumas, cuyas propiedades se encuentran entre estas clasificaciones tales como, p. ej., sistemas semi-rígidos, lo representa la industria del automóvil y del mueble. Se utilizan, p. ej., espumas duras
20 como revestimiento de techos, espumas de éster para revestimientos interiores de puertas y parasoles troquelados, espumas frías y blandas para sistemas de asientos y colchones. Pero los adhesivos y revestimientos también son un campo de aplicación de los poliuretanos, que convencen por sus excelentes propiedades.

25 La liberación de aldehídos es problemática en la producción y almacenamiento de espumas de poliuretano. Muchos consumidores quieren dejar de utilizar, en lo posible, productos que emiten aldehídos debido a problemas de salud, independientemente de si los problemas de salud están realmente justificados.

30 Además, las autoridades chinas en particular han aumentado recientemente los requisitos y exigen, p. ej., valores límite muy estrictos a las emisiones interiores de los automóviles vendidos en China. Además de los hidrocarburos aromáticos, aquí se presta especial atención de nuevo a los aldehídos. Por lo tanto, existe un deseo general de espumas de poliuretano que liberen la menor cantidad posible de aldehídos.

35 Ya ha habido diferentes enfoques para cumplir este deseo. Así, el documento WO 2009/117479 parte de que el formaldehído procede de la materia prima y debe estar contenido, en particular, en los catalizadores de amina (aminas terciarias) empleados. Por lo tanto, para conseguir bajas emisiones de formaldehído, este documento sugiere añadir una amina primaria al catalizador de amina terciaria. Preferentemente se emplea dimetilaminopropilamina.

40 El documento DE 10003156 A1 no se ocupa directamente de materiales de espuma de bajas emisiones, sino con el cometido de desarrollar polímeros con excelentes capacidades de adsorción para diversos compuestos, especialmente para iones de metales pesados. Para solucionar este problema se proponen entonces espumas de poliuretano que contienen etilenimina, polietilenimina, polivinilamina, polietileniminas carboximetiladas, polietileniminas fosfometiladas, polietileniminas cuaternizadas y/o polietileniminas ditiocarbamitizadas. Estas espumas de poliuretano también pueden emplearse para la adsorción de sustancias orgánicas tales como, p. ej.,
45 formaldehído.

50 El documento DE 10258046 A1 se ocupa del cometido de producir materiales de espuma de poliuretano que presenten un contenido reducido de emisiones de formaldehído. A diferencia del documento DE 10003156 A1, el cometido del documento DE 10258046 A1 es reducir, por lo tanto, las emisiones de formaldehído de la espuma de PUR como tal y no la adsorción de formaldehído del aire ambiente. Para solucionar este problema se propone entonces un procedimiento que prevé la adición a la espuma de poliuretano de polímeros que contienen grupos amino, pudiendo realizarse la adición antes y/o durante la producción del material de espuma de poliuretano.

55 El documento WO 2015/071063 A1 da a conocer un procedimiento para reducir la emisión de aldehídos en espumas de PU, que se basa en la mezcla de reacción que contiene un compuesto que se obtiene haciendo reaccionar una poliamina con una sal de guanidina.

60 No obstante, en el marco de la presente invención se ha comprobado que, dependiendo de la receta de poliuretano utilizada, el uso de sustancias captadoras de aldehídos puede conducir a problemas de la espuma y, en determinadas circunstancias, también puede influir en el grado de eficacia de la absorción de aldehídos. Cuando se utilizan sustancias captadoras de aldehídos conocidas del estado de la técnica, la procesabilidad de las espumas puede verse afectada en determinadas circunstancias y, en particular, pueden empeorarse los valores de la capacidad de prensado - "force-to-crush" (abreviado FTC) - de las espumas.

65 Por lo tanto, en la provisión de poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, siguen siendo necesarias otras soluciones que permitan una reducción de las emisiones de aldehídos, pero que no impliquen pérdidas en términos de capacidad de procesamiento o procesabilidad y de las propiedades mecánicas.

Ante estos antecedentes, el cometido concreto de la presente invención era proporcionar poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, que presenten emisiones de aldehído reducidas y en las que se mantuviera mejor la procesabilidad, especialmente en lo que respecta a los valores de la capacidad de prensado - „Force-to-crush“ (abreviado FTC).

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que este problema se soluciona si la producción de sistemas de poliuretano se realiza en presencia de un material de soporte y poliamina P.

Por lo tanto, objeto de la invención es un procedimiento para producir espuma de poliuretano mediante reacción de al menos un componente polioliol con al menos un componente isocianato en presencia de uno o varios catalizadores que catalizan las reacciones isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o trimerización de isocianato, llevándose a cabo la reacción en presencia de un material de soporte y de poliamina P,

en donde la poliamina P se selecciona de

(i) un producto de reacción a base de una sal de guanidina y una poliamina,

o

(ii) un producto de reacción a base de un nitrilo insaturado y una poliamina alifática con al menos dos o más grupos amino.

El material de soporte es preferentemente un sólido en forma de polvo. Como material de soporte se utiliza, en particular, ácido silícico pirogénico o ácido silícico precipitado, ventajosamente en el intervalo de tamaño de partículas primarias, en particular, de 5 a 100 nm y superficies específicas según BET, en particular de 30 a 800 m²/g.

Es de destacar que el estado de la técnica conocido lleva al experto en la técnica a renunciar al empleo de material de soporte, ya que generalmente se es de la opinión que esto dificulta la producción de espuma de PU. Según el estado de la técnica, esto se aplica en particular a polietilenaminas que se aplican sobre sílice.

Apartándose de esta concepción general, en la presente invención precisamente lo importante es la presencia del material de soporte tal como, en particular, ácido silícico pirogénico o ácido silícico precipitado.

El objeto según la invención permite proporcionar poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, que presentan emisiones de aldehído reducidas y en las que se mejora la procesabilidad, especialmente en lo que respecta a los valores de la capacidad de prensado 'Force-to-crush' (abreviado FTC), en comparación con el empleo de captadores de aldehídos del estado de la técnica. En particular, en comparación con los procedimientos estándares sin aditivo, la capacidad de prensado se puede estabilizar tan bien que resultan desviaciones inferiores al 30 %. Se pueden evitar las perturbaciones de la espuma.

"Poliaminas P" en el sentido de esta invención son preferiblemente poliaminas que presentan un peso molecular de al menos 100 g/mol y presentan al menos 2 grupos amino primarios o secundarios por molécula, en particular presentan un peso molecular de al menos 200 g/mol y al menos 3 grupos amino primarios o secundarios por molécula.

Si la poliamina P presenta una distribución de masas molares, entonces en el caso del peso molecular en el marco de la presente invención se trata en cada caso del peso molecular medio numérico. El peso molecular medio numérico puede obtenerse especialmente mediante medición GPC con calibración de poliestireno.

En una forma de realización preferida, las poliaminas P presentan un peso molecular medio numérico de al menos 500 g/mol, preferentemente de al menos 1.000 g/mol, más preferentemente de al menos 1.500 g/mol, de forma especialmente preferente de al menos 2.000 g/mol, en particular de al menos 2.500 g/mol. El límite superior del peso molecular medio numérico no está limitado en general, preferentemente no debería ser superior a 1.000.000 g/mol, de manera especialmente preferente no superior a 750.000 g/mol.

En una forma de realización preferida, las poliaminas P presentan una funcionalidad amino de al menos 4, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 6 por molécula. El límite superior de la funcionalidad amino generalmente no está limitado, preferiblemente no debería ser superior a 10. Poliaminas P especialmente preferidas en el sentido de esta invención son los productos de reacción de compuestos de la fórmula H₂N-CH₂-CH₂-NH-(CH₂-CH₂-NH)_x-CH₂-CH₂-NH₂ (I), con x = 0 a 4, preferentemente 1 a 3, en particular 1, con sal de guanidina. En el marco de esta invención, el producto de reacción también se denomina aducto de guanidina y es una poliamina P especialmente preferida.

Poliaminas P adecuadas comprenden aquellas aminas que se describen en el documento WO 2016201615 A1 como captadores de aldehídos, preferentemente aminas con al menos una función 1,3-propanodiamino tal como, en particular, N,N'-dimetilpropanodiamina, N',N'-difenilpropanodiamina, 1-bencil-1,3-propanodiamina, isotridecilohipropil-

1,3-diaminopropano, dodeciloxiopropil-1,3-diaminopropano y hexiloxiopropil-1,3-diaminopropano, siendo el isotrideciloxiopropil-1,3-diaminopropano el más preferido.

Otras poliaminas P preferidas en el sentido de esta invención son los productos de reacción a base de un nitrilo insaturado y una poliamina alifática con al menos dos o más grupos amina, preferiblemente tres o más grupos amina, empleándose como nitrilo insaturado, en particular, 2-propenonitrilo, y como poliamina alifática, en particular dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y/o hexametilendiamina, siendo especialmente preferido el producto de reacción de 2-propenonitrilo con dietilentriamina. El empleo de estas poliaminas P corresponde a una forma de realización especialmente preferida en el sentido de la presente invención.

Según la invención, la producción de los sistemas de poliuretano tiene lugar, según la invención, en presencia de un material de soporte y poliamina P. Esto significa para los fines de esta invención que la poliamina P tal como, p. ej., el aducto de guanidina, se emplea junto con el material de soporte. En particular, la poliamina P se aplica sobre el material de soporte.

Para el efecto pretendido según la invención en la espuma de poliuretano, es particularmente posible que

(i) la poliamina P y el material de soporte se añadan por separado a la mezcla de reacción que sirve para la producción del sistema de poliuretano, estando el material de soporte preferiblemente disperso en un líquido,

(ii) la poliamina P y el material de soporte se mezclan entre sí antes de añadirlos a la mezcla de reacción que sirve para la producción del sistema de poliuretano.

En este caso, la mezcla según (ii) se puede diseñar preferentemente de tal manera que el material de soporte se disperse en un líquido y esta dispersión se mezcle con la poliamina P (corresponde a iia).

Además, la mezcla según (ii) se puede diseñar preferiblemente de tal manera que el material de soporte como sólido en forma de polvo se mezcle directamente con la poliamina P (corresponde a iib), de modo que preferiblemente esté presente una dispersión con poliamina P como fase continua y un material de soporte como fase dispersa.

Mediante la mezcladura según (ii) permite, además, que la poliamina P se absorba sobre el material de soporte.

En cualquier caso, lo decisivo para la invención es el empleo combinado de material de soporte y poliamina P, es decir, la presencia de material de soporte y poliamina P en la producción del sistema de poliuretano.

El objeto según la invención resuelve el problema según la invención. Siempre que se lleve a cabo un procedimiento para la producción de sistemas de poliuretano en presencia de material de soporte y poliamina P, es posible proporcionar poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, que presenten emisiones de aldehído reducidas y, en este caso, presenten una procesabilidad/capacidad de elaboración mejorada en la espuma en comparación con procedimientos estándares sin aditivo. En particular, el comportamiento de prensado ('FTC') se ve afectado negativamente solo ligeramente, de preferencia con una desviación máxima del 30 %. Se minimizan las perturbaciones de la espuma.

En este caso, la cantidad absoluta de material de soporte a utilizar sobre el sistema de poliuretano se sitúa, en particular, entre el 0,001 y el 5 % en peso, la cantidad relativa, referida a la poliamina P, se sitúa, en particular, entre el 0,1 y el 10 % en peso.

A las sustancias de soporte que se pueden emplear según la invención pertenecen, en particular, ácidos silícicos sintéticos. Estos se diferencian generalmente por su proceso de preparación entre ácidos silícicos pirógenos, que se preparan en particular mediante el proceso AEROSIL mediante hidrólisis a la llama o a alta temperatura, o ácidos silícicos precipitados, que se sintetizan, en particular, mediante el proceso húmedo.

El proceso AEROSIL se puede describir esencialmente como una hidrólisis a la llama continua de tetracloruro de silicio (SiCl_4). En este caso, SiCl_4 se transfiere a la fase gaseosa y, a continuación, reacciona espontánea y cuantitativamente dentro de una llama de oxihidrógeno con el hidrógeno formado de forma intermedia para formar el dióxido de silicio y el gas HCl deseados. Variando la concentración de los participantes en la reacción (p. ej. SiHCl_3 , H_3SiCl o también AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , etc. como los denominados óxidos especiales pirógenos), la temperatura de la llama y el tiempo de permanencia de los ácidos silícicos en la cámara de combustión, se puede ajustar en amplios intervalos el tamaño de las partículas, la distribución del tamaño de las partículas, la superficie específica y la naturaleza de los ácidos silícicos. Hay que distinguir aquí que, a diferencia del dióxido de silicio, que es completamente amorfo, los óxidos especiales TiO_2 , Al_2O_3 , etc. resultan en forma cristalina. Se designa como amorfa una sustancia en la que los átomos no forman estructuras ordenadas, sino más bien un patrón irregular y únicamente disponen de un orden de corto alcance, pero no un orden de largo alcance. Los cortos tiempos de permanencia en la llama de oxihidrógeno prácticamente excluyen los procesos de sinterización entre las fases condensadas. Si el material aún no ha abandonado la instalación, es especialmente reactivo para un tratamiento posterior con un silano. Los ácidos silícicos de partida esencialmente

hidrófilos pueden funcionalizarse de forma eficaz y homogénea mediante un tratamiento posterior químico en un proceso continuo, de tal manera que presentan entonces propiedades superficiales hidrófobas. Para funcionalizar la superficie de Aerosil se trabaja con halosilanos, alcoxisilanos, silazanos y siloxanos. Gracias a esta modificación, los ácidos silícicos tratados posteriormente muestran nuevas e importantes propiedades de aplicación.

5 Los ácidos silícicos precipitados, a su vez, se obtienen a partir de soluciones de vidrio soluble en las que se introduce ácido sulfúrico bajo determinadas condiciones. Por lo tanto, se forman en la fase acuosa. Dependiendo de las condiciones de precipitación, se pueden producir productos con partículas primarias más pequeñas y algo más grandes, que luego determinan esencialmente el tamaño de la superficie específica. Los precipitados, así obtenidos, se separan por lavado y se secan mediante diversos métodos (secado rotatorio, secado por pulverización). El tamaño de partícula a observar del ácido silícico aglomerado se sitúa preferentemente entre 50 y 150 μm . Dependiendo del proceso de secado utilizado, los ácidos silícicos pueden o deben molerse a continuación. Si bien el tamaño de las partículas se reduce considerablemente mediante la molienda, el tamaño de la superficie específica no se ve afectada.

15 Los ácidos silícicos se pueden caracterizar especialmente por su superficie específica (según BET Brunnauer, Emmett y Teller basándose en la Norma DIN66131) y su tamaño de partícula primaria. Es particularmente difícil indicar el tamaño de las partículas en el caso de los aerosoles, ya que las partículas primarias suelen estar más o menos fuertemente agregadas y aglomeradas.

20 En particular, en el marco de esta invención como poliaminas P se pueden emplear todos aquellos productos de reacción de guanidina, que se pueden obtener mediante la reacción de una sal de guanidina con una poliamina, pudiendo emplearse, en principio, también poliaminas con una masa molar elevada, p. ej. con una masa molar $> 500 \text{ g/mol}$ o $> 1000 \text{ g/mol}$ o $> 2000 \text{ g/mol}$, etc.

25 El objeto de la invención permite minimizar de forma fiable la emisión de aldehído incluso en el caso de almacenamiento a lo largo de espacio de tiempo prolongado. En este caso, el fuerte aumento de la emisión de acetaldehído durante el almacenamiento, que se observa, p. ej., con el empleo de PEI, se puede limitar de tal manera que apenas se produce una influencia negativa, o incluso ninguna, sobre la emisión de acetaldehído, pero al menos, no se produzca un aumento tan drástico del contenido de acetaldehído en la espuma de poliuretano, p. ej., 50 veces más que en el caso del PEI. Por lo tanto, se consigue al menos una clara reducción del aumento de la emisión de acetaldehído durante el almacenamiento. En particular, incluso después de un almacenamiento de 5 meses, el aumento del contenido de 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 le han añadido aditivos para reducir las emisiones de formaldehído. Esta es una mejora muy considerable con respecto a aquellas propuestas de la técnica anterior que incluyen el empleo de PEI.

35 En particular, mediante la presente invención se puede reducir de forma segura la emisión de formaldehído de la espuma de poliuretano terminada también después de un almacenamiento de 5 meses, a un valor de ventajosamente como máximo 0,02 mg de formaldehído/kg de espuma de PU, preferiblemente determinable según VDA 275 (según el modo de proceder modificado en la sección de Ejemplos).

40 El procedimiento según la invención permite, por consiguiente, obtener espuma de poliuretano, que no solo proporciona buenos resultados en lo que respecta a las emisiones de aldehídos, sino también en lo que respecta a la procesabilidad. Mediante la adición de la combinación de material soporte y poliamina P según la invención se pueden producir espumas de poliuretano con emisiones reducidas de aldehídos, en las que las emisiones de acetaldehído apenas o nada se ven afectadas negativamente y en las que se pueden absorber preferiblemente aldehídos, también más inusuales, tales como p. ej., benzaldehído o acroleína.

50 Otra ventaja de la invención es que los sistemas de poliuretano resultantes tienen un efecto biocida o biocida mejorado en comparación con los sistemas de poliuretano convencionales. Una ventaja adicional de la invención es que el procedimiento según la invención permite una reacción acelerada de los reaccionantes en comparación con procedimientos en los que no pasa a emplearse la combinación de material de soporte y poliamina P.

55 Los compuestos empleados según la invención, su preparación, el uso de los compuestos para la producción de las espumas de poliuretano, así como las propias espumas de poliuretano se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estas formas de realización. Si a continuación se dan intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos no solo deben comprender los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se pueden obtener eliminando valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en lo que sigue se indican porcentajes, a menos que se indique lo contrario, se trata de % en peso. Si en lo que sigue se indican valores medios, a menos que se indique lo contrario, se trata de medias numéricas. Si en lo que sigue se indican propiedades materiales tales como, p. ej., viscosidades o similares, a menos que se indique lo contrario, se trata de las propiedades materiales a 25 °C. Si se utilizan fórmulas (aditivas) químicas en la presente invención, los índices proporcionados pueden representar tanto números absolutos como valores medios. En el caso de compuestos poliméricos, los índices representan preferentemente valores medios.

En el marco de la invención se emplean material de soporte y poliamina P. Poliaminas P preferidas son productos de reacción de sales de guanidina con una poliamina. La reacción de las sales de guanidina con la poliamina y, en particular, con los compuestos de fórmula (I) puede tener lugar como se describe en el estado de la técnica. Los productos de reacción de guanidina son bien conocidos por los expertos en la técnica. El documento GB657753 describe dos posibles vías de síntesis que conducen a productos de reacción de guanidina o bien derivados de las sales de guanidina. Por un lado, los productos de reacción de guanidina se obtienen haciendo reaccionar un compuesto de amina tal como, p. ej., dietilentriamina, con una sal de guanidina tal como, p. ej., carbonato de guanidina, resultando el producto en forma de sal. Otra posibilidad de llegar a esta clase de compuestos la representa la reacción de aminas con cianamida o dicianidamida, cuyos productos se convierten luego en las sales correspondientes mediante tratamiento con un ácido orgánico o inorgánico. Los productos resultantes en este caso son también productos de reacción de guanidina en el sentido de esta invención. Como se describe en el documento EP2300418, la reacción también se puede llevar a cabo directamente en presencia de un ácido, de modo que se obtiene como producto la sal correspondiente del compuesto de alquil-guanidina. Alternativamente, las sales de las aminas se pueden convertir en biguanidinas mediante reacción con dicianamida o dicianimida de sodio. Se puede encontrar una lista de otros métodos sintéticos adecuados en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann "Guanidine and Derivatives" y en la revisión de Katritzky et al. (Journal of Organic Chemistry, 2010, p. 76).

Los productos de reacción de guanidina que se pueden emplear preferiblemente según la invención se pueden obtener ventajosamente haciendo reaccionar una sal de guanidina, en particular una sal de adición de ácido de guanidina, con una poliamina a temperaturas preferiblemente entre 90-150 °C, un tiempo de reacción de preferiblemente cinco a 36 horas, se puede eliminar de la mezcla de reacción el amoníaco formado, eventualmente mediante una bomba de vacío. Dado que la viscosidad de la mezcla de reacción puede aumentar fuertemente a medida que avanza la reacción, puede resultar ventajoso emplear un disolvente adecuado. También es posible añadir agua al producto una vez finalizada la reacción. Dependiendo de la viscosidad del producto, la adición puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperaturas más altas.

En el caso de la reacción de la sal de guanidina con la poliamina, en particular un compuesto de fórmula (I), la relación molar de sales de guanidina a poliamina, en particular compuestos de fórmula (I), es de 5 a 1 hasta 1 a 5, preferiblemente de 1 a 1 hasta 1 a 3, en particular de 2 a 3 hasta 1 a 3. Una relación molar particularmente preferida de sales de guanidina a poliamina es de 1 a 3 o de 1 a 2 o de 2 a 3.

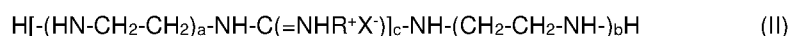
Dependiendo del sistema en el que se incorporan posteriormente los productos de reacción de guanidina, puede ser ventajoso hacerlos reaccionar al menos parcialmente con reactivos de funcionalización en una etapa posterior opcional para ajustar de la forma más adecuada posible para el sistema propiedades tales como viscosidad, solubilidad, polaridad y miscibilidad. Como reactivos de funcionalización se pueden emplear, en particular, todas las sustancias poliméricas y monoméricas, cuyos grupos funcionales pueden reaccionar con grupos amina tales como, p. ej., epóxidos, ácidos, haluros de alquilo, sulfatos de dialquilo, etc. Un modo de proceder de este tipo es en sí conocido por el experto en la técnica y puede, si se desea, llevarse a cabo de forma rutinaria con la ayuda de algunos ensayos manuales de funcionalización opcional. Por consiguiente, la expresión productos de reacción de guanidina también incluye los productos de reacción de guanidina funcionalizados.

Además, los productos de reacción de guanidina que se pueden utilizar según la invención se pueden convertir en el correspondiente derivado básico de guanidina mediante la adición de una base tal como, por ejemplo, metóxido de sodio, que puede actuar como catalizador en la producción del sistema de PU debido a su fuerte basicidad. También se trata en este caso de productos de reacción de guanidina que se pueden emplear según la invención.

En principio, en el sentido de esta invención se pueden hacer reaccionar todas las sales de guanidina conocidas tales como, preferentemente, hidrocloreto, sulfamato, fosfato, acetato, carbonato, sulfato, tiocianato o nitrato de guanidina. En particular, como sal de guanidina se pueden utilizar hidrocloreto de guanidina y/o carbonato de guanidina. Los productos que resultan de manera similar a partir de la reacción de las biguanidinas con una poliamina también son productos de reacción de guanidina en el sentido de esta invención.

Además, como sabe el experto en la técnica, p. ej., a partir del documento WO2008080184, existe la posibilidad de sustituir el contraión original de la sal de guanidina derivatizada (es decir, el producto de reacción de guanidina) por otro utilizando un intercambiador de iones.

Productos de reacción de guanidina especialmente preferidos que se pueden utilizar en el sentido de la invención son los compuestos de fórmula (II)



que se pueden obtener haciendo reaccionar una sal de guanidina con un compuesto de fórmula (I), con a = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en particular 3 o 4,

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

ES 2 962 243 T3

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

R = independientemente entre sí H o (CH₂-CH₂-NH)_dH, en particular H,

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

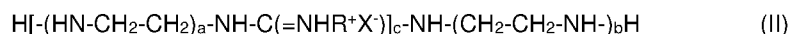
a y b pueden ser iguales a 0 si d > 0 y R no es H, o d y b pueden ser iguales a 0 si a > 0, o d y a pueden ser iguales a 0 si b > 0,

10 X⁻ = anión, preferiblemente un haluro, especialmente cloruro.

CO₃²⁻ también puede funcionar como anión.

15 Compuestos preferidos de la fórmula (II) son aquellos en los que a = b, siendo a = b = 2 a 6, preferiblemente 3 a 5, preferiblemente 3 o 4, de manera particularmente preferida 3 y en los que preferiblemente X⁻ = cloruro y en los que preferiblemente R = H y en los que preferiblemente c = 1 o 2. Estos compuestos se pueden obtener, en particular, haciendo reaccionar una sal de guanidina con una poliamina de fórmula (I).

20 Por lo tanto, la reacción en el procedimiento según la invención tiene lugar preferentemente en presencia de un compuesto de fórmula (II)



25 que se pueden obtener haciendo reaccionar una sal de guanidina con un compuesto de fórmula (I), con a = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en particular 3 o 4,

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

30 c = independientemente entre sí 1 a 4, preferentemente 1 o 2, preferentemente 1,

R = independientemente entre sí H o (CH₂-CH₂-NH)_dH, en particular H,

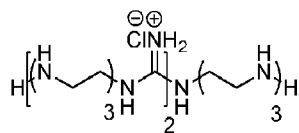
d = independientemente entre sí 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferiblemente 3 a 5, en particular 3 o 4,

35 a y b pueden ser iguales a 0 si d > 0 y R no es 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, preferiblemente un haluro, especialmente cloruro.

40 Compuestos preferidos de la fórmula (II) son aquellos en los que a = b, siendo a = b = 2 a 6, preferiblemente 3 a 5, preferiblemente 3 o 4, de manera particularmente preferida 3 y en los que preferiblemente X⁻ = cloruro y en los que preferiblemente R = H y en los que preferiblemente c = 1 o 2.

45 La siguiente fórmula (III) ejemplifica un compuesto de fórmula (II) en la que X⁻ = Cl⁻, a = b = 3, und c = 2 und R = H:



(III).

50 Una forma de realización especialmente preferida de la invención corresponde cuando en el procedimiento según la invención la proporción de los compuestos de la fórmula (II), en ellos preferentemente con a = b = 2 a 6, en particular 3 o 4, sea de al menos > 40 % en peso de la reacción de una sal de guanidina con un compuesto de fórmula (I) representa compuestos disponibles. Preferiblemente, en este caso, la proporción de los compuestos de la fórmula (II), en ellos preferiblemente con a = b = 2 a 6, en particular 3 o 4, asciende en particular a 60 a 80 % en peso, en particular a 90 a 98 % en peso, referido a los compuestos que se pueden obtener haciendo reaccionar una sal de guanidina con un compuesto de fórmula (I).

55 En una forma de realización preferida de la invención, junto al producto de reacción de guanidina, se añade adicionalmente al menos una poliamina alifática, preferentemente con una masa molar inferior a 400, ventajosamente inferior a 300 y, en particular, inferior a 250 g/mol, que comprende ventajosamente al menos dos o más grupos amina, p. ej., dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, hexametilendiamina, 1,8-diaminotrietilenglicol, tris(2-aminoetil)amina. La poliamina alifática adicional opcional que se

puede añadir se puede emplear, por ejemplo, en una cantidad de 0,001 a 10 % en peso, preferentemente de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,05 a 3 % en peso, referido al componente polioli. Esto debe entenderse como una cantidad adicional que no cuenta para la poliamina P.

5 Los productos de reacción de guanidina, que según la invención pueden ser una poliamina P preferida, también pueden formarse en el sentido de esta invención "in situ", es decir, los productos de reacción de guanidina solo se forman en el transcurso de la reacción del componente polioli con al menos un componente de isocianato en el marco de la producción del sistema de poliuretano a partir de los eductos adecuados, que incluyen, en particular, sal de guanidina y poliamina. En otras palabras, el procedimiento según la invención también comprende la posibilidad de
10 que el producto de reacción de guanidina, que según la invención es una poliamina P preferida, solo se forme en la mezcla de reacción para producir el sistema de poliuretano. Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención. Sin embargo, es más preferido emplear productos de reacción de guanidina acabados en la producción del sistema de poliuretano.

15 Por lo demás, los sistemas de poliuretano pueden producirse del modo habitual y tal como se describe en el estado de la técnica. Es bien conocido por los expertos en la técnica. Se puede encontrar una visión de conjunto, p. ej., en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, Hanser/Gardner Publications Inc., Cincinnati, Ohio, 1994, p. 177-247. En la producción según la invención de los sistemas de poliuretano, las poliaminas P, preferentemente productos de reacción de guanidina, se emplean en una proporción en masa de 0,01 a 20 partes, preferentemente de 0,05 a 5
20 partes y de forma especialmente preferente de 0,1 a 3 partes, referido a 100 partes de componente polioli.

En la realización del procedimiento según la invención para la producción de sistemas de poliuretano puede resultar ventajoso añadir también agua, agentes de expansión físicos, agentes ignífugos y/u otros aditivos.

25 Como componente isocianato en el procedimiento según la invención se pueden emplear todos los isocianatos, en particular los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos en sí conocidos. Isocianatos adecuados en el sentido de esta invención son preferiblemente todos los isocianatos orgánicos multifuncionales, tales como, por ejemplo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Particularmente adecuada es la mezcla a base de MDI y análogos condensados superiores con una funcionalidad media de 2 a 4, conocida como "MDI
30 polimérico" ("MDI bruto"), así como los distintos isómeros de TDI en forma pura o como una mezcla de isómeros. Isocianatos especialmente preferidos son mezclas de TDI y MDI.

Poliolos adecuados como componentes poliólicos en el sentido de esta invención se pueden emplear preferentemente todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, así como sus preparados. Poliols preferidos son todos los polieterpoliols y poliesterpoliols habitualmente utilizados para la producción de sistemas de poliuretano, en particular materiales de espuma de poliuretano. Preferentemente, en el caso de los poliols no se trata de compuestos que presenten al menos un anillo de 5 o 6 miembros formado por uno o dos átomos de oxígeno y
35 átomos de carbono.

Los polieterpoliols pueden obtenerse, p. ej., mediante la reacción de alcoholes polihídricos o aminas con óxidos de alquileo. Los poliesterpoliols se basan preferentemente en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (que pueden ser alifáticos, por ejemplo ácido adípico, o aromáticos, por ejemplo ácido ftálico o tereftálico) con alcoholes polivalentes (generalmente glicoles). Además, se pueden emplear poliéteres basados en aceites naturales (poliols basados en
40 aceites naturales, NOPs por sus siglas en inglés). Estos poliols se obtienen a partir de aceites naturales tales como, p. ej., aceite de soja o de palma y se pueden utilizar sin modificar o modificados.

Otra clase de poliols son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante reacción de polioli con isocianato en una relación molar de 100 a 1 hasta 5 a 1, preferentemente de 50 a 1 hasta 10 a 1.
50

Todavía otra clase de poliols preferentemente utilizables la representan los denominados poliols de carga (poliols poliméricos) Estos se caracterizan porque contienen cargas orgánicas sólidas hasta un contenido de sólidos del 40 % en peso o más en una distribución dispersa. P. ej., se puede utilizar, entre otros:

55 Poliols SAN: Estos son poliols altamente reactivos que contienen disperso un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN).

Poliols PHD: Estos son poliols altamente reactivos que contienen igualmente poliurea en forma dispersa.

60 Poliols PIPA: Estos son poliols altamente reactivos que contienen un poliuretano, por ejemplo formado por la reacción in situ de un isocianato con una alcanolamina en un polioli convencional, en forma dispersa.

La proporción en sólidos, que según la aplicación puede oscilar preferentemente entre un 5 y > 40 % en peso, referido al polioli, es responsable de una mejor apertura de las células, de modo que el polioli se puede espumar de forma controlada, especialmente con TDI, y no se produce ninguna contracción de las espumas. El sólido actúa así como
65

una ayuda esencial en el proceso. Otra función consiste en controlar la dureza a través de la proporción de sólidos, porque proporciones de sólidos altas determinan una mayor dureza de la espuma.

5 Las formulaciones con polioles que contienen sólidos son claramente menos estables inherentemente y, por lo tanto, requieren una estabilización física además de la estabilización química a través de la reacción de reticulación.

Dependiendo del contenido de sólidos de los polioles, estos se pueden utilizar, p. ej., solos o, p. ej., en mezcla con los polioles sin carga arriba mencionados.

10 Una relación preferida de componente isocianato a componente polioliol en el marco de esta invención, expresada como índice, está en el intervalo de 10 a 1000, preferiblemente de 40 a 350. Este índice describe la relación de isocianato realmente empleado a isocianato calculado (para un reacción estequiométrica con polioliol). Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1 a 1.

15 Catalizadores adecuados que se pueden utilizar en el procedimiento según la invención son preferentemente sustancias que catalizan la reacción de gel (isocianato-polioliol), la reacción de expansión (isocianato-agua) o la dimerización o bien trimerización del isocianato. Ejemplos típicos son aminas tales como, p. ej., trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexandiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, 20 tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, sales de estaño, ácidos carboxílicos orgánicos, compuestos de estaño tales como dilaurato de dibutilestaño y sales de potasio tales como acetato de potasio. Preferiblemente, como otros catalizadores se emplean aquellos que no contienen compuestos orgánicos de estaño, en particular dilaurato de dibutilestaño.

25 Cantidades adecuadas de estos catalizadores en el procedimiento según la invención dependen del tipo de catalizador y habitualmente se encuentran en el intervalo de 0,01 a 5 pphp (= partes en peso por 100 partes en peso de polioliol) o bien de 0,1 a 10 pphp para sales de potasio.

30 Contenidos de agua adecuados en el procedimiento según la invención dependen de si además del agua se utilizan o no agentes de expansión físicos. En el caso de espumas puramente expandidas con agua, los valores están típicamente en preferiblemente 1 a 20 pphp, si se emplean adicionalmente otros agentes de expansión, la cantidad utilizada se reduce normalmente a, p. ej., 0 o, p. ej., a 0,1 hasta 5 pphp. Para conseguir una alta densidad de espuma no se utiliza preferentemente ni agua ni otros agentes de expansión.

35 Agentes de expansión físicos adecuados en el sentido de esta invención son gases, por ejemplo CO₂ licuado, y líquidos altamente volátiles, por ejemplo hidrocarburos con 4 o 5 átomos de carbono, preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferiblemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, pero también hidrocarburos fluorados olefínicos, tales como HHO 1233zd o HHO1336mzzZ, clorofluorocarburos, preferentemente HCFC 141b, compuestos que contienen oxígeno, tales como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente 40 diclorometano y 1,2-dicloroetano. Como agentes de expansión son adecuadas, además, cetonas (p. ej., acetona) o aldehídos (p. ej., metilal).

45 Como estabilizadores se pueden utilizar las sustancias mencionadas en el estado de la técnica. Ventajosamente, las composiciones según la invención pueden contener uno o más estabilizantes. En este caso, se trata, en particular, de compuestos de silicio que presentan átomos de carbono, seleccionados preferentemente de los polisiloxanos, polidimetilsiloxanos, polisiloxanos organomodificados, polisiloxanos modificados con poliéter y copolímeros de poliéter-polisiloxano.

50 Las sustancias mencionadas en el estado de la técnica se pueden utilizar como compuestos de silicio que presentan uno o varios átomos de carbono. Preferiblemente se emplean compuestos de Si que sean especialmente adecuados para los tipos de espuma respectivos. Siloxanos adecuados se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos: EP 0839852, EP 1544235, DE 102004001408, WO 2005/118668, US 2007/0072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, EP 867465. La preparación de los compuestos de Si puede tener lugar como se describe en el estado de la técnica. Ejemplos adecuados se describen, p. ej., en los 55 documentos US 4147847, EP 0493836 y US 4855379

En particular, se pueden emplear compuestos de Si modificados orgánicamente. Compuestos de Si modificados orgánicamente empleables, particularmente preferidos, son, p. ej., aquellos según la siguiente fórmula (IV)



con





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

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

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

o = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferente 0

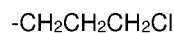
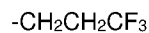
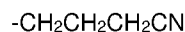
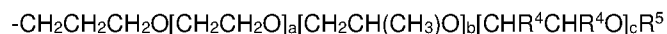
p = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferente 0



R¹ = independientemente entre sí, radicales alquilo o arilo o H, preferiblemente metilo, etilo, propilo o fenilo, preferiblemente metilo o fenilo

R³ = modificaciones orgánicas, p. ej., poliéter o un radical monovalente de 1 a 30 átomos de C con al menos un heteroátomo seleccionado del grupo N, S, O, P, F, Cl, Br

Preferiblemente, los R³ en la fórmula (IV) son radicales del grupo,



con

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

R⁴ = alquilo, arilo, que eventualmente puede estar interrumpido por oxígeno, de manera especialmente preferida H, Me, Et o Ph,

a = 0 a 100, preferentemente 0,5 a 70, de forma especialmente preferente 1 - 40

b = 0 a 100, preferentemente 0,5 a 70, de forma especialmente preferente 0 - 40

c = 0 a 50, preferentemente 0 a 15, de forma especialmente preferente 0

a + b + c > 3.

En particular, se pueden emplear compuestos de Si no modificados.

Compuestos de Si no modificados empleables, particularmente preferidos, son, p. ej., aquellos según la siguiente fórmula (V)



con

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

q = 2

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

De manera especialmente preferida, los compuestos de Si arriba mencionados, en particular de fórmula (IV) y/o (V), se pueden emplear individualmente o en combinación entre sí. En el caso de mezclas también se puede utilizar un compatibilizador. Éste puede seleccionarse del grupo de los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, de manera especialmente preferida poliéteres o poliésteres alifáticos.

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

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

15 En particular, el empleo de los compuestos de silicio antes mencionados en combinación con los productos de reacción a emplear según la invención permite obtener resultados muy buenos con respecto a los poliuretanos pretendidos según la invención.

20 Junto a o en lugar de agua y eventualmente agentes de expansión físicos, en la composición de aditivos según la invención también pueden estar presentes otros agentes de expansión químicos que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas, tales como, por ejemplo, ácido fórmico, carbamatos o carbonatos.

25 Agentes ignífugos opcionales adecuados en el sentido de la presente invención son preferentemente compuestos orgánicos de fósforo líquidos tales como fosfatos orgánicos exentos de halógenos, p. ej., trietilfosfato (TEP), fosfatos halogenados, p. ej., tris(1-cloro-2-propil)fosfato. (TCPP) y tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP) y fosfonatos orgánicos, p. ej., metanofosfonato de dimetilo (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP) o sólidos, tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Además, como agentes ignífugos son adecuados compuestos halogenados, por ejemplo polioles halogenados, así como sólidos tales como grafito expandido y melamina.

30 Mediante el procedimiento según la invención se pueden producir espumas de poliuretano especialmente pobres en emisiones de aldehídos y fáciles de procesar.

35 En el sentido de la invención, el término poliuretano debe entenderse, en particular, como un término genérico para un polímero preparado a partir de di- o poli-isocianatos y polioles u otras especies reactivas con isocianatos, tales como, p. ej., aminas, en donde el enlace uretano no tiene por qué ser el tipo de enlace exclusivo o predominante. También se incluyen expresamente los poliisocianuratos y las poliureas. La producción de materiales de espuma de poliuretano según la invención o bien la producción de los materiales de espuma de poliuretano se puede llevar a cabo según todos los procedimientos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo mediante procedimientos de mezclado manual o, preferiblemente, con ayuda de máquinas de espumación a alta o baja presión. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Se prefiere una realización discontinua del procedimiento en la producción de espumas moldeadas, frigoríficos, suelas de calzado o paneles. En la producción de paneles aislantes, elementos compuestos metálicos, bloques o en procesos de pulverización se prefiere una realización continua del procedimiento.

45 En el procedimiento según la invención, las combinaciones utilizadas según la invención a base de poliamina P, en particular aducto de guanidina, y material soporte se pueden añadir por mezclado preferentemente de forma directa antes o solo durante la reacción (para la formación de enlaces de uretano). Preferiblemente, la realización conjunta/dosificación de la combinación tiene lugar preferentemente en un cabezal mezclador, así como también en un procedimiento discontinuo para sistemas de polioli acabados. Dependiendo de la forma de realización preferida, la poliamina P, en particular el aducto de guanidina, se puede dispersar directamente con el ácido silícico o la poliamina P, en particular el aducto de guanidina, y el ácido silícico, preferentemente dispersado en un disolvente, se puede añadir por separado al componente polioli.

50 Los sistemas de poliuretano según la invención pueden presentar preferentemente 0,001 a 10 % en peso, ventajosamente 0,01 a 5 % en peso, en particular 0,1 a 3 % en peso, referido a la composición total del sistema de poliuretano, de una cantidad total de material de soporte y poliamina P.

55 Los sistemas de poliuretano según la invención son espuma de poliuretano, en particular, p. ej., una espuma rígida de poliuretano, una espuma flexible de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma HR, una espuma de poliuretano semi-rígida, una espuma de poliuretano termoconformable o una espuma integral, preferentemente una espuma HR de poliuretano.

60 Las espumas de poliuretano según la invención pueden utilizarse, p. ej., como aislamiento de refrigeradores, paneles aislantes, elementos sándwich, aislamiento de tuberías, espuma de líquido para pulverización, espuma PUR en caja de 1 y 1,5 componentes (una espuma PUR en caja de 1,5 componentes es una espuma que se crea destruyendo un recipiente en la caja), imitación de madera, espuma de modelado, espuma para embalaje, colchones, tapicería de muebles, cojines para asientos de automóviles, reposacabezas, paneles de instrumentos, molduras interiores de automóviles, techos de automóviles, material de absorción acústica, volantes, suelas de calzado, espuma de la parte

65

posterior de alfombras, espuma de filtro, espuma selladora, selladores y adhesivos, aglutinante o pintura para producir los productos correspondientes.

5 La composición para la producción de espuma de poliuretano comprende al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente de expansión, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioliol, que contiene material de soporte y poliamina P como aditivo, preferiblemente uno o más compuestos soportados que comprenden poliamina P, preferiblemente obtenidos haciendo reaccionar una sal de guanidina con una poliamina, en particular un compuesto de fórmula (I) $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2-CH_2-NH)_x-CH_2-CH_2-NH_2$,

10 con $x = 0$ a 4, preferiblemente 1 a 3, en particular 1. En particular, se remite a lo ya dicho para evitar repeticiones.

15 El término composición en este sentido comprende también composiciones multicomponente en las que se deben mezclar dos o más componentes para generar una reacción química que conduce a la producción de espuma de poliuretano. El término composición en este sentido comprende, en particular, la combinación (mezcla) de al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente de expansión, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioliol, así como material de soporte y poliamina P, en particular un producto de reacción de guanidina.

20 Una composición preferida según la invención para la producción de espuma de poliuretano puede contener polioliol, p. ej., en cantidades de 25 a 75 % en peso, agua, p. ej., en cantidades de 1 a 7 % en peso, catalizador, p. ej., en cantidades de 0,05 a 3 % en peso, agente de expansión físico, p. ej., en cantidades de 0 a 25 % en peso (p. ej., 0,1 a 25 % en peso), estabilizadores (tales como, p. ej., en particular, estabilizadores orgánicos que contienen Si y no contienen Si, en particular que contienen Si y no contienen Si, y tensioactivos), p. ej., en cantidades de 0,3 a 5 % en peso, isocianato, p. ej., en cantidades de 20 a 50 % en peso y el material de soporte a emplear según la invención y poliamina P, en particular producto de reacción de guanidina, p. ej., en cantidades de 0,00001 a 5 % en peso (preferiblemente de 0,00005 a 2,5 % en peso).

30 Con respecto a formas de realización preferidas de estas composiciones antes mencionadas, se hace referencia a la descripción anterior, particularmente con respecto al material de soporte y poliamina P, en particular el producto de reacción de guanidina.

35 Otro objeto de la invención es un procedimiento para reducir la emisión total de aldehídos, que comprende preferiblemente emisiones de formaldehído, acetaldehído, acroleína, así como también aldehídos aromáticos tales como benzaldehído, ventajosamente emisiones de aldehídos que comprenden formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído, en particular emisiones de aldehídos que comprenden formaldehído y acetaldehído a partir de materiales de espuma de poliuretano mediante la adición al material de espuma de poliuretano de material de soporte y poliamina P, en particular productos de reacción de guanidina, como se describió anteriormente, preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 10 % en peso, ventajosamente de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,1 a 3 % en peso, referido al peso total del material de espuma de poliuretano, que se puede añadir antes y/o durante la producción de la espuma de poliuretano.

40 Otro objeto de la invención es un material de espuma de poliuretano que contiene material de soporte y poliamina P, en particular productos de reacción de guanidina, como se describe anteriormente, en una cantidad de preferiblemente 0,001 a 10 % en peso, ventajosamente de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,1 a 3 % en peso, referido al peso total del material de espuma de poliuretano, que se puede obtener, en particular, añadiendo material de soporte y poliamina P antes y/o durante la producción de la espuma de poliuretano.

50 Otro objeto de la invención es el uso de material de soporte y poliamina P, en particular productos de reacción de guanidina, como se describe anteriormente, para la producción de espumas de poliuretano bajas en emisiones de aldehídos, que comprenden preferentemente formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído, en particular, bajas emisiones con respecto a formaldehído y a acetaldehído.

55 La presente invención se describe a modo de ejemplo en los ejemplos recogidos a continuación, sin que la invención, cuyo alcance de aplicación resulta de la descripción completa y de las reivindicaciones, se limite a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Ejemplos:

Tabla 1: Materias primas para producir las partes moldeadas de espuma

Poliol A	Polieterol trifuncional, PM 6000, Covestro AG
Poliol B	Polieterol trifuncional, PM 4500, Dow Chemicals
Reticulante	Tegoamin DEOA 85 (dietanolamina al 85 % en agua), Evonik Industries AG

Catalizador 1	Tegoamin ZE1 (1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino}bispropan-2-ol), Evonik Industries AG
Catalizador 2	Tegoamin DMEA (N,N-dimetiletanolamina), Evonik Industries AG
Catalizador 3	DABCO® NE300 (N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil- 1,3-propanodiamina)
Estabilizador de silicona	Tegostab B 8734 LF 2, Evonik Industries AG
Isocianato	Diisocianato de metileno, Suprasec 2447, NCO = 32,6 %, Huntsman

Tabla 2: Aditivos utilizados

Aditivos	Descripción
Aditivo 1	ORTEGOL LA: (producto de reacción de trietilentetramina con hidrocloreto de guanidina), solución acuosa al 30 %
Aditivo 2	ORTEGOL COM (dispersión de ácido silícico al 20 % en peso Aerosil hidrófobo en glicol (2-(2-butoxi)etanol))
Aditivo 3	Mezcla a base de ORTEGOL LA y ORTEGOL COM 50:50
Aditivo 4	Mezcla a base de ORTEGOL LA y ORTEGOL COM 74:26
Aditivo 5	Dispersión de sílice al 7% en peso Aerosil con ORTEGOL LA como solución acuosa al 30 %

Preparación de dispersiones de ácido silícico

5 Para la preparación de dispersiones de ácido silícico, la fase que se va a dispersar (ácido silícico) y el dispersante (p. ej., glicol) se colocan en un recipiente (p. ej., un vaso de acero fino) y se dispersan utilizando un disco de disolución (d = 6 cm) durante 30 min a 5000 rpm. El uso de un dispersador al vacío contrarresta una posible formación de espuma, que puede deberse a la entrada de aire durante el proceso de dispersión.

10 Producción de espumas de poliuretano HR mediante una máquina espumadora de alta presión.

15 La realización de espumaciones tuvo lugar con una máquina espumadora de alta presión del tipo Henneke HK 270, que está equipada con un cabezal mezclador MQ. Con las materias primas indicadas en las Tablas 1 y 2 se simuló un sistema de espuma fría especialmente orientado a la aplicación. Las cantidades utilizadas para los respectivos eductos se pueden encontrar en las Tablas 3 y 4. La mezcla de reacción se vertió en un molde tipo caja calentado a 55 °C (dimensiones 40 x 40 x 10 cm), que previamente había sido tratado con un agente antiadherente (Gorapur LK 8931-6 HW), utilizando el cabezal mezclador y después se cerró. La espuma terminada se retiró del molde después de 4 minutos. Se aplicó al molde un agente antiadherente a base de cera mediante pistola pulverizadora para un mejor desmoldeo.

20 La máquina espumadora se hizo funcionar con los siguientes parámetros:

25 La producción de polioliol corresponde a la suma de todos los componentes de la formulación de polioliol (véase, p. ej., la Tabla 3 Espuma V1 107,2 g) 107,2 g/s, expulsión de isocianato (en el índice 75): 45,7 g/s

30 Tiempo de dosificación: 6s

Presión de mezcla: Componente de polioliol 150 bares, isocianato 160 bares

Temperaturas de la materia prima en el tanque: polioliol 25 °C, isocianato 26 °C.

35 Inmediatamente después del desmoldeo, las espumas se sometieron a la prueba estándar de Force-to-Crush.

MEDICIONES DE FORCE-TO-CRUSH

40 Con las mediciones de Force-to-Crush se examinan, en general, la naturaleza de celdillas abiertas de la espuma. Al producir cojines para asientos de automóviles, la naturaleza de celdillas abiertas de las espumas es un parámetro importante para garantizar la estabilidad dimensional de una pieza moldeada y evitar una contracción después de la producción.

45 La medición se llevó a cabo de la siguiente manera:

Inmediatamente después de desmoldear un cojín de espuma (< 15 segundos después), el cojín se coloca en la posición inicial de la máquina FTC, distanciada la base/placa/sonda de medición a 115 mm de la placa base y en contacto con la espuma y se mueve a 500 mm/mín. El espesor inicial de la espuma se mide cuando la fuerza alcanza los 5 N. Sin detenerse a 5 N, la base de medición continúa penetrando en la espuma a 500 mm/min hasta alcanzar una distancia de 50 mm desde la placa base.

En este punto se toma FTC1. No hay interrupción de la medición. La base de medición vuelve a la posición inicial (a 115 mm de la placa base) a 500 mm/min, completando así el primer ciclo. Sin demora se completan 9 ciclos más idénticos al primero. Después del 10º ciclo, la base de medición se detiene en la posición inicial. El cojín de espuma ahora se presiona completamente con la mano y luego se devuelve a la máquina. Otro ciclo (el 11º) se lleva a cabo en las mismas condiciones que los 10 primeros. El espesor de la espuma al final se mide ahora de la misma manera que el espesor de la espuma al comienzo del primer ciclo. El espesor inicial de la espuma se evalúa según FTC1, la densidad de celdillas cerradas restante se describe mediante la diferencia FTC10 - FTC11 y la capacidad de prensado de la espuma se lee a partir de la forma de la curva (qué tan rápido cae el FTC). FTC11 (Dureza de la espuma fresca) se puede utilizar como medida del endurecimiento de la espuma.

Parámetros del aparato de la máquina de prueba:

Máquina de ensayo universal tipo H10K-S

Fabricante: Tinius Olsen

Número del fabricante: 672

Valor de medición máximo: 10 kN

Medición de la dureza de indentación (ILD - Indentation Load Defection, dureza al 40% de recalado) según la Norma DIN EN ISO 2439:2009-05:

La dureza de indentación de los materiales de espuma elásticos blandos es una medida de sus propiedades de carga. Esta Norma Internacional arriba mencionada especifica cuatro procedimientos (A a D) para determinar la dureza de indentación y un procedimiento (E) para determinar el coeficiente de deformación por compresión y la pérdida por histéresis de materiales de espuma blandos y elásticos. En este caso se utiliza el procedimiento A, que se define de la siguiente manera:

Procedimiento A - Determinación del índice de dureza de indentación (40 %/30 s), que proporciona una única medida de la indentación para pruebas de laboratorio.

Se mide la fuerza requerida para lograr una huella de presión especificada bajo las condiciones especificadas. Las mediciones se pueden realizar en la misma máquina que se utilizó para las mediciones FTC (véase arriba).

El material no podrá comprobarse hasta pasadas 72 horas desde su fabricación. Sin embargo, se permite un período de maduración reducido de 16 h o 48 h si se puede demostrar que los resultados medios en esos momentos difieren en menos de $\pm 10\%$ de los valores de 72 h. Se permite una verificación después de 16 h o 48 h a la hora especificada si se han cumplido los criterios anteriores.

Antes de realizar la verificación, las probetas deben acondicionarse sin estrés ni tensión durante al menos 16 h en uno de los siguientes climas, como se describe en la Norma ISO 23529:

- $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(50 \pm 5)\%$ humedad relativa del aire; o
- $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(65 \pm 5)\%$ humedad relativa del aire.

Este período de acondicionamiento podrá constituir la parte final del período de espera posterior a la fabricación.

En el caso del control de calidad, las probetas pueden tomarse 12 h o más después de su fabricación y la verificación puede realizarse después de al menos 6 h de acondicionamiento en uno de los climas especificados.

La probeta se coloca sobre la placa de soporte de tal manera que el centro de la probeta o una zona de ensayo según lo acordado se encuentre debajo del centro del sello de indentación. Si la probeta tiene cavidades en una cara, la cara con las cavidades debe mirar hacia la placa de soporte.

- a) Se debe aplicar una fuerza de 5 N a la zona de ensayo seleccionada y luego se debe medir el espesor de la probeta. Este valor se considera un punto con una huella de presión igual a cero.

b) La probeta se ha de cargar entonces con una velocidad de avance de indentación de (100 ± 20) mm/min hasta una huella de presión de $(70 \pm 2,5)$ % del espesor. Una vez conseguida esta deformación, tiene lugar el alivio de la carga a la misma velocidad.

5 c) Este ciclo de carga y descarga deberá repetirse dos veces más.

Determinación del índice de dureza de indentación (40 %/30 s)

10 Inmediatamente después del tercer alivio de la carga, la probeta se comprimirá en (40 ± 1) % de su espesor.

Esta huella de presión se mantendrá durante un período de (30 ± 1) s. Al final de este período se debe medir la fuerza en Newton y luego se debe descargar la probeta.

15 Las espumas moldeadas obtenidas según el procedimiento arriba descrito se basaron también en la Norma VDA 275 (VDA 275 "Piezas moldeadas para el interior de vehículos - Determinación de la liberación de formaldehído". Procedimiento de medición según el método de la botella modificada; Fuente: VDA 275, 07/1994, www.vda.de) analizados en cuanto a su contenido en formaldehído y acetaldehído.

Principio de medición

20 En el caso del método, probetas de una determinada masa y dimensiones sobre agua destilada se fijaron en una botella de vidrio cerrada de 1 L y se almacenaron a temperatura constante durante un tiempo definido. A continuación se enfriaron las botellas y se determinó el formaldehído y el acetaldehído absorbidos en el agua destilada. La cantidad de formaldehído y acetaldehído determinada se basó en el peso seco de la pieza moldeada (mg/kg).

Analítica

Probetas: preparación de muestras, muestreo y dimensiones de las muestras

30 Después de desmoldear las espumas, éstas se almacenaron durante 24 horas a 21°C y aprox. un 50 % de humedad relativa del aire. Luego se distribuyeron uniformemente probetas a lo largo de la anchura de la pieza moldeada (enfriada) y se retiraron en puntos representativos. Luego las espumas se envolvieron en papel de aluminio y se sellaron en una bolsa de polietileno.

35 El tamaño de las probetas fue de 100 x 40 x 40 mm cada una (aprox. 9 g). Para la determinación de aldehídos se tomaron 3 probetas de cada pieza moldeada.

Realización del ensayo: Entrega de formaldehído/acetaldehído

40 Directamente después de recibir las probetas selladas, éstas se enviaron para su determinación directa. Las muestras se pesaron con una precisión de 0,001 g en la balanza analítica antes de comenzar el análisis. Se pipetearon 50 ml de agua destilada en cada uno de los frascos de vidrio utilizados. Después de colocar las probetas en el frasco de vidrio, se cerró el recipiente y se almacenó en el armario térmico a una temperatura constante de 60 °C durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo, se retiraron los recipientes del armario térmico. Después de reposar durante 60 minutos a temperatura ambiente, se retiraron las muestras del frasco de ensayo. A continuación tuvo lugar la derivatización según el método DNPH (dinitrofenilhidrazina). Para ello, se mezclan 900 µL de la fase acuosa con 100 µL de una solución de DNPH. La solución de DNPH se prepara de la siguiente manera: se acidifican 50 mg de DNPH en 40 mL de MeCN (acetonitrilo) con 250 µL de HCl (diluido 1:10) y se completa hasta 50 mL con MeCN. Después de efectuada la derivatización, se analiza una muestra mediante HPLC. Tiene lugar una separación en los distintos homólogos de aldehído.

Parámetros del aparato de HPLC

55 Para el análisis se utilizó el siguiente aparato:

Agilent Technologies 1260

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

60 Eluyente: gradiente de agua y acetonitrilo

Detección: UV 365 nm

Tabla 3: Formulación para producir las piezas moldeadas y resultados de la dureza y mediciones de formaldehído

	V 1	V 2	EM 1	EM 2	EM 3	EM 4
Poliol A	100	100	100	100	100	100
Poliol B	1	1	1	1	1	1
Reticulante	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Agua	3,6	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Catalizador 1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Catalizador 2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Estabilizador de silicona	1	1	1	1		
Aditivos 1	0	1	1			
Aditivos 2			1			
Aditivos 3				2		
Aditivos 4					1,35	
Aditivos 5						1,08
Isocianato, índice 75	45,7	45,7	45,7	45,7	45,7	45,7
Celdillas por cm	14	12	12	12	12	12
Dureza ILD 40 %, N	148	135	148	141	140	142
FTC 1	1934	1559	1804	1826	1789	1810
FTC 10	208	135	185	189	193	190
FTC 11	184	151	179	173	175	182
Emisiones de formaldehído, ppm (VDA 275, mod.)	0,65	0,24	0,09	0,07	0,10	0,11
Valor ciego formaldehído, ppm	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Porción Aerosil soporte, %			20 % soporte	20 % soporte	7 % soporte	7 % soporte

Los datos cuantitativos de materias primas están en gramos.

5 Los resultados de la espumación demuestran que cuando se añade el Aditivo 1, se logra un cambio positivo en las emisiones de formaldehído (V2) en comparación con la espuma cero sin aditivo (V1), pero la estructura de celdillas cerrada (FTC) también se deteriora mucho, al igual que la dureza ILD. La diferencia en los valores FTC 1 de V1 a V2 es de casi el 20 %, lo que puede verse como una caída significativa en la estructura de celdillas cerrada y, por consiguiente, influye fuertemente en la capacidad de proceso de la formulación.

10 Si adicionalmente al Aditivo 1 se añade entonces también el Aditivo 2 (EM1) (adición separada), se muestra un efecto positivo en forma de una clara reducción de las emisiones de formaldehído que se producen, lo que se aproxima al límite de detección. Además, la densidad de celdillas cerradas (FTC 1-10, 11) así como la dureza ILD se pueden aumentar casi hasta el valor inicial. Se obtiene el mismo resultado si los Aditivos 1 y 2 se mezclan previamente en la misma proporción de mezcla y luego se añaden (EM2).

15 El ejemplo EM3 es la misma mezcla que EM2, no obstante, con una menor proporción de sustancia de soporte. Aquí, la mejora de las propiedades se puede observar en el mismo orden de magnitud. El ejemplo EM4 como dispersión del Aerosil directamente en el producto de reacción de guanidina (sin dispersante adicional, ya que aquí el producto de reacción de guanidina funciona como tal) también proporciona resultados equiparablemente buenos.

20 Los resultados de la espumación demuestran que mediante la adición del material de soporte y la poliamina P según la invención se pueden producir espumas de PU con emisiones reducidas de formaldehído, en las que la dureza ILD y la capacidad de proceso, representadas por la estructura de celdillas cerrada (FTC), pueden mantenerse aproximadamente en el nivel inicial.

Tabla 4: Formulación para producir las piezas moldeadas y resultados de la dureza y mediciones de formaldehído

	V 3	V 4	EM 5
Poliol A	100	100	100
Poliol B	1,3	1,3	1,3
Reticulante	0,7	0,7	0,7
Agua	3,4	3,4	3,4
Catalizador 3	0,2	0,2	0,2
Catalizador 2	0,8	0,8	0,8
Estabilizador de silicona	1	1	1
Aditivo A (ORTEGOL LA 2: producto de reacción de 2-propenonitrilo con dietilentriamina)		0,4	
Aditivo B (dispersión de ácido silícico 7 % en peso Aerosil con ORTEGOL LA 2)			0,43
Isocianato, índice 95	55,8	55,8	55,8
Celdillas por cm	12	7	12
Dureza ILD 40 %, N	322	198	307
FTC 1	402	265	344
FTC 10	391	265	350
FTC 11	326	213	289
Emisiones de formaldehído, ppm (VDA 275, mod.)	0,86	0,07	0,08
Valor ciego formaldehído, ppm	0,02	0,02	0,02
Porción Aerosil soporte, %	0	0	7

Los datos cuantitativos de materias primas están en gramos.

- 5 Los resultados de la espumación demuestran que cuando se añade el Aditivo A, se logra ya un cambio positivo en las emisiones de formaldehído (V4) en comparación con la espuma cero sin aditivo (V3), pero además la estructura de celdillas cerrada (FTC) se deteriora mucho, en este caso se vuelve, por lo tanto, más pequeña, al igual que la dureza ILD. La diferencia en los valores FTC 1 de V3 a V4 asciende aquí incluso por encima del 30 %, lo que puede verse como una caída significativa en la estructura de celdillas cerrada y, por consiguiente, influye fuertemente en la capacidad de proceso de la formulación.

10 Si en lugar del Aditivo A se añade entonces el Aditivo B (EM5) (variante ya dispersada) según la invención, el efecto positivo se sigue manifestando en forma de emisiones reducidas de formaldehído, pero sobre todo de propiedades de celdillas cerradas mejoradas (FTC 1- 10, 11), así como la dureza ILD que vuelve casi al valor inicial.

15 Los resultados de la espumación demuestran que mediante la adición del material de soporte y la poliamina P según la invención se pueden producir espumas de PU con emisiones reducidas de formaldehído, en las que la dureza ILD y la capacidad de proceso, representadas por la estructura de celdillas cerrada (FTC), pueden mantenerse aproximadamente en el nivel inicial.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir espuma de poliuretano mediante reacción de al menos un componente polioliol con al menos un componente isocianato en presencia de uno o varios catalizadores que catalizan las reacciones isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo en presencia de un material de soporte y de poliamina P, en donde la poliamina P se selecciona de
- 5 (i) un producto de reacción a base de una sal de guanidina y una poliamina,
o
10 (ii) un producto de reacción a base de un nitrilo insaturado y una poliamina alifática con al menos dos o más grupos amino.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como material de soporte se utiliza ácido silícico pirógeno o ácido silícico precipitado.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la poliamina P resulta de la reacción de una sal de guanidina con una poliamina, en particular de la reacción con un compuesto de 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, preferiblemente 1 a 3, en particular 1,
20 en donde en el caso de la reacción de la sal de guanidina con la poliamina, la relación molar de sales de guanidina a poliaminas es de 5 a 1 hasta 1 a 5, preferiblemente de 1 a 1 hasta 1 a 3, en particular de 2 a 3 hasta 1 a 3.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** como poliamina P se utiliza 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 se puede obtener haciendo reaccionar una sal de guanidina con un compuesto de fórmula (I),
en donde
a = independientemente entre sí es 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferiblemente 3 a 5, en particular 3 o 4
b = independientemente entre sí es 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferiblemente 3 a 5, en particular 3 o 4
30 c = independientemente entre sí es 1 a 4, preferentemente 1 o 2, preferentemente 1,
R = H o $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_d\text{H}$, en particular H,
d = independientemente entre sí es 0 a 6, ventajosamente 2 a 6, preferiblemente 3 a 5, en particular 3 o 4,
a y b pueden ser iguales a 0 si d > 0 y R no es 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,
35 X⁻ = anión, preferiblemente un haluro, especialmente cloruro,
en donde es particularmente preferido
que en el compuesto de fórmula (II) a = b, con a = b = 2 a 6, preferentemente 3 a 5, en particular 3 o 4, en donde c es preferentemente igual a 1 o 2 y R es preferentemente = H.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** como poliamina P se emplea el producto de reacción a base de un nitrilo insaturado y una poliamina alifática con al menos dos o más grupos amina, preferiblemente tres o más grupos amina, empleándose como nitrilo insaturado, en particular, 2-propenonitrilo, y como poliamina alifática, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y/o hexametildiamina, siendo especialmente preferido el producto de reacción de 2-propenonitrilo con dietilentriamina.
- 45 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el material de soporte y la poliamina P se emplean en una proporción másica de juntos 0,01 a 10 partes, preferentemente de 0,1 a 5, en particular de 0,1 a 3,5, referida a 100 partes de componente polioliol.
- 50 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que**
(i) la poliamina P y el material de soporte se añadan por separado a la mezcla de reacción que sirve para la producción del sistema de poliuretano, estando el material de soporte preferiblemente disperso en un líquido,
(ii) la poliamina P y el material de soporte se mezclan entre sí antes de añadirlos a la mezcla de reacción que sirve
55 para la producción del sistema de poliuretano.
8. Espuma de poliuretano producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Espuma de poliuretano según la reivindicación 8, **caracterizada por que** presenta de 0,001 a 10 % en peso, preferentemente de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,1 a 3 % en peso de material soporte y poliamina P.
- 60 10. Espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizada por que** la espuma de poliuretano es una espuma de poliuretano rígida, una espuma de poliuretano flexible, una espuma de PU viscoelástica, una espuma HR de poliuretano, una espuma de poliuretano semi-rígida, una espuma de poliuretano termoconformable o una espuma integral de PU, preferentemente una espuma HR de poliuretano.
- 65

- 5 11. Uso de espumas de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 8 a 10 como aislamiento de refrigeradores, paneles aislantes, elementos sándwich, aislamiento de tuberías, espuma de líquido para pulverización, espuma PUR en caja de 1 y 1,5 componentes, imitación de madera, espuma de modelado, espuma para embalaje, colchones, tapicería de muebles, cojines para asientos de automóviles, reposacabezas, paneles de instrumentos, molduras interiores de automóviles, techos de automóviles, material de absorción acústica, volantes, suelas de calzado, espuma de la parte posterior de alfombras, espuma de filtro, espuma selladora, selladores y adhesivos, revestimiento o pintura para producir los productos correspondientes.
- 10 12. Procedimiento para reducir la emisión total de aldehídos, en particular emisiones de aldehídos que comprenden formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído, a partir de materiales de espuma de poliuretano mediante la adición al material de espuma de poliuretano de material de soporte y poliamina P, como se indica en una de las reivindicaciones precedentes, preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 10 % en peso, ventajosamente de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,1 a 3 % en peso, referido al peso total del material de espuma de poliuretano, en el que la adición puede tener lugar antes y/o durante la producción del material de espuma de poliuretano.
- 15 13. Uso de material de soporte y poliamina P, como se indica en una de las reivindicaciones precedentes, para la producción de materiales de espuma de poliuretano bajas en emisiones de aldehídos, en particular que comprenden formaldehído, acetaldehído, acroleína y benzaldehído.