



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 18/18 (2019.08); C08G 18/32 (2019.08); C08G 18/38 (2019.08); C08G 18/66 (2019.08); C08G 18/76 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2017104242, 09.07.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.07.2015

Дата регистрации:
24.01.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.07.2014 US 62/022,928;
24.07.2014 EP 14178274.8

(43) Дата публикации заявки: 15.08.2018 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 24.01.2020 Бюл. № 3

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 10.02.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/065657 (09.07.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/005479 (14.01.2016)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ДРИС Герт Лодевейк (BE),
УИЛТЦ Юджин П. Мл. (US),
ГРИГСБИ Роберт Эллисон Мл. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ХАНТСМЭН ПЕТРОКЕМИКАЛ ЭлЭлСи
(US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2703421 A1, 05.03.2014. WO
2011084865 A1, 14.07.2011. US 2009182078 A1,
16.07.2009. RU 2005140535 A, 10.07.2007. RU
2339653 C2, 27.11.2008. RU 2162031 C2,
20.01.2001.

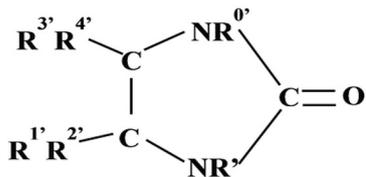
(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА АЛЬДЕГИДОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЕН

(57) Реферат:

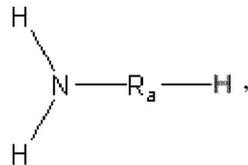
Настоящее изобретение относится к отверждаемой полиуретановой композиции, имеющей пониженный уровень выделения альдегидов. Указанная композиция включает по меньшей мере один реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент, вспомогательный реагент, а также один или более аминных компонентов. Вспомогательный реагент выбран из группы (i) смеси циклической

мочевины, замещенной по меньшей мере одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам группой, и акцептора свободных радикалов, содержащего фосфит, и, необязательно, полимерной кислоты или (ii) только полимерной кислоты. Полимерная кислота представляет собой любое соединение, содержащее в своей структуре три или более одинаковых повторяющихся мономера на основе

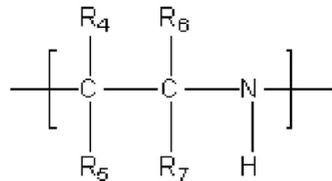
ненасыщенной карбоновой кислоты или ее ангидрида. Циклическая мочевина представляет собой соединение формулы (I)



где заместители $\text{R}^1, \text{R}^0, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$, независимо друг от друга, выбирают из $\text{H}, \text{OH}, \text{R}^{11}\text{OH}, \text{R}^{11}$ представляет собой C1-C4-алкильную группу, и дополнительно при условии, что по меньшей мере один из заместителей R^1 или R^0 представляет собой H , и при условии что по меньшей мере один из заместителей $\text{R}^0, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ представляет собой OH или R^{11}OH . Один или более аминный компонент имеет структуру в соответствии со структурной формулой



где R_a содержит от 3 до 17 атомов азота, а также множество заместителей, выбранных из R_1 , где R_1 представляет собой



причём каждый из указанных заместителей $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ и R_7 независимо друг от друга представляет собой $-\text{H}$ или $-\text{CH}_3$. Полученная композиция позволяет сократить количество альдегидов, выделяемых из полиуретановых пен, получаемых с ее использованием. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 4 табл., 2 пр.

RU 2712184 C2

RU 2712184 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08G 18/18 (2019.08); *C08G 18/32* (2019.08); *C08G 18/38* (2019.08); *C08G 18/66* (2019.08); *C08G 18/76* (2019.08)

(21)(22) Application: **2017104242, 09.07.2015**(24) Effective date for property rights:
09.07.2015Registration date:
24.01.2020

Priority:

(30) Convention priority:
10.07.2014 US 62/022,928;
24.07.2014 EP 14178274.8(43) Application published: **15.08.2018 Bull. № 23**(45) Date of publication: **24.01.2020 Bull. № 3**(85) Commencement of national phase: **10.02.2017**(86) PCT application:
EP 2015/065657 (09.07.2015)(87) PCT publication:
WO 2016/005479 (14.01.2016)Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spaskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodiskij i
Partnery"

(72) Inventor(s):

DRIES, Geert, Lodewijk (BE),
WILTZ, Eugene P. Jr. (US),
GRIGSBY, Robert Allison Jr. (US)

(73) Proprietor(s):

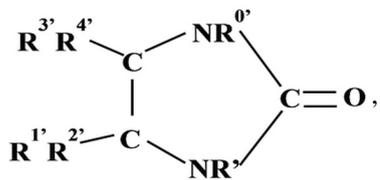
HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (US)(54) **COMPOSITION FOR REDUCING AMOUNT OF ALDEHYDES RELEASED FROM POLYURETHANE FOAM**

(57) Abstract:

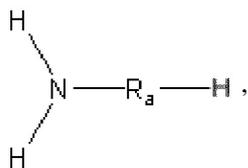
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a curable polyurethane composition having a reduced level of aldehydes release. Said composition contains at least one component which is reactive with respect to isocyanates, an auxiliary reagent, as well as one or more amine components. Auxiliary reagent is selected from group (i) a mixture of cyclic urea, substituted with at least one isocyanate-reactive group, and a free-radical scavenger which contains phosphite, and optionally a

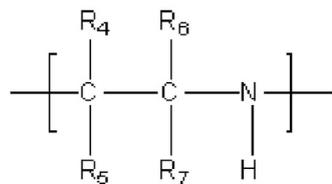
polymer acid or (ii) only a polymeric acid. Polymeric acid is any compound containing in its structure three or more identical repeating monomers based on unsaturated carboxylic acid or its anhydride. Cyclic urea is a compound of formula (I)



where substituents R'' , $\text{R}^{0'}$, $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$, $\text{R}^{3'}$, $\text{R}^{4'}$, independently selected from H, OH, $\text{R}^{11'}\text{OH}$, $\text{R}^{11'}$ is a C1-C4-alkyl group, and additionally provided that at least one of substituents R' or $\text{R}^{0'}$ is H, and provided that at least one of substituents $\text{R}^{0'}$, $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$, $\text{R}^{3'}$, $\text{R}^{4'}$ is OH or $\text{R}^{11'}\text{OH}$. One or more amine component has structure in accordance with structural formula



where R_a contains from 3 to 17 nitrogen atoms, as well as a plurality of substitutes selected from R_1 , where R_1 is



wherein each of said substitutes R_4 , R_5 , R_6 and R_7 independently of each other is -H or $-\text{CH}_3$.

EFFECT: obtained composition reduces the amount of aldehydes released from polyurethane foams obtained using said composition.

15 cl, 4 tbl, 2 ex

R U 2 7 1 2 1 8 4 C 2

R U 2 7 1 2 1 8 4 C 2

Настоящее изобретение относится к реакционноспособной по отношению к изоцианатам композиции и к способам сокращения количества альдегидов и/или диметилформамида, выделяемых из полиуретановых пен, с использованием указанной реакционноспособной по отношению к изоцианатам композиции.

5 Полиуретановые и полимочевинные материалы хорошо известны в данной области техники. Полиуретаны и полиуретановые пены, в частности, так называемые эластичные полиуретановые и полимочевинные пены используются для множества практических применений.

10 Все в большей и большей мере выделение в окружающую среду компонентов, таких как, в частности, альдегидные компоненты и диметилформамид, рассматривается как недостаток.

Предпринимаются различные попытки по интегрированию так называемых акцепторов в состав пенополиуретановой пены. В качестве примера, в патентной заявке DE10003157A1 раскрываются полимерные полиэтиленимины, растворенные в
15 растворителе, после чего раствором напитывают пенистую структуру. После сушки или выпаривания растворителя полимерные молекулы остаются в пенистой структуре и действуют как акцепторы альдегидов.

Процесс нанесения этих полимеров является дорогостоящим и трудоемким, при этом необходимо значительное количество полимера-акцептора, и не обязательно весь
20 полимер связывается с химической полиуретановой или полимочевинной структурой.

В патентной заявке WO2009/117479 описан способ, включающий в себя введение содержащего первичный амин соединения в катализатор на основе третичного амина и, таким образом, понижая количественное содержание формальдегида в составе катализатора на основе третичного амина, по меньшей мере, на 50%. Целью патентной
25 заявки WO2009/117479 является сокращение образования альдегида в составе катализатора, с использованием для этой цели стандартизованного метода испытания компании CERTIPUR для количественного определения формальдегида в составе пен.

В настоящее время, стандарты и правила в отношении выделений из полиуретановой пены стали более жесткими, в особенности для автомобильной промышленности.
30 Требования для автомобильной промышленности допускают лишь очень низкий уровень выделений или почти полное отсутствие выделений альдегидов, таких как формальдегид и диметилформамид из этих пенополиуретанов. Вместо использования стандартизованного метода испытания компании CERTIPUR должен быть использован более точный метод испытаний, а именно стандарт метода испытаний VDA 276. До
35 настоящего момента ни один из способов нынешнего уровня техники не подходил для достижения очень низкого уровня выделений или почти полного отсутствия выделений альдегида из этих полиуретановых пен при использовании стандарта метода испытаний VDA 276. Некоторые изготовители автомобильного комплектного оборудования указывают выделения формальдегида ниже 30 мкг/м на 1 кг пены, измеренные в
40 соответствии со стандартом метода испытаний VDA 276. В патентной заявке WO2014/026802 описывается пена со сниженным выделением формальдегида, при использовании стандартного метода испытаний VDA 276 и где пену изготавливают с использованием композиции, включающей в свой состав аминный компонент. Тем не менее, выделение ацетальдегида повышается, по сравнению с пеной, которая изготовлена из композиции,
45 не включающей в свой состав аминный компонент.

Задачей настоящего изобретения является обеспечение способа упрощения интегрирования акцепторов альдегидов, в частности, для формальдегида и ацетальдегида в составе полиуретанового или полимочевинного материала, в частности, в составе

полиуретановой или полимочевинной вспененной структуры.

Еще одной задачей настоящего изобретения является обеспечение выбора компонентов, пригодных для использования в качестве поглотителей альдегидов, в частности, формальдегида и ацетальдегида в составе полиуретанового или полимочевинного материала. И в то же время, сохраняя низкий общий уровень выделяемых ЛОС (ОЛОС) из этих пен, измеряемый в соответствии со стандартом метода испытаний VDA 276.

Неожиданно обнаружено, что некоторые аминные компоненты в сочетании с циклической мочевиной и/или поглотителем свободных радикалов способны понижать уровень выделений формальдегидов и ацетальдегидов из полиуретанового или полимочевинного материала таким образом, что уровень выделений для альдегидов, оцениваемый с помощью стандарта метода испытаний VDA 276, отвечает требованиям, установленным в автомобильной промышленности.

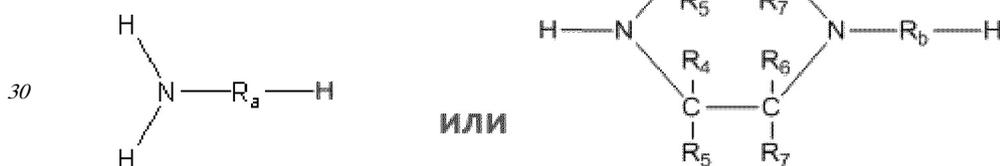
В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения приводится композиция, включающая в свой состав:

по меньшей мере, один реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфирполиола, сложного полиэфирполиола, полиэфирполиамина и сложного полиэфирполиамина;

вспомогательный реагент, выбранный из группы, состоящей из циклической мочевины, замещенной, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам группой, акцептора свободных радикалов, полимерной кислоты, или их смеси; а также

один или более аминных компонентов, имеющих структуру, в соответствии с одной из структурных формул:

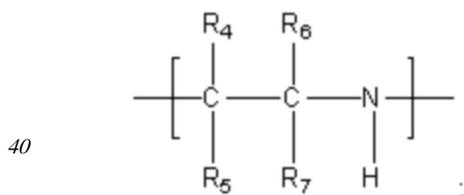
25



каждый из заместителей Ra и Rb независимо друг от друга представляет собой случайную последовательность блоков R₁, R₂ и/или R₃, для которых

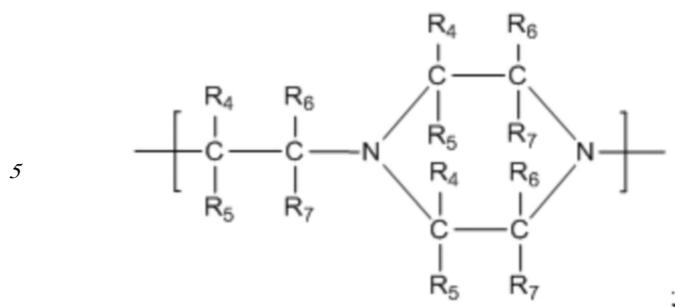
35

R₁ представляет собой

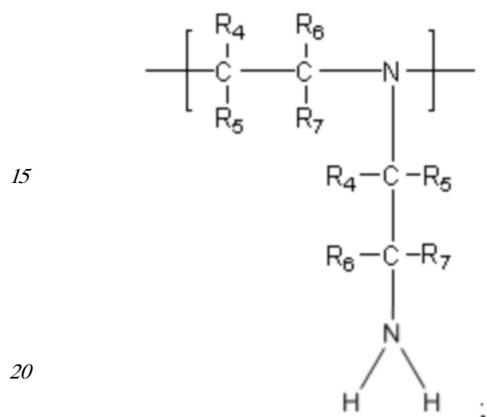


R₂ представляет собой

45



10 R₃ представляет собой



каждый из указанных заместителей R₄, R₅, R₆ и R₇ независимо друг от друга представляет собой -H или -CH₃;

25 в котором Ra включает в себя в интервале 3-17 атомов азота, Rb включает в себя в интервале 2-16 атомов азота.

С помощью случайной последовательности заместителей R₁, R₂ и/или R₃ означает, что аминный компонент может иметь последовательность из R₁, R₂ и/или R₃, в которой каждая из этих структурных формул R₁, R₂ и/или R₃ появляется несколько раз в качестве аминного компонента, и в которой аминный компонент может содержать, по меньшей мере, одну из структурных формул R₁, R₂ или R₃, или комбинацию из структурных формул R₁, R₂, и/или R₃. Последовательность заместителей R₁, R₂ или R₃ в качестве аминного компонента, предпочтительно, составляет в интервале 1-10 раз, более предпочтительно, в интервале 1-5 раз. В одном варианте осуществления аминный компонент содержит последовательность блоков из R₁, R₂ или R₃. В другом варианте осуществления аминный компонент включает в себя последовательность заместителей R₁ и R₂, R₁ и R₃ или заместителей R₂ и R₃.

40 Композиции в соответствии с настоящим изобретением также могут быть отнесены к реакционноспособным по отношению к изоцианатам композициям, пригодным для реакции с изоцианатными группами, например, с полиизоцианатными компонентами. Эта реакция в результате может привести к полимочевинным или полиуретановым материалам.

45 Согласно некоторым вариантам осуществления, среднее число атомов азота указанного одного или нескольких аминных компонентов находится в диапазоне 5-10.

Среднее число атомов азота вычисляется в соответствии со следующим математическим выражением:

$$F = \frac{\sum V_i \cdot (f_i)^2}{\sum V_i \cdot f_i}, \text{ в котором}$$

V_i =объемная доля компонента i ;

f_i =атомы азота в компоненте i .

Согласно некоторым вариантам осуществления, среднее число атомов азота указанного одного или более аминных компонентов может быть в диапазоне 5-8.

5 Характерное среднее число составляет в интервале 6,5-7,5, например, приблизительно 7.

Один или несколько аминных компонентов могут включать в себя, по меньшей мере, две, и предпочтительно, более двух аминов в соответствии с указанными структурными формулами. Такие могут включать в себя до 10 или более различных аминов, все из
10 которых имеют структуру, в соответствии с одной из указанных структурных формул. Эти, по меньшей мере, два, а предпочтительно, более чем два амина могут упоминаться как смесь аминов.

Установлено, что один или более аминных компонентов со структурными формулами, приведенными выше, и при использовании в способе получения полиуретановой пены
15 путем проведения реакции реакционноспособной по отношению к изоцианатам композицией, включающей в свой состав один или более аминных компонентов, с полиизоцианатным компонентом, действуют как акцептор альдегидных компонентов (таких, как формальдегид, ацетальдегид и пропионовый альдегид) и необязательно также диметилформамида (ДМФА). Один или более из аминных компонентов со
20 структурными формулами, приведенными выше, как таковые могут быть незатруднительно включены в химическую структуру полиуретана, так как первичные и вторичные амины в значительной мере реакционноспособны по отношению к изоцианатным группам полиизоцианата. Как таковые один или более аминные компоненты со структурными формулами, приведенными выше, являются связанными
25 в составе пены, и виду их низкой молекулярной массы и при условии их использования в небольшом количественном содержании незначительно влияют или не влияют на химические и физические свойства пены.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления, один или более аминных компонентов со структурными формулами, изложенными выше, имеют, по
30 меньшей мере, одну первичную аминогруппу и, по меньшей мере, одну вторичную аминогруппу. Более предпочтительно, один или более аминные компоненты содержат, по меньшей мере, один компонент, который содержит, по меньшей мере, две первичные аминогруппы и, по меньшей мере, одну вторичную аминогруппу.

В соответствии с альтернативными вариантами осуществления, один или более
35 аминных компонентов со структурными формулами, изложенными выше, имеют, по меньшей мере, две вторичные аминогруппы.

Поскольку один или нескольких аминных компонентов со структурными формулами, изложенными выше, являются частью реакционной смеси, подходящей для получения полимочевины или полиуретана, пена, после ее изготовления, не подлежит обработке,
40 например, путем импрегнирования с целью придания пене свойств акцептора альдегидов.

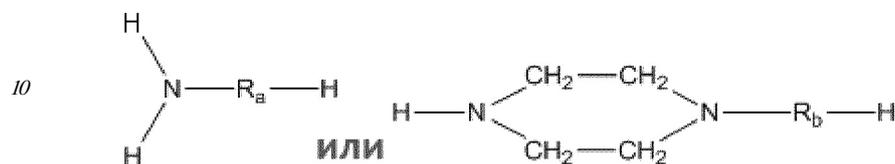
В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения количественное содержание одного или более аминных компонентов в составе композиции составляет в интервале 0,05% масс.-2,5% масс. в расчете на общую массу композиции. Более предпочтительно, количественное содержание одного или более
45 аминных компонентов в комбинации может составлять в интервале 0,05% масс.-1% масс., в интервале 0,1-1% масс. или даже в интервале 0,2-0,7% масс. от указанной композиции в соответствии с изобретением.

Согласно некоторым вариантам осуществления, все R₄-, R₅-, R₆-и R₇-группы в составе

аминного компонента могут представлять собой водород. Как таковая приводится композиция, включающая в свой состав

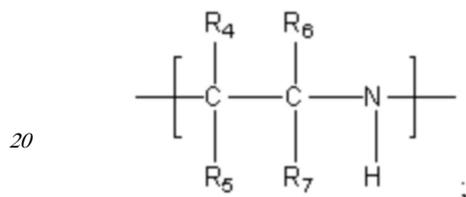
по меньшей мере, один реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфирполиола, сложного полиэфирполиола, полиэфирполиамина и сложного полиэфирполиамина;

один или более аминных компонентов, имеющих структуру, в соответствии с одной из структурных формул:

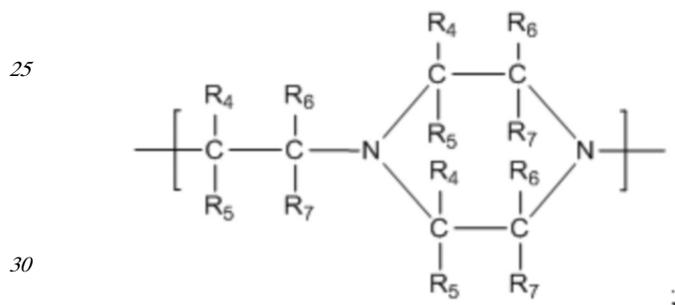


каждый из заместителей Ra и Rb независимо друг от друга представляет собой случайную последовательность блоков R₁, R₂ и/или R₃, для которых

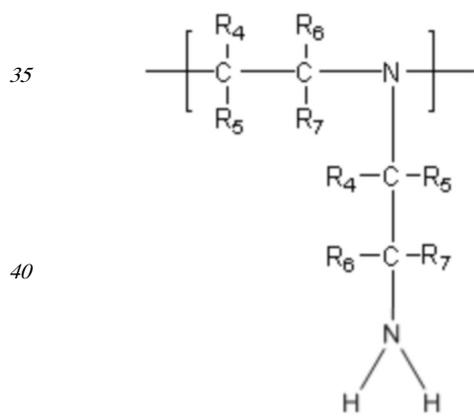
15 R₁ представляет собой



R₂ представляет собой



R₃ представляет собой



45 в котором радикал Ra включает в себя от 3 до 17 атомов азота, радикал Rb включает в себя от 2 до 16 атомов азота.

Количественное содержание одного или более аминных компонентов в составе композиции составляет в интервале 0,05% масс.-1,0% масс. в расчете на общую массу

композиции.

Согласно некоторым вариантам осуществления, один или более аминных компонентов могут представлять собой смесь, включающую в себя триэтиленгликоль тетраамины (ТЕТА) и/или тетраэтиленгликоль пентаамины (ТЕРА) и/или пентаэтилен гексаамины (РЕНА) и/или гексаэтилен гептаамины (НЕНА) и/или гептаэтилен октаамины (НЕОА) и/или отаэтилен нонамины (ОЕНО) и/или более высокие полиэтиленамины. Эта смесь, как правило, дополнительно включает в себя аминные компоненты в общей сложности с 9-18 атомами азота в их структуре. Смесь может быть получена с помощью реакции дихлорэтана (EDC) с аммиаком при повышенном давлении и температуре. Эту смесь затем нейтрализуют каустической содой, после чего перегонкой можно отделить различные аминные компоненты из смеси. Как известно специалисту в данной области техники, ТЕТА, ТЕРА, РЕНА, НЕНА, НЕОА и ОЕНА каждый включают в себя смесь этиленаминов с близкими температурами кипения. Например, ТЕРА включает в себя помимо N-(2-аминоэтил)-N'-{2-[(2-аминоэтил)амино]этил}-1,2-этандиамина), также АЕТЕТА (4-(2-аминоэтил)-N-(2-аминоэтил)-N'-{2-[(2-аминоэтил)амино]этил}-1,2-этандиамина), АРЕЕДА (1-(2-аминоэтил)-4-[(2-аминоэтил)амино]этил]пиперазин) и РЕДЕТА (1-[2-[[2-[(2-аминоэтил)амино]этил]амино]этил]пиперазин). В качестве другого примера, ТЕТА может включать в себя смесь ТЕТА (N,N'-бис(2-аминоэтил)-1,2-этандиамина), бис-АЕР (N,N'-бис-(2-аминоэтил)пиперазин), РЕЕДА (N-[(2-аминоэтил)-2-аминоэтил]пиперазин), разветвленные ТЕТА (трис-(2-аминоэтил)амин).

Согласно некоторым вариантам осуществления, один или более аминных компонентов могут представлять собой триэтиленгликоль тетраамины (ТЕТА) и/или тетраэтиленгликоль пентаамины (ТЕРА). В этих вариантах осуществления, и в частности, только когда триэтиленгликоль тетраамины (ТЕТА) или только тетраэтиленгликоль пентаамины (ТЕРА) включены в состав композиции в соответствии с изобретением, один аминный компонент может составлять до в интервале 0,1-1% масс. или даже до в интервале 0,2-0,7% масс. указанной композиция в соответствии с изобретением. Более того, этот вариант осуществления может дополнительно включать в себя аминные компоненты в общей сложности с 9-18 атомами азота в структуре.

Композиция в соответствии с изобретением имеет то дополнительное преимущество, что она присутствует в виде жидкости в условиях окружающей среды, что облегчает введение этой композиции в реакционную смесь, подходящую для получения полиуретановой или полимочевинной пены.

В соответствии с описанием выше, композиция дополнительно включает в себя реакционноспособный по отношению к полиизоцианатам компонент, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфирполиола, сложного полиэфирполиола, полиэфирполиамина и сложного полиэфирполиамина.

В качестве примеров полиэфирполиолов приводятся полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, сополимер полипропиленгликоль-этиленгликоль, политетраметиленгликоль, полигексаметиленгликоль, полигептаметиленгликоль, полидекаметиленгликоль, и полиэфирполиолы, полученные сополимеризацией с раскрытием кольца алкиленоксидов, таких как этиленоксид и/или пропиленоксид в присутствии реакционноспособных по отношению к изоцианатам инициаторов с функциональностью в интервале 2-8. Предпочтительно, полиэфирполиолы на основе пропиленоксида при необходимости сочетаются с 20% масс. (в расчете на общее число алкиленоксидов) этиленоксида.

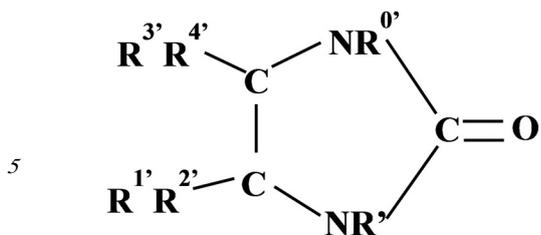
Сложные полиэфирдиолы, полученные путем реакции многоатомного спирта и многоосновной кислоты, приводятся в качестве примеров сложных полиэфирполиолов.

В качестве примеров многоатомного спирта могут быть приведены этиленгликоль, полиэтиленгликоль, тетраметиленгликоль, политетраметиленгликоль, 1,6-гександиол, 3-метил-1,5-пентандиол, 1,9-нонандиол, 2-метил-1,8-октандиол и тому подобные. В качестве примеров многоосновной кислоты могут быть приведены фталевая кислота, димеры кислот, изофталевая кислота, терефталевая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, адипиновая кислота, себациновая кислота и тому подобные.

Термин «реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент» или «реакционноспособный по отношению к полиизоцианатам компонент», используемый в данном описании, включает в себя любой компонент с «реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой (ами)» или с «реакционноспособным по отношению к изоцианатам фрагментом или фрагментами». Термин «реакционноспособная по отношению к изоцианатам функциональная группа» в контексте настоящего изобретения включает в себя любую функциональную группу или фрагмент, содержащий активную водородную функциональную группу или фрагмент. Для целей данного описания, содержащая активный водород функциональная группа относится к функциональной группе, содержащей атом водорода, который в виду его расположения в молекуле проявляет значительную активность в соответствии с определением по Церевитинову, описанному Wohler в издании Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, page 3181 (1927). Примерами таких активных водородных функциональных групп являются -COOH, -OH, -NH₂ и -NH.

В соответствии с описанием композиция в соответствии с изобретением дополнительно включает в себя вспомогательный реагент. Вспомогательный реагент может представлять собой циклическую мочевины, замещенную, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой. Вспомогательный реагент может также представлять собой акцептор свободных радикалов. Вспомогательный реагент может также представлять собой полимерную кислоту. Вспомогательный реагент может представлять собой смесь циклической мочевины, замещенной, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой и акцептором свободных радикалов. Вспомогательный реагент может представлять собой одну только полимерную кислоту, или смесь полимерной кислоты и акцептора свободных радикалов или циклической мочевины, или смесь полимерной кислоты, акцептора свободных радикалов и циклической мочевины.

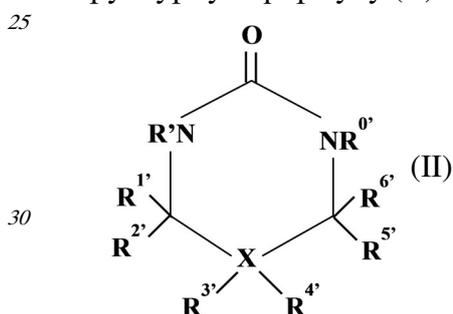
В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления, вспомогательный реагент представляет собой циклическую мочевины, замещенную, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой. Циклическая мочевина может представлять собой циклоалифатическое или бициклоалифатическое соединение, имеющее элемент со структурой-NH-CO-NH-в пределах кольцевой структуры. В одном из вариантов осуществления циклическая мочевина имеет общее число атомов в кольце в интервале 5-7. Такая циклическая мочевина замещена, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой или по N-, или по C-атомам, или по обоим. В одном конкретном варианте осуществления изобретения циклическая мочевина, замещенная, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой, соответствует структурной формуле (I):



10 где заместители $R^1, R^0, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ и R^6 независимо друг от друга выбирают из Н, ОН, $R^{11'}\text{ОН}$, NH или COOH , и $R^{11'}$ представляет собой С1-С4-алкильную группу, при условии, что, по меньшей мере, один из заместителей R^1 или R^0 представляет собой Н, и далее при условии что, по меньшей мере, один из заместителей R^1, R^0, R^1, R^2, R^3 и R^4 представляет собой ОН, COOH , $R^{11'}\text{ОН}$ или NH; или заместители R^1R^2 или R^3R^4 представляют собой NH_2 .

15 Примеры таких соединений структурной формулы (I) включают в себя, но не ограничиваются ими, 4,5-дигидрокси-2-имидазолидинон, 4,5-диметокси-2-имидазолидинон, 4-гидроксиэтилэтиленмочевину, 4-гидрокси-5-метилпропиленмочевину, 4-метокси-5-метилпропиленмочевину, 4-гидрокси-5,5-диметилпропиленмочевину, 1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолидинон или из их смеси.

20 В соответствии с другим вариантом осуществления, вспомогательный реагент представляет собой циклическую мочевину, замещенную, по меньшей мере, реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой, имеющей структурную формулу (II):



35 где заместители $R^1, R^0, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ и R^6 независимо друг от друга выбирают из Н, ОН, $R^{11'}$, ОН, NH или COOH , и

$R^{11'}$ представляет собой С1-С4-алкильную группу,

40 X представляет собой С, О или N, при условии, что когда X представляет собой О, R^3 и R^4 каждый представляют собой 0 и когда X представляет собой N, один из заместителей R^3 или R^4 равен нулю,

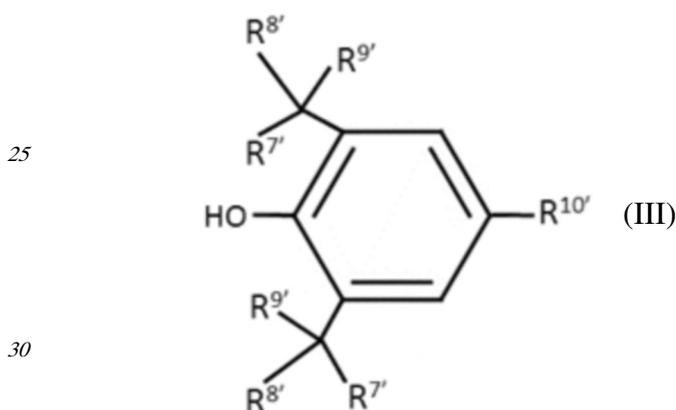
и далее при условии, что, по меньшей мере, один из заместителей R^1 или R^0 представляет собой Н, и что, по меньшей мере, один из заместителей $R^0, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ и R^6 представляет собой ОН, COOH , $R^{11'}$, ОН или NH; или заместители R^1R^2 или R^5R^6 представляют собой NH_2 .

Примеры таких соединений структурной формулы (II) включают в себя, но не ограничиваются ими, тетрагидро-5-(2-гидроксиэтил)-1,3,5-триазин-2-он, тетрагидро-5-(этил)-1,3,5-триазин-2-он, тетрагидро-5-(пропил)-1,3,5-триазин-2-он, тетрагидро-5-

(бутил) 1,3,5-триазин-2-оном или их смеси.

В соответствии с другим вариантом осуществления, вспомогательный реагент представляет собой акцептор свободных радикалов. Акцептор свободных радикалов включает в себя такие соединения, как, но не ограничиваясь ими, метимазол, фенилметимазол и их производные; аллупуринол, пропилтиоурацил, глутамин, диаминобензиламин; никотинамид; затрудненные фенолы или затрудненные алифатические или ароматические амины; фосфиты; дитридецилтиодипропионат; и природные антиоксиданты, такие как витамин С, витамин Е и/или глутатион. В особенности предпочтительными акцепторами свободных радикалов являются метимазол, затрудненные фенолы, стерически-затрудненные ароматические амины, или фосфиты.

В соответствии с одним из вариантов осуществления акцептор свободных радикалов представляет собой затрудненный фенол. В другом варианте осуществления изобретения затрудненный фенол представляет собой стерически-затрудненный фенол. Термин «стерически-затрудненный фенол», используемый в контексте данного описания, означает, что фенол в положениях 2 и 6 ароматического кольца имеет заместители, которые в виду их трехмерных габаритов экранируют ОН-группу фенольного кольца и приводят к понижению реакционной способности. Таким образом, в одном конкретном варианте осуществления стерически-затрудненный фенол, представляет собой соединение, имеющее структурную формулу (III):



где заместители $R^{7'}$, $R^{8'}$ и $R^{9'}$ независимо друг от друга выбирают из H или C_1-C_{10} алкильной группы, и заместитель $R^{10'}$ представляет собой H или C_1-C_4 алкильную группу.

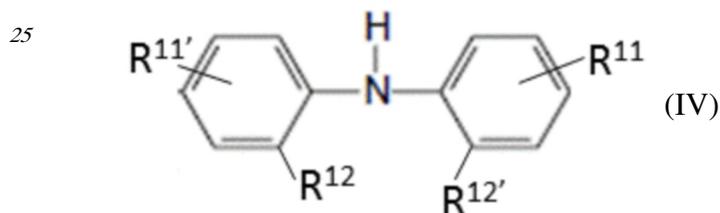
В одном варианте осуществления заместители $R^{7'}$, $R^{8'}$ и $R^{9'}$ независимо друг от друга выбирают из H или CH_3 группы и $R^{10'}$ представляет собой H или C_1-C_4 -алкильную группу. В еще одном варианте осуществления заместители $R^{7'}$, $R^{8'}$ и $R^{9'}$ представляют собой CH_3 группу и заместитель $R^{10'}$ представляет собой H, метильную группу, этильную группу, пропильную группу или изопропильную группу.

Примерами таких соединений, имеющих структурную формулу (III), включают в себя, но не ограничиваются ими, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-изопропил фенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-этил-фенол, 2,4-диметил-6-октил-фенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-н-бутилфенол и 2,4-диметил-6-третбутилфенол, разветвленные сложные C_{13-15} -алкилэфир 3,5-бис-(1,1-диметилэтил)-4-гидрокси-бензолпропионовой кислоты.

В другом варианте осуществления изобретения акцептор свободных радикалов представляет собой фосфит. Примеры фосфитов включают, но не ограничиваются ими, трифенилфосфит, триснонилфенилфосфит, три-(*p*-крезиловый)фосфит, триэтилфосфит, три-(2-этилгексил)фосфит, тридецилфосфит, трилаурилфосфитфосфит, три-(тридецил)фосфит, триолеилфосфит, три-(дипропиленгликоль)фосфит, дифенил-моно-(2-этилгексил)фосфит, дифенилмонодецилфосфит, дифенил-моно-(тридецильная)фосфит, трилаурил-три-тиофосфит, диизодецил-(фенил)фосфит, диэтилгидрофосфит, бис-(2-этилгексил)гидрофосфит; дилаурилгидрофосфит, диолеилгидрофосфит, дифенилгидрофосфит, тетрафенилборатдипропиленгликольдифосфит, тетрафенил-тетра(тридецил)пентаэритритатетрафосфит/бис-(2-этилгексил)фталат, тетра-(C₁₂-C₁₅-алкил)-4,4'-дифенил-изопропилидендифосфит, бис-(тридецил)пентаэритритдифосфит/бис-(нонилфенил)пентаэритритдифосфит, бис-(децил)пентаэритритдифосфит, бис-(тридецил)пентаэритритдифосфит, тристеарилфосфит, дистеарилпентаэритритдифосфит, трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит, гидрированный бисфенол А-пентаэритрит-фосфитный полимер, гидрированный бисфенол А-фосфитный полимер, а также их смеси.

В другом варианте осуществления изобретения акцептор свободных радикалов представляет собой стерически-затрудненный амин. В соответствии с настоящим изобретением «стерически-затрудненный амин» представляет собой вторичный амин, имеющий две фенильные группы, которые, в виду их трехмерных габаритов экранируют аминогруппу и в результате приводят к понижению реакционной способности.

В одном конкретном варианте осуществления стерически-затрудненный амин представляет собой дифенил-замещенное соединение ароматического амина, имеющее структурную формулу (IV):



где заместители R¹¹ и R^{11'} независимо друг от друга выбирают из H или C₁-C₁₂ алкильной или арильной группы, и заместители R¹² и R^{12'} представляют собой H или C₁-C₄-алкильную группу, в случае, если R¹¹ или R^{11'} не расположены в данной позиции.

Примерами затрудненных ароматических аминов являются 4,4'-бис-(α,α -диметилбензил)дифениламин; анилин, 4-октил-N-(4-октилфенил); анилин, 4-(1-метил-1-фенилэтил)-N-4-[4-91-метил-1-фенилэтил]фенил]; ар-нонил-N-нонилфенильное производное анилина; продукты N-фенил-взаимодействия анилина с 2,4,4-триметилпентеном; 2-этил-N-фенил-стиролизированное производное анилина; 2-этил-N-(2-этилфенил)-(трипропенил)-производные анилина.

В еще одном варианте осуществления, вспомогательный реагент представляет собой смесь циклической мочевины, замещенной, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой, описанной выше, и стерически-затрудненного фенола, описанного выше.

В еще одном варианте осуществления, вспомогательный реагент представляет собой смесь циклической мочевины, замещенной, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой, описанной выше, и фосфита, описанного выше.

В еще одном варианте осуществления, вспомогательный реагент представляет собой «полимерную кислоту». Для целей данного описания, «полимерная кислота» соответствует двум определениям. Во-первых, «полимерная кислота» представляет собой любое вещество, содержащее в своей структуре три или более одинаковых повторяющихся мономера на основе либо ненасыщенной карбоновой кислоты, или ангидрида. Во-вторых, «полимерная кислота» представляет собой любое вещество, содержащее в своей структуре, по меньшей мере, два повторяющихся мономера, в которых первый мономер представляет собой либо ненасыщенную карбоновую кислоту, либо ангидрид, а второй мономер является отличным от первого мономера. Таким образом, в варианте осуществления, где первый мономер представляет собой ненасыщенную карбоновую кислоту, второй мономер может представлять собой другую ненасыщенную карбоновую кислоту, ангидрид, или альтернативный мономер. В качестве альтернативы, в варианте осуществления, где первый мономер представляет собой ангидрид, второй мономер может представлять собой ненасыщенную карбоновую кислоту, другой ангидрид или альтернативный мономер. В одном варианте осуществления мономер, альтернативный ненасыщенной карбоновой кислоте и ангидриду, представляет собой виниловый мономер, такой как, но не ограничиваясь ими, стирол, этилен, пропилен, бутилен, акрилонитрил и винилхлорид.

Ненасыщенная карбоновая кислота и ангидрид в составе полимерной кислоты могут представлять собой любую кислоту, содержащую, по меньшей мере, одну двойную связь, которая способна полимеризоваться либо самопроизвольно, либо в присутствии мономера на основе другой кислоты или ангидрида, или любой не содержащий кислоту мономер. Примеры ненасыщенных карбоновых кислот и ангидридов включают в себя, но не ограничиваются ими, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, малеиновую кислоту, малеиновый ангидрид, янтарную кислоту, янтарный ангидрид, фуранкарбоновую кислоту, фумаровую кислоту, сорбиновую кислоту, тиглиновую кислоту, линолевую кислоту, линоленовую кислоту, ликановую кислоту и другие кислоты, содержащие двойные связи, которые способны вступать в реакцию с этиленовыми ненасыщенными мономерами или димерами.

В одном из вариантов осуществления полимерная кислота содержит в своей структуре, по меньшей мере, три или более одинаковых повторяющихся мономера, выбранных из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, малеинового ангидрида, фуранкарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, сорбиновой кислоты, тиглиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты и ликановой кислоты.

В другом варианте осуществления изобретения полимерная кислота содержит в своей структуре, по меньшей мере, два повторяющихся мономера, где первый мономер представляет собой ненасыщенную карбоновую кислоту, а второй мономер представляет собой отличную ненасыщенную карбоновую кислоту, ангидрид или альтернативный мономер. В одном конкретном варианте осуществления ненасыщенная карбоновая кислота может быть выбрана из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, фуранкарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, сорбиновой кислоты, тиглиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты и ликановой кислоты. В еще одном варианте осуществления ангидрид и альтернативный мономер, когда таковые присутствуют, могут быть выбраны из группы, состоящей из малеинового ангидрида, стирола, этилена, пропилена, бутилена, акрилонитрила и винилхлорида.

В еще одном варианте осуществления изобретения полимерная кислота содержит в

своей структуре, по меньшей мере, два повторяющихся мономера, где первый мономер представляет собой ангидрид, а второй мономер представляет собой отличный ангидрид, ненасыщенную карбоновую кислоту или альтернативный мономер. В одном конкретном варианте осуществления изобретения ангидрид может представлять собой малеиновый ангидрид. В другом варианте осуществления ненасыщенная карбоновая кислота или альтернативный мономер, когда таковые присутствуют, могут быть выбраны из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, фуранкарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, сорбиновой кислоты, тиглиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, ликановой кислоты, стирола, этилена, пропилена, бутилена, акрилонитрила и винилхлорида.

Введение полимерной кислоты в состав композиции в соответствии с изобретением, обладает тем преимуществом, что пена, изготовленная из композиции, может быть более однородной и стабильной, по сравнению с той, которая получена без введения в композицию полимерной кислоты. Это объясняется тем, что реакционная способность амина в составе композиции понижается в присутствии полимерной кислоты.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения приводится способ сокращения выделений формальдегида и/или ацетальдегида из полиуретановой или полимочевинной пены, с использованием композиции, в соответствии с описанием выше, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения в реакционной смеси для получения указанной полиуретановой или полимочевинной пены.

Следует понимать, что варианты осуществления изобретения, предпочтительные варианты осуществления и преимущества, описанные для первого аспекта, описывающего композицию в соответствии с настоящим изобретением, применяются при прочих равных условиях ко второму аспекту настоящего изобретения, в котором в способе получения полиуретановой или полимочевинной пены используется композиция в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения.

Реакционная смесь в способе в соответствии с изобретением, таким образом, включает в себя, по меньшей мере, один реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфирполиола, сложного полиэфирполиола, простого полиэфирполиаминна и сложного полиэфирполиаминна; вспомогательный реагент, выбранный из циклической мочевины, замещенной, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам группой; акцептор свободных радикалов и их смеси; и один или более аминных компонента, все из которых соответствуют описанию выше в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения.

В одном из вариантов осуществления реакционная смесь в способе в соответствии с изобретением дополнительно включает в себя изоцианатный компонент, катализатор, выбранный из катализаторов вспенивания и/или катализаторов гелеобразования, и не обязательно антипирены, антиоксиданты, поверхностно-активные вещества, физические или химические вспенивающие агенты, наполнители, пигменты, или любые другие типичные добавки, используемые в составе полиуретановых материалов.

В одном варианте осуществления количественное содержание одного или нескольких аминных компонентов в составе реакционной смеси составляет в интервале 0,05% масс.-0,50% масс. в расчете на общую массу реакционной смеси.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления, общий суммарный вес одного или более аминных компонентов составляет в интервале 0,10% масс.-0,35% масс. в расчете на общую массу реакционной смеси для целей получения указанной полиуретановой или полимочевинной пены.

В одном варианте осуществления количественное содержание вспомогательного реагента в составе реакционной смеси составляет в интервале 0,05% масс.-2% масс., более предпочтительно, в интервале 0,05-0,5% масс. в расчете на общую массу реакционной смеси.

5 В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления, суммарный вес обрабатывающих агентов составляет в интервале 0,05-1% масс. или даже составляет в интервале 0,10% масс.-0,45% масс. в расчете на общую массу реакционной смеси для целей получения указанного полиуретановой или полимочевинной пены.

10 В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления, реакционная смесь дополнительно включает в себя изоцианатный компонент.

Изоцианатный компонент, предпочтительно, представляет собой полиизоцианат и может включать в себя любое число полиизоцианатов, в том числе, но не ограничиваясь ими, толуол диизоцианат (TDI), изоцианаты типа дифенилметандиизоцианата (MDI) и форполимеры этих изоцианатов.

15 Дифенилметандиизоцианат (MDI), используемый в настоящем изобретении, может присутствовать в форме его 2,4'-, 2,2' и 4,4'-изомеров и их смесей, смеси дифенилметандиизоцианата (MDI) и их олигомеров, известных в данной технической области как «сырые» или полимерные MDI (полиметилениполифениленовые полиизоцианаты), имеющие изоцианатную функциональность больше 2, или в форме 20 любого из их производных, имеющих уретановые, изоциануратные, аллофонатные, биуретные, уретониминные, уретандионные и/или иминоксадиазинонные функциональные группы, а также в форме смеси таковых.

Примерами других подходящих полиизоцианатов являются толуилендиамин (TDI), гексаметилендиизоцианат (HDI), изофорондиизоцианат (IPDI), бутилендиизоцианат, 25 триметилгексаметилендиизоцианат, дициклогексилметандиизоцианат (H12MDI), ди-(изоцианатциклогексил)метан, изоцианатметил-1,8-октан диизоцианат и тетраметилксиллолдиизоцианат (TMXDI).

Также могут быть использованы полу-форполимеры и форполимеры, которые могут быть получены взаимодействием полиизоцианатов с соединениями, содержащими 30 реакционноспособные по отношению к изоцианатам атомы водорода. Примеры соединений, содержащих реакционноспособные по отношению к изоцианатам атомы водорода включают в себя спирты, гликоли или даже относительно высокомолекулярные простые полиэфирполиолы и сложные полиэфирполиолы, меркаптаны, карбоновые кислоты, амины, мочевины и амиды. Примерами подходящих 35 форполимеров являются продукты реакции полиизоцианатов с одноатомными или многоатомными спиртами.

Форполимеры получают обычными способами, например, путем взаимодействия полигидроксильных соединений, которые имеют молекулярную массу в интервале 400-5000, в частности моно- или полигидроксильных простых полиэфиров, возможно 40 смешанных с многоатомными спиртами, которые имеют молекулярную массу менее 400, с избыточными количествами полиизоцианатов, например, алифатических, циклоалифатических, арилифатических, ароматических или гетероциклических полиизоцианатов.

Способ в соответствии с изобретением может быть использован для получения 45 полиуретановых (PU) или полимочевинных пен, таких как гибкие PU пены, полужесткие PU пены, жесткие PU пены, вязкоупругие PU пены, пены из PU для искусственной кожи, гидрофобные PU пены и подобные. В частности, таковые пригодны в практических приложениях с использованием PU пен, таких как матрасы, пены для постельных

принадлежностей и автомобильные PU пены, в частности, стандартная гибкая пена, теплостойкая гибкая пена, вязкоупругая гибкая пена, но также полужесткая и жесткая пены.

5 В соответствии с третьим аспектом, данное изобретение относится к способу получения композиции в соответствии с настоящим изобретением, включающему в себя стадии:

получение одного или более аминных компонентов, имеющих структуру в соответствии с описанием в первом аспекте настоящего изобретения;

10 введение вспомогательного реагента в соответствии с описанием выше в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения;

введение, по меньшей мере, одного реакционноспособного по отношению к изоцианатам компонента в соответствии с описанием выше в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения.

15 В одном варианте осуществления этого аспекта изобретения способ дополнительно включает в себя введение полимерной кислоты в соответствии с описанием выше в первом аспекте настоящего изобретения к одному или более аминным компонентам перед введением вспомогательного реагента. В случае, когда композиция включает в себя полимерную кислоту, важно, чтобы кислота была введена к аминному компоненту до введения вспомогательного реагента к смеси с целью получения однородной

20 композиции.

В независимых и зависимых пунктах формулы изобретения изложены конкретные и предпочтительные ключевые особенности изобретения. Ключевые характеристики из зависимых пунктов формулы изобретения могут быть объединены с ключевыми характеристиками независимых или других зависимых пунктов формулы изобретения

25 в зависимости от обстоятельств.

Приведенные выше и другие характеристики, ключевые особенности и преимущества настоящего изобретения очевидны из последующего подробного описания, которое иллюстрирует посредством приведения примера принципы настоящего изобретения. Это описание приводится для единственного примера без ограничения объема

30 настоящего изобретения.

Настоящее изобретение описано в отношении конкретных вариантов осуществления.

Следует заметить, что термин «включающий в себя», используемый в формуле изобретения, не следует рассматривать как ограниченный средствами, перечисленными в дальнейшем; он не исключает другие элементы или стадии. Его, таким образом,

35 следует интерпретировать как определение присутствия указанных элементов, стадий или компонентов, упомянутых, но он не исключает наличия или введения одного или более других ключевых характеристик, стадий или компонентов или их групп. Таким образом, объем выражения «устройство, включающее в себя средства А и В», не должно ограничиваться устройствами, состоящими только из компонентов А и В. Это означает,

40 что в отношении настоящего изобретения, соответствующими компонентами настоящего устройства являются только компоненты А и В.

В данном описании приводятся ссылки на «один вариант осуществления» или «вариант осуществления». Такие ссылки свидетельствуют о том, что конкретная ключевая особенность, описанная в связи с вариантом осуществления, включена, по

45 меньшей мере, в один из вариантов осуществления настоящего изобретения. Таким образом, появление выражения «в варианте осуществления» или «в одном варианте осуществления» в различных пассажах во всем данном описании не обязательно относятся к одному варианту осуществления, хотя и способно. Более того, конкретные

ключевые особенности или характеристики могут быть объединены любым подходящим образом в одном или нескольких вариантах осуществления, что очевидно специалисту со стандартной квалификацией в данной области техники.

В контексте настоящего изобретения следующие термины имеют следующее значение:

5 1) Если не указано иное, ссылка на % масс., масс. % или массовые проценты данного компонента относится к массе указанного компонента, выраженной в процентах, по отношению к суммарной массе композиции, в которой указанный компонент присутствует в данный момент времени.

10 2) Метод испытания VDA 276 представляет собой метод количественного измерения выделений из образца пены, проводимого в 1м³ камере, в которой пену выдерживают при 65 °С и 5% ОВ в течение нескольких часов. Метод VDA 276 (Verband Der Automobil industrie) представляет собой специфический метод измерения автомобильных выделений, используемый множеством OEM-производителей (производители оригинального оборудования) с целью указания допустимых уровней выделения, исходящих из деталей
15 автомобильного интерьера.

Изоцианатный индекс или NCO-индекс, или индекс: отношение функциональных NCO-групп к реакционноспособным по отношению к изоцианатам атомам водорода, присутствующим в составе рецептуры, выражаемое в процентах:

$$20 \frac{[NCO] \times 100}{[\text{активный-H}]} (\%)$$

Другими словами, NCO-индекс выражает процентное содержание изоцианата, фактически использованного в составе рецептуры, по отношению к количеству изоцианата, теоретически необходимому для взаимодействия с количеством
25 реакционноспособного по отношению к изоцианатам водорода, используемого в рецептуре.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

30 Приведены несколько реакционноспособных по отношению к изоцианатам композиций, включающих в себя следующие ингредиенты, указанные далее в Таблице 1.

100 грамм продукта под торговым наименованием Daltocel ®F428, поставляемого компанией Huntsman International.

35 4 грамм продукта под торговым наименованием Daltocel ®F526, поставляемого компанией Huntsman International.

4 грамма воды.

0,15 грамм продукта под торговым наименованием JEFFCAT® LED-103, поставляемого компанией Huntsman International.

40 1 грамм продукта под торговым наименованием JEFFCAT®DPA, поставляемого компанией Huntsman International.

0,25 г диэтанолamina (DELA).

0,9 грамм стабилизатора пены, доступного под торговым наименованием Tegostab B8734 LF2 производства компании Evonik. Продукт под торговым наименованием Tegostab B 8734 LF2 представляет собой низко эмиссионное поверхностно-активное
45 вещество на основе силиконов.

0,33 грамма аминного компонента-тетраэтиленпентамин в этом примере (ТЕРА, поставляемый компанией Huntsman).

0,67 грамм вспомогательного реагента 1e, который содержит смесь гидроксипропилендимочевина и трис-(дипропиленгликоль)фосфита.

Оценка пены		A	B	E
Продукт под торговым наименованием Daltocel® F 428	частей по массе	100	100	100
Продукт под торговым наименованием Daltocel® F 526	частей по массе	4	4	4
DELA	частей по массе	0,25	0,25	0,25
Продукт под торговым наименованием Tegostab® B 8734 LF-2	частей по массе	0,9	0,9	0,9
Вода	частей по массе	4	4	4
Продукт под торговым наименованием JEFFCAT® LED-103	частей по массе	0,15	0,15	0,15
Продукт под торговым наименованием JEFFCAT® DPA	частей по массе	1	1	1
Аминный компонент	mix 9002-1-A		0,33	0,33
«Вспомогательный реагент» 1e	mix 9002-1-I			0,67
Продукт под торговым наименованием Suprasec® 2447	частей по массе	52	52	52
ИНДЕКС		80	80	80
-	-	-	-	-

Таблица 1: Обзор веществ в составе нескольких композиций

В сравнительном примере А не вводят вспомогательный реагент и аминный компонент.

В примере В вводят 0,33% масс. аминного компонента в соответствии с описанием выше. Значение % масс. основано на массе реакционной смеси, т.е. суммарном весе полиола, полиизоцианата и всех добавок.

В примере Е вводят 0,67% масс. вспомогательного реагента, который представляет собой смесь циклической мочевины, включающей в себя реакционноспособную по отношению к изоцианатам функциональную группу, и акцептора свободных радикалов, а также 0,33% масс. аминного компонента в соответствии с описанием выше. Значение % масс. основано на массе реакционной смеси, т.е. суммарном весе полиола, полиизоцианата и всех добавок.

Эти реакционноспособные по отношению к изоцианатам композиции вводят в реакцию с 52 г модифицированного варианта полимерного MDI со значением NCO 32.

Полученные пенополиуретаны подвергают испытанию на выделения в соответствии с методом VDA 276, являющимся методом испытания ассоциации «Verband Der Automobil industrie».

Все пены производят смешиванием компонентов вручную в течение 5 секунд при 2000 оборотах в минуту. Реакционную смесь затем отбрасывают в 6,5-литровую открытую заливочную форму. Примерно через два часа отверждения при комнатной температуре пены (3 × 350 г) изымают из пресс-форм, измельчают и помещают в мешок TEDLAR/ALU и запечатывают.

Каждую систему пены (3 × 350 г) затем подвергают испытаниям методом VDA 276. Выделения альдегидов измеряют и рассчитывают. Расчётные значения выделений обобщаются в Таблице 2.

Оценка пены		A	B	E
Выделения альдегидов из пены согласно VDA 276 после 5 ч (при 65°C/5% ОВ/0,4 АЕ)				
Формальдегид	мкг/м ³ /кг пены	97	0	0
Ацетальдегид	мкг/м ³ /кг пены	15	92	31
Пропиональдегид	мкг/м ³ /кг пены	54	34	54

Таблица 2: Обзор результатов испытаний методом VDA 276 пенополиуретана с

использованием композиций из Таблицы 1.

Из примера А видно, что, когда используют композицию без аминного соединения и вспомогательного реагента для изготовления пены, выделения формальдегида в пене очень высоки.

5 Пример В показывает, что когда используют композицию, включающую в себя аминный компонент, для изготовления пены, выделения формальдегида исчезает или значительно падает. Этот эффект также показан в патентной заявке с номером WO2014/026802.

10 Тем не менее, можно видеть, что введение аминного соединения вызывает рост выделений ацетальдегида из пены.

Неожиданно обнаружено, что, когда композиция включает в себя, помимо аминного соединения, также вспомогательный реагент, такой как циклическая мочевиная, замещенная, по меньшей мере, одной реакционноспособной по отношению к
15 иоцианатам функциональной группой, а также акцептор свободных радикалов, причем указанная композиция используется для изготовления полиуретановой пены, выделения формальдегида из пены остаются очень низким, но также рост содержания ацетальдегида значительно меньше, по сравнению с использованием самостоятельного аминного соединения (пример Е).

20 В целом выделения ОЛОС, измеренные в соответствии с методом VDA 276 остаются на низком уровне.

Следует понимать, что хотя обсуждаются предпочтительные варианты осуществления и/или материалы для обеспечения вариантов осуществления в соответствии с настоящим изобретением, могут быть осуществлены различные модификации или изменения без
25 отхода от объема и сущности настоящего изобретения.

30 Пример 2

Полиуретановую пену получают в соответствии с Примером 1, и она включает в себя ингредиенты, приведенные в Таблице 3.

35 Пена включает в себя продукт под торговым наименованием Weston 430, который представляет собой фосфит и является коммерчески доступным от компании Addivant LLC. Гидроксиэтиленмочевина является коммерчески доступной от компании BASF, полимерная кислота представляет собой полиакриловую кислоту с молекулярной
40 массой 5000.

Использованные ингредиенты		F	G	H
35 Продукт под торговым наименованием DaltoceI® F 428	частей по массе	100	100	100
Продукт под торговым наименованием DaltoceI® F 526	частей по массе	4	4	4
DELA	частей по массе	0,25	0,25	0,25
40 Продукт под торговым наименованием Tegostab® B 8734 LF-2	частей по массе	0,9	0,9	0,9
Вода	частей по массе	4	4	4
45 Продукт под торговым наименованием JEFFCAT® LED-103	частей по массе	0,15	0,15	0,15
Продукт под торговым наименованием JEFFCAT® DPA	частей по массе	1	1	1
TEPA	частей по массе	0,25	0,25	0,25
Полиакриловая кислота (Mw 5000)	частей по массе		0,25	0,25
Продукт под торговым наименованием Weston 430	частей по массе	0,5	0,5	
Циклическая мочевиная	частей по массе	0,5	0,5	
45 Поли MDI	частей по массе	60	60	60
	ИНДЕКС	90	90	90

Таблица 3: ингредиенты полиуретановой пены

В Таблице 4 представлены результаты испытаний методом VDA276 на выделения

альдегида. Очевидно, сочетание аминного соединения с антиоксидантом и циклической мочевины (F), антиоксиданта, циклической мочевины и полимерной кислоты (G) и полимерной кислоты (H) обеспечивает пониженные выделения альдегида.

Оценка пены		F	G	H
Выделения альдегидов из пены согласно VDA 276 после 5 ч (при 65°C/5% ОВ/0,4 АЕ)				
Формальдегид	мкг/м ³ /кг пены	0	21	15
Ацетальдегид	мкг/м ³ /кг пены	63	34	28

Таблица 4: Выделения альдегидов из полиуретановой пены.

(57) Формула изобретения

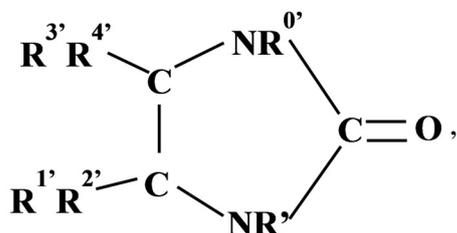
1. Отверждаемая полиуретановая композиция, имеющая пониженный уровень выделения альдегидов, включающая в себя

по меньшей мере один реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфирполиола и сложного полиэфирполиола;

вспомогательный реагент, выбранный из группы, состоящей из: (i) смеси циклической мочевины, замещенной по меньшей мере одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам группой, и акцептора свободных радикалов, содержащего фосфит, и, необязательно, полимерной кислоты, где

полимерная кислота представляет собой любое вещество, содержащее в своей структуре три или более одинаковых повторяющихся мономера на основе либо ненасыщенной карбоновой кислоты, или ангидрида, а

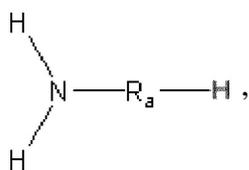
циклическая мочевина, замещенная по меньшей мере одной реакционноспособной по отношению к изоцианатам функциональной группой, соответствует структурной формуле (I)



где заместители R^1 , R^0 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , независимо друг от друга, выбирают из H, OH, R^{11}OH , R^{11} представляет собой C1-C4-алкильную группу, и

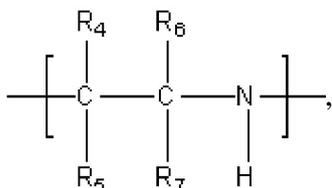
дополнительно при условии, что по меньшей мере один из заместителей R^1 или R^0 представляет собой H, и при условии что по меньшей мере один из заместителей R^0 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 представляет собой OH или R^{11}OH , и

(ii) только полимерной кислоты, где указанная полимерная кислота представляет собой любой материал, содержащий три или более одинаковых повторяющихся мономера на основе либо ненасыщенной карбоновой кислоты, либо ангидрида; а также один или более аминных компонентов, имеющих структуру в соответствии со структурной формулой



где R_a содержит от 3 до 17 атомов азота, а также множество заместителей, выбранных из R_1 , где

R_1 представляет собой



причём каждый из указанных заместителей R_4 , R_5 , R_6 и R_7 независимо друг от друга представляет собой $-\text{H}$ или $-\text{CH}_3$.

2. Композиция по п. 1, в которой циклическую мочевины, содержащую по меньшей мере одну реакционноспособную по отношению к изоцианатам функциональную группу, выбирают из группы, состоящей из 4,5-дигидрокси-2-имидазолидинона, 4,5-диметокси-2-имидазолидинона, 4-гидроксиэтилэтиленмочевины, 4-гидрокси-5-метилпропиленмочевины, 4-метокси-5-метилпропиленмочевины, 4-гидрокси-5,5-диметилпропиленмочевины, 1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолидинона или из их смеси.

3. Композиция по любому из пп. 1 или 2, в которой среднее число атомов азота указанного одного или более аминных компонента находится в диапазоне 5-10, предпочтительно находится в диапазоне 5-8.

4. Композиция по любому из пп. 1-3, в которой один или более аминных компонентов включают в себя по меньшей мере один компонент, включающий в себя по меньшей мере две первичные и по меньшей мере одну вторичную аминогруппу.

5. Композиция по любому из пп. 1-4, в которой все R^4 -, R^5 -, R^6 - и R^7 -группы представляют собой водород.

6. Композиция по любому из пп. 1-5, в которой указанный один или более аминных компонентов представляет собой смесь, включающую в себя триэтилтетраамины (ТЭТА), тетраэтилпентаамины (ТЕРА), пентаэтилгексаамины (ПЕНА), гексаэтилпентаамины (НЕНА), гептаэтилоктаамины (НЕОА) и/или октаэтиленонамины (ОЕНО).

7. Композиция по любому из пп. 1-6, в которой количественное содержание одного или более аминных компонентов, в составе композиции составляет в интервале 0,05-1% масс. в расчете на общую массу композиции.

8. Композиция по любому из пп. 1-7, в которой количественное содержание вспомогательного реагента в составе композиции составляет в интервале 0,05-2,5% масс. в расчете на общую массу композиции.

9. Способ сокращения выделений формальдегида и/или ацетальдегида из полиуретановой пены, с использованием композиции по любому из пп. 1-8 в составе реакционной смеси для получения указанной полиуретановой пены.

10. Способ по п. 9, в котором количественное содержание одного или более аминных компонентов в составе реакционной смеси составляет в интервале 0,05-0,5% масс. в расчете на общую массу реакционной смеси.

11. Способ по п. 9 или 10, в котором количественное содержание вспомогательного реагента в составе реакционной смеси составляет в интервале 0,05-2% масс. в расчете на общую массу реакционной смеси.

5 12. Способ по любому из пп. 10, 11, в котором указанная реакционная смесь дополнительно включает в себя, по меньшей мере, изоцианатный компонент, катализатор, выбранный из катализаторов вспенивания и/или катализаторов гелеобразования и необязательно антипирены, антиоксиданты, поверхностно-активные вещества, физические или химические вспенивающие реагенты, наполнители, пигменты или любые другие типичные добавки, используемые в составе полиуретановых
10 материалов.

13. Способ по любому из пп. 10-12, в котором указанный один или более аминные компоненты вводят в реакционную смесь в качестве части реакционноспособного по отношению к изоцианатам компонента, выбранного из группы, включающей в себя простой полиэфирполиол и сложный полиэфирполиол, который представляет собой
15 реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент, содержащий химически активные атомы водорода.

14. Способ получения композиции по любому из пп. 1-8, включающий в себя следующие стадии:

введение одного или более аминных компонентов,
20 введение вспомогательного реагента; а также
введение по меньшей мере одного реакционноспособного по отношению к изоцианатам компонента, выбранного из группы, состоящей из простого полиэфирполиола и сложного полиэфирполиола.

15. Способ по п. 14, в котором композиция содержит полимерную кислоту и другой
25 вспомогательный реагент, причем полимерную кислоту вводят к одному или более аминному компоненту перед введением другого вспомогательного реагента.

30

35

40

45