



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00539

(22) Data de depozit: 18.07.2013

(41) Data publicării cererii:
27.02.2015 BOPI nr. 2/2015

(71) Solicitant:
• ARAMIS INVEST S.R.L., STR.SPERANȚEI
NR.3-5, BAIA MARE, MM, RO

(72) Inventatori:
• IORGA ROBERT IULIAN,
STR. PLUGARILOR NR. 48, AP. 4,
BAIA MARE, MM, RO

(54) SPUMĂ POLIURETANICĂ VÂSCOELASTICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de spumă poliuretanică, utilizată în industria mobilei. Compoziția conform invenției cuprinde cel puțin un polieter polioli, respectiv, un catalizator pentru reacția de formare a spumei poliuretanică, un poliizocianat aromatic, un agent de expansiune chimic, un agent de stabilizare spumă, agent de reticulare, agent tensioactiv, precum și alte substanțe

chimice auxiliare uzuale, având până la 0,2 mg/kg conținut de amine aromatice, respectiv, 100 mg/kg conținut de ftalați, emisii reduse de compuși organici volatili și miros slab.

Revendicări: 11



SPUMĂ POLIURETANICĂ VÂSCOELASTICĂ

Invenția se referă la o spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă.

Există diverse spume poliuretanică vâscoelastice cunoscute sub denumirea de "spuma cu revenire lentă", "spuma cu memorie" sau "spumă cu grad de amortizare ridicat". Aceste spume se caracterizează printr-o revenire lentă și treptată la forma inițială după comprimare. Astfel de materiale sunt foarte studiate și utilizate în diverse domenii datorită proprietăților de absorbție a energiei.

Dacă cele mai multe dintre proprietățile fizice ale spumelor poliuretanică sunt asemănătoare cu cele din spume poliuretanică convenționale, reziliența spumelor vâscoelastice este mult mai mică, în general mai mică de 20%.

Domenii adecvate de utilizare a spumelor vâscoelastice care să folosească caracteristicile acestor spume (energie atenuantă, amortizare de sunet și vibrații, formă modelabilă) sunt: saltelele ortopedice cu un înalt grad de confort prin reducerea punctelor de presiune exercitate de spumă vâscoelastică în contact cu corpul uman, pernele ortopedice, tapițeria pentru creșterea gradului de confort, căștile de protecție ca și amortizor de șoc, garnituri, interioare și scaune auto pentru izolare fonică și protecție la impact.

Există descrise în literatura de specialitate diferite procedee de fabricare a spumelor poliuretanică vâscoelastice flexibile. Diferența dintre aceste procedee constă în modul de obținere a unei structuri celulare deschise, fină și uniformă, tipurile de materii prime și auxiliare utilizate (polioli, deschizatori de structura celulară și izocianati), respectiv caracterul de spumă vâscoelastică definit printr-un timp de revenire lentă după comprimare într-un interval de 5-20 secunde, (conform standardului IKEA IOS-MAT-0076). În cazul acestor tipuri de spume poliuretanică «timpul de revenire» reprezintă timpul necesar pentru revenirea unei piese din spumă vâscoelastica cu forma rectangulară (15 × 15 × 15 cm) la 90% din dimensiunea inițială, după comprimarea la 75% din grosimea inițială timp de un minut.

În prezent pentru obținerea unei spume poliuretanică vâscoelastice flexibile se folosește un procedeu care se bazează pe crearea unor defecte în spumă, rupturi în structura poliuretanului, adică "lanțuri suspendate". Aceste defecte în spumă se obțin prin utilizarea în rețete de spumare calculate a unui deficit de izocianat față de necesarul stoichiometric. Procedând în acest mod, producătorii de spumă asigură că,

după reacția dintre izocianat și polioli, unele grupe hidroxil din polioli folosiți rămân nereacționate în spuma astfel formată. Grupările hidroxil rămase nereacționate sunt "lanțuri suspendate", care creează efectul dorit "revenire lentă" caracteristici ale spumei poliuretanică vâscoelastice.

Un alt procedeu de obținere a spumei poliuretanică vâscoelastice flexibile are la baza utilizarea unui izocianat special de tip toluendiizocianat (TDI65) în care raportul dintre izomerii 2,4- și 2,6- toluendiizocianat este de 65:35.

Se mai cunoaște un procedeu de obținere a spumei poliuretanică vâscoelastice flexibile care constă în utilizarea unui silicon special de tip "defoamer" unui antispumant care conduce la rupturi în structura poliuretanului și astfel la obținerea unei structuri celulare deschise (Niax silicone L-626, Niax silicone L-627, Niax silicone L-629 produse de firma Momentive, Ortegol 500, Ortegol 76 produse de firma Evonik Industries AG).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este alegerea materiilor prime și auxiliare, precum și optimizarea raportului de amestecare a acestora în scopul de a obține, blocuri de spumă poliuretanică vâscoelatică flexibilă în condiții de reproductibilitate a procesului de obținere, calitatea materialului și nivelul emisiilor net superioare celor cunoscute.

Spuma poliuretanică viscoelastică flexibilă conform prezentei invenții are următoarea compoziție: unul, doi sau mai multi polieteri polioli, cel puțin un poliizocianat aromatic, aget de expandare chimic – apa, unul sau mai multi catalizatori aminici standard, catalizatori aminici reactivi, agenți de reticulare, unul sau mai multi agenți tensioactivi, antioxidanți, pigmenti, dioli, aditivi de înmuiere, alte substanțe chimice auxiliare utilizate de către cei calificați în domeniu de a face spuma poliuretanică flexibilă.

Conform prezentei invenții se obține o spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă sub formă de bloc continuu cu formă rectangulară, în condiții de reproductibilitate a procesului, calitatea materialului și nivelul emisiilor net superioare procedeelor cunoscute amintite mai sus.

Se da mai jos un exemplu de realizare a invenției.

Caracteristicile spumei poliuretanică vâscoelastică flexibile, conform invenției, se obțin datorită alegerii materiilor prime și a materialelor auxiliare folosite în procedeul de

preparare a acestei spume. Astfel:

Una din caracteristicile prezentei invenții constă în compoziția polieter poliului folosit în prepararea spumei poliuretane vâscoelastice. Acesta conține :

- a) un polieter poli cu funcționalitate 3, cu un indice de hidroxil cuprins în interval de 215 - 255 mg KOH / g și un conținut de PO (propilenoxid) în cadrul unui interval 75 - 100% cu masa moleculară medie cuprinsă între 650-750
- b) un polieter poli cu funcționalitate 3, reactiv, cu un indice de hidroxil cuprins într-un interval de 31 – 42 mg KOH / g și un conținut bogat în EO (etilenoxid) de 75% și PO (propilenoxid) 25% din greutate;
- c) un polieter poli cu funcționalitate 3, reactiv, cu un indice de hidroxil OH cuprins în intervalul 25-35 KOH /g, cu un conținut de EO cuprins în intervalul 10 - 18% și masa moleculară nominală cuprinsă între 5500-6500;
- d) un aditiv de reglare a timpului de revenire , cu un indice de hidroxil cuprins într-un interval de 350 - 500 mg KOH / g.

O altă caracteristică a prezentei invenții constă în alegerea tipurilor de catalizatori aminici folosiți și stabilirea amestecului optim dintre aceștia pentru obținerea unei spume vâscoelastice cu un nivel redus de emisii și miros respectiv structura celulară fină și deschisă. Acestia constau în:

- e) un catalizator alifatic care catalizează reacția de expandare (izocianat-apa), de tip bis(2-dimetil-aminoetil)eter
- f) un catalizator alifatic care catalizează reacția de gelificare (poliol-izocianat), reactiv de tip amino-alcool, cu un nivel scăzut de emisii.

Datorită atomului de hidrogen din gruparea hidroxil și a masei moleculare mari acești catalizatori rămân încorporați în matricea polimerului și nu se emit (ca urmare a temperaturii ridicate atinse în timpul procesului de sinteză și pe perioada de maturare a spumei vâscoelastice) conducând la atingerea unor nivele reduse de emisii și miros a spumelor poliuretane.

g) un catalizator alifatic care catalizează echilibrat atât reacția de expandare cât și de gelifiere cu un nivel scăzut de emisii. Datorită atomului de hidrogen din gruparea hidroxil și a masei moleculare mari, acești catalizatori rămân încorporați în matricea polimerului și nu se emit (ca urmare a temperaturii ridicate atinse în timpul procesului de sinteză și pe perioada de maturare a spumei vâscoelastice) conducând la atingerea unor nivele reduse de emisii și miros a spumelor poliuretanic.

O alta caracteristică a prezentei invenții constă în alegerea siliconului adecvat pentru stabilizarea amestecului de reacție și pentru nivel scăzut de emisii ("Very low VOC in chamber tests"). Siliconul ales este:

h) un silicon polisiloxan organo-modificat cunoscut în sinteza spumelor poliuretanic flexibile de înaltă reziliență, caracterizați astfel: un stabilizator siliconic cu un efect echilibrat între potentialul de stabilizare și deschidere a structurii celulare cu emisii reduse de siloxan.

În procesul de obținere a spumei conform invenției mai sunt folosite :

i) apa – agent de expandare chimic

j) aditiv de înmuiere – pentru scăderea durității

k) izocianatul adecvat utilizat în prezenta invenție este un amestec de 4,4 difenilmetan diizocianat cu izomeri și omologi de funcționalitate mai mare, cunoscut sub numele de "polimeric MDI"

O altă caracteristica a prezentei invenții constă în introducerea la presiune ridicată (90-100bar) în amestecul de reacție, mai precis în una din materiile prime utilizate a unui gaz inert cu rol în stabilizare și deschiderea structurii celulare a spumei vâscoelastice

Procedeul de obținere a spumei poliuretanic vâscoelastice flexibile conform invenției constă în utilizarea unui amestec de polioli care nu sunt miscibili prin amestecare conducând astfel la o separare parțială și obținerea unei structuri celulare deschise concomitent cu utilizarea unui izocianat special de tip polimeric MDI (cu o funcționalitate ridicată) care conferă stabilitate amestecului de reacție și a blocului de spumă în timpul procesului de sinteză.

Blocurile de spumă poliuretanică flexibilă vâscoelastică s-au produs pe o mașină

de spumare de înaltă presiune produsă de firma germana Hennecke modelul QFM.

Mașina de spumare a fost operată la următorii parametri:

Debit polioli: 121kg / min,

Debit total : 202 kg / min

Presiunea în camera de amestecare : 0.95 bar

Viteza agitatorului: 3800 rpm,

Debitul de gaz folosit : 7.0 NL/min

Materiile prime indicate în tabelul 1 au fost utilizate ca materii prime pentru producerea de blocuri de spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform invenției.

Tabelul 1

Nr. Crt	Materii prime și auxiliare folosite pentru producerea blocurilor de spuma poliuretanică vascoelastică flexibilă	
1	Poliol (a)	Polieter polioli trifuncțional, homopolimer propoxilat pe suport de glicerina, Voralux HT 767 produs de firma Dow Chemical
2	Poliol (b)	Polieter polioli trifuncțional reactiv, Desmophen 41WB01 produs de firma Bayer
3	Poliol (c)	Polieter polioli trifuncțional reactiv, Arcol 1374 produs de firma Bayer
4	Aditiv de reglare timp de revenire (d)	Aditiv 49WB81 produs de firma Bayer
5	Catalizator (e)	Catalizator de expandare, Niox A1, produs de firma Momentive
6	Catalizator (f)	Catalizator de gelifiere , Jeffcat DPA produs de firma Huntsman
7	Catalizator (g)	Catalizator de expandare și gelifiere, Jeffcat ZR-50 produs de firma Huntsman
8	Silicon (h)	Tegostab B 8783 LF 2, Evonik Industries AG
9	Aditiv de înmuiere (j)	Aditiv 3302 produs de firma Bayer
10	Izocianat (k)	Polimeric MDI, Desmodur 10WB94 produs de firma Bayer
11	Gaz folosit (l)	N ₂ , azot comprimat, Nr. CAS 7727-37-9, produs de firma SC

	BUSE GAS SRL
--	--------------

Compozițiile indicate în tabelul 2 (E-1,E-2 si E-3) au fost folosite pentru a produce blocuri de spumă vâscoelastică. În acest caz, materiile prime și auxiliare au fost dozate prin linii de dozare separate în capul de amestecare al instalației de spumare.

Tabelul 2

Nr. Crt	Materii prime si auxiliare	E-1	E-2	E-3
1	Poliol (a)	44	40	40
2	Poliol (b)	35	35	35
3	Poliol (c)	21	25	25
4	Aditiv de reglare timp de revenire (d)	7	7	7
5	Catalizator (e)	0.05	0.05	-
6	Catalizator (f)	0.579	0.579	0.579
7	Catalizator (g)	0.371	0.371	0.371
8	Silicon (h)	0.5	0.5	0.5
9	Apa dozata (i)	1.45	1.55	1.55
10	Aditiv de înmuiere (j)	1.0	1.0	1.0
11	Izocianat (k) / Index	54.04 / 84	53.6 /84	53.6 /84
12	Gaz folosit (l)	7.0	7.0	7.0

Cifrele din tabelul 2 sunt exprimate în părți per 100 părți de polioli

Blocurile de spumă obținute au o dimensiune de aproximativ 1500mm × 2000mm × 750mm (lățime x lungime x înălțime)

Pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice s-au prelevat mostre din blocul de spumă astfel încât să se poată studia distribuția proprietăților pe înălțimea blocului. Astfel am prelevat mostre din cele trei zone din înălțimea blocului: partea superioară, mediană și de la baza blocului.

Proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute sunt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. Crt	Proprietăți Fizico-mecanice	UM	Metoda	E-1	E-2	E-3
	Densitate	parte superioară	[kg/m ³] ISO 845	52.4	47.5	49.6
		parte mediană	[kg/m ³] ISO 845	53.3	46.8	50.7
		parte inferioară	[kg/m ³] ISO 845	56.2	48.6	50.9
		Densitate medie	[kg/m ³] ISO 845	53.96	47.63	50.4
	Duritate	parte superioară	[N] ISO 2439, Metoda B	73.07	58.37	69.14
		parte mediană	[N] ISO 2439, Metoda B	72.6	57.36	69.74
		parte inferioară	[N] ISO 2439, Metoda B	75.13	61.37	72.75
		Duritate medie	[N] ISO 2439, Metoda B	73.6	59.03	70.54
	Rezistența la tracțiune		[kPa] ISO 1798	98.3	86.9	101
	Alungirea la rupere		[%] ISO 1798	118	121	122
	Reziliența		[%] ISO 8307	10	10	11
	Comprimare 50%, 70°C timp de 22 ore		[%] ISO 1856	8.8	5.8	6
	Factorul suport (factor confort)		[-] ISO 2439	3.8	4.3	3.7
	Timpul de revenire		[s] IKEA/IOS-	14.5	11.3	17.4

			MAT-0076			
--	--	--	----------	--	--	--

Spumă poliuretanică vâscoelastică conform prezentei invenții are un conținut de amină aromatică mai mic de 5 mg/kg în conformitate cu standardul IKEA, IOS-MAT-0010 "Chemical Compounds and Substances"

Valoarea limită: maxim 5,0 mg / kg pentru fiecare amină aromatică derivată din izocianatul folosit în sinteza spumei vâscoelastice de tip TDI sau MDI.

Rezultatele privind conținutul de amine aromatice în urma analizei celor trei probe E-1, E-2 și E-3 sunt prezentate în Tabelul 4.

Pentru cele 5 tipuri de amine analizate: 2,4 - Toluen diamina (2,4 - TDA), 2,6 - Toluen diamina (2,6 - TDA), 4,4'- metilen dianilina (4,4' - MDA), 2,2' -metilen dianilina (2,2' - MDA) și 2,4'-metilen dianilina (2,4' - MDA) nu a fost detectată limita de detectare de 0,2 mg/kg la cele trei probe analizate E-1, E-2 și E-3.

Pentru arilamine: pragul setat de IOS-MAT-0010 este de maxim 5,0 mg/kg pentru fiecare substanță analizată, aparatul citește minim 0,2 mg/kg. Spuma în cauză a fost testată și nu s-a detectat prezența arilaminelor, ceea ce înseamnă că e sub 0,2 mg/kg.

Tabelul 4

Amine aromatice analizate	Probele analizate E-1 / E-2 / E-3	Unitatea de masura	Valorile limita	Metoda de testare	Laboratorul care a efectuat testele
2,4 - Toluen diamina (2,4 - TDA)	Nu a fost detectat. Limita de detectare: 0,2 mg / Kg	mg/Kg	maxim 5,0 mg / kg	Extracție cu acid acetic 0,1%, urmată de derivare cu anhidrida acidului pentafluoropropionic (PFPA) și LC sau analiza GC-MS, așa cum este descris în "Analytica Chimica Acta 510 (2004) 109-119"	Institutet for Kemisk Analys Norden AB Sweden
2,6 - Toluen diamina (2,6 - TDA)	Nu a fost detectat. Limita de detectare: 0,2 mg / Kg	mg/Kg	maxim 5,0 mg / kg		Institutet for Kemisk Analys Norden AB Sweden
4,4'- metilen dianilina (4,4' - MDA)	Nu a fost detectat. Limita de detectare: 0,2 mg / Kg	mg/Kg	maxim 5,0 mg / kg		Institutet for Kemisk Analys Norden AB Sweden
2,2' -metilen dianilina (2,2' - MDA)	Nu a fost detectat. Limita de detectare: 0,2 mg / Kg	mg/Kg	maxim 5,0 mg / kg		Institutet for Kemisk Analys Norden AB Sweden
2,4'-metilen dianilina (2,4' - MDA)	Nu a fost detectat. Limita de detectare: 0,2 mg / Kg	mg/Kg	maxim 5,0 mg / kg		Institutet for Kemisk Analys Norden AB Sweden

Spuma poliuretanică vascoelastica conform invenției are un conținut de compuși organici de staniu mai mic de 0.1 mg/kg pentru dibutilstaniu și tributilstaniu respectiv un conținut mai mic de 2,5 mg / kg pentru suma tuturor compușilor organostanici, analizați în conformitate cu standardul IKEA, IOS-MAT-0010 versiunea AA-10911-11 din data de

10-05-2013"Chemical Compounds and Substances" și în conformitate cu standardul **IKEA, IOS-MAT-0054** versiunea AA-92520-8 din data de 11-05-2012" Chemical compounds and substances – additional requirements for children's products and toys "

Rezultatele conținutului de compuși organostatici în urma analizei celor trei probe E-1,E-2 si E-3 sunt prezentate în Tabelul 5.

Valorea înregistrată pentru fiecare din compusul organostatic analizat prezentat în Tabelul 5 la probele E-1, E-2 si E-3 este mai mic de 0,005 mg/kg.

Tabelul 5

Proble analize	E-1	E-2	E-3	Valorile limita	Metoda de testare	Laboratorul care a efectuat testele
Unitatea de masura	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	DBT și TBT 0,1 mg / kg fiecare Suma tuturor compușilor organostatici 2,5 mg / kg	Determinarea compușilor organostatici după extracție cu solvent metanolic și derivare. Cuantificarea prin GC-MS Nota: Cuantificarea echivaleaza cu DIN EN ISO 17353.	
Total compuși organostatici analizați						
Monobutilstaniu (MBT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Dibutilstaniu (DBT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Tributilstaniu (TBT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Tetrabutilstaniu (TeBT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Monoocilistaniu (MOT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Diocilistaniu (DOT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Triciclohexilstaniu (TcyT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Trifenilstaniu (TPhT)	<0.005	<0.005	<0.005			TÜV Rheinland LGA Products GmbH

Spuma poliuretanică vâscoelastică conform prezentei invenții are un conținut de ftalați mai mic de 100mg/kg pentru pentru fiecare ftalat analizat respectiv un conținut mai mic de 100 mg / kg pentru suma totală a ftalaților analizați în conformitate cu standardul **IKEA, IOS-MAT-0010** versiunea AA-10911-11 din data de 10-05-2013"Chemical Compounds and Substances" și în conformitate cu standardul **IKEA, IOS-MAT-0054** versiunea AA-92520-8 din data de 11-05-2012" Chemical compounds and substances – additional requirements for children's products and toys "

Rezultatele conținutului de ftalați în urma analizei celor trei probe E-1, E-2, E-3 sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Probele analizate	E-1	E-2	E-3	Valorile limita	Metoda de testare	Laboratorul care a efectuat testele
Unitatea de masura	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	100 mg / kg pentru fiecare ftalat analizat; 100 mg / kg pentru suma totală a ftalatilor analizati;	Determinarea ftalatilor selectati dupa extractie cu solvent si derivare Cuantificarea prin GC-MS Nota: Cuantificarea echivaleaza cu DIN EN ISO 18856	
Total ftalați analizati						
Bis-(2-etilhexil) ftalat (DEHP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Dibutil ftalat (DBP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Benzil-butil ftalat, (BBP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Diisononil ftalat (DINP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Diisodecyl ftalat, (DIDP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Di-n-octil ftalat (DNOP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Diizobutil ftalat (DIBP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Ftalați di-C6-8-ramificati (DIHP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Dimetil-glicol ftalat (BMEP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Di-n-hexil ftalat (DNHP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Di-C7-11-ramificat, ftalat liniar (DHNUP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
Di-izopentil-ftalat (DIPP)	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products GmbH
n- Pentil-izopentilftalat	<10	<10	<10			TÜV Rheinland LGA Products

						GmbH
--	--	--	--	--	--	------

Exemplele de realizare a prezentei invenții ofera un procedeu de obținere a spumelor vâscoelastice având un nivel scăzut de compuși organici volatili "Low VOC" și miros slab respectiv fără miros "Weak odour - Odourless" în conformitate cu standardul IKEA, IOS-MAT-0010 versiunea AA-10911-11 din data de 10-05-2013 "Chemical Compounds and Substances" și în conformitate cu standardul IKEA, IOS-MAT-0054 versiunea AA-92520-8 din data de 11-05-2012 "Chemical compounds and substances – additional requirements for children's products and toys"

Rezultatele analizelor privind nivelul compușilor volatili efectuate pe cele trei probe E-1, E-2 și E3 sunt prezentate în continuare

1. Clasificare este bazată pe evaluarea substantelor individuale emise, respectiv suma acestora:

- Limita pentru fiecare substanță individuală CMR: <10 µg/m³, după 48 de ore
- Limita ca suma tuturor substanțelor CMR: <50 µg/m³, după 48 de ore
- Limita pentru fiecare substanță individuală T (toxică): <30 µg/m³, după 48 de ore
- Suma tuturor hidrocarburilor aromatice C6–C9: ≤100 µg/m³ după 48 de ore

2. Emisii totale de compuși organici volatili

- 2.1 TCOV (Total compuși organici volatili) <1,200 µg/m³, după 48 de ore
- 2.2 TCOV (Total compuși organici volatili) <600 µg/m³, după 28 de zile

Analiza Compuși organici volatili, metoda-TENAX

TÜV Rheinland LGA Products GmbH Germany, Cologne (Laboratorul care a efectuat testele)

Tabelul 7

incarcare:	incarcare	1,0	m ² /m ³
schimbul de aer		1	/h
Temperature		23	°C
umiditatea relativa		50	%
prelevarea de probe:			in conformitate cu ISO 16000-6/-9
Pornirea prelevari de probe in camera		48	H

Tabelul 8

DENUMIRE PROBA	INFORMATII	NUMAR CAS	003) Articolul 1
Experimentul 1	CMR 1A/B Clasificare conform GHS ¹⁾		µg/m ³
Hidrocarburi aromatice			
Toluen		108-88-3	1.9
Esteri si Eteri			
g-butirolactonă		96-48-0	1.2
bis (2-dimetilaminoetil) eter		3033-62-3	33
Acizi organici			
acid 2-etilhexanoic	R63	149-57-5	1.1
acid benzoic		65-85-0	7.6
Siloxani			
Hexametildiclotrisiloxan		541-05-9	18
octametildiclotetrasiloxan	R62	556-67-2	3.4
Decametildiclopentasiloxan		541-02-6	1.1
Glicoli, eteri de glicol, esterii glicoli			
1-butoxi-2-propanol		5131-66-8	1.3
Dipropilenglicol		25265-71-8/110-98-5	20
butil-dipropilenglicol			13
Tripropilenglicol		1638-16-0	32
Amine si amide			
trietilen diamina (DABCO)		280-57-9	17
Alte substante			
* alti compusi alifatici si aromatici (COV)			4.9
* total alti compusi necunoscuti (COV)			1.4
* Total siloxani necunoscuti (COV)			7.8
* siloxani necunoscuti (COVS)			11
Rezumat:			
Suma hidrocarburilor aromatice			1.9
Suma esterilor si eterilor			34
Suma acizilor organici			8.7
Suma siloxanilor			23
Suma glicolilor, glicol eterilor si glicol esterilor			66
Suma aminelor si amidelor			17
Suma altor substante			25
Suma tuturor substantelor măsurate			176
dupa cum urmeaza			
COVV (<C6)			<1
COV in conform. ISO 16000-6 (C6-C16)			165
COVS (>C16)			11

* cuantificare prin reactie de tolueen (tolueen echivalent), semi cantitativă

RT: timpul de retentie

Limita de cuantificare: 1 µg/m³

¹⁾ Clasificarea a fost realizata în conformitate cu Partea 3 din anexa VI (CE) nr 1272/2008 inclusiv. modificări, în vederea adaptării la progresul tehnic si stiintific (ATP)

Determinarea emisiilor din produsul analizat - IOS-MAT 0010-V11/0054

Rezultatele testelor de emisii (articolul 1)

Determinare s-a realizat la 48 de ore după despachetarea produsului analizat

Tabelul 9 - Compuși organici volatili (COV)¹

Substanțe CMR ³	Limite [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Incadrarea în limite a rezultatelor obținute	
Fiecare substanță în parte	$<10 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Suma totală substanțe CMR	$<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Substanțe toxice ²			
Fiecare substanță în parte	$<30 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Hidrocarburi Aromatice			
Suma tuturor hidrocarburilor aromatice C6-C9	$\leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Emisii totale de COV-uri C6-C16			
Cerința TCOV	$[<1200 \mu\text{g}/\text{m}^3 (48\text{h})]$	DA	
	$[<600 \mu\text{g}/\text{m}^3 (28 \text{ zile})]$	DA	

Tabelul 10 Clasificarea rezultatelor obținute *

Clasa de substanță	Prezență		Nivel				
	Da	Nu	urme	scăzut	moderat	mare	foarte mare
Total COV							
Clasificare			$<20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<200 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<900 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$\geq 1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Rezultat	X			$176 \mu\text{g}/\text{m}^3$			

* Clasificarea realizată de laboratorul Fraunhofer WKI Germany pe baza a 12 ani de experiență în analiza și interpretare rezultatelor testelor efectuate

Miros

Tabelul 11

Metoda folosită : Testul de miros în camera de testare		Rezultatul obținut	
Codificare miros	1	inodor, fara miros	
	2	miros slab	
	3	miros acceptabil	
	4	miros enervant	
	5	miros insuportabil	

¹ Testarea realizată în conformitate cu:

ISO 16000-6:2004 Aerul din interior Partea 6: Determinarea compușilor organici volatili în aerul din interiorul camerei de

testare prin eșantionare activă pe absorbant Tenax TA, desorbție termică și cromatografie în fază gazoasă folosind MS / FID ISO 16000-9:2006 aerului interior - Partea 9: Determinarea emisiei de compuși organici volatili din produse de construcție și amenajare Metoda camerei de testare a emisiilor

² Toxic în conformitate cu Directiva Consiliului Uniunii Europene 67/548 privind clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase,

³ Substanțe cancerigene din categoriile 1 și 2 așa cum sunt definite în directivele UE 83/467, 76/769, Anexa 1, punctul 29

Tabelul 12

DENUMIRE PROBA	Experimentul E2		
	INFORMATII	NUMAR CAS	003) Articolul 1
Experimentul 2	CMR 1A/B Clasificare conform GHS ¹⁾		µg/m ³
Hidrocarburi aromatice			
Toluen		108-88-3	2.2
Acizi organici			
acid benzoic		65-85-0	3.9
Siloxani			
Hexametildiclotrisiloxan		541-05-9	5.1
octametildiclotetrasiloxan		556-67-2	1.0
Glicoli, eteri de glicol, esteri glicoli			
Dipropilenglicol		25265-71-8/110-98-5	12
butil-dipropilenglicol			6.1
Tripropilenglicol		1638-16-0	20
Amine si amide			
trietilen diamina (DABCO)		280-57-9	7.3
Alte substante			
* alti compusi alifatici si aromatici (COV)			1.7
* Total siloxani necunoscuti (COV)			22
* siloxani necunoscuti (COVS)			7.0
Rezumat:			
Suma hidrocarburilor aromatice			2.2
Suma acizilor organici			3.9
Suma siloxanilor			6.1
Suma glicolilor, glicol eterilor si glicol esterilor			38
Suma aminelor si amidelor			7.3
Suma altor substante			31
Suma tuturor substantelor măsurate			89
dupa cum urmeaza			
COVV (<C6)			<1
COV in conform. ISO 16000-6 (C6-C16)			82
COVS (>C16)			7

* cuantificare prin reactie de tolueen (tolueen echivalent), semi cantitativă

RT: timpul de retentie

Limita de cuantificare: 1 µg/m³

¹⁾ Clasificarea a fost realizata în conformitate cu Partea 3 din anexa VI (CE) nr 1272/2008 inclusiv. modificări, în vederea adaptării la progresul tehnic si stiintific (ATP)

Determinarea emisiilor din produsul analizat - IOS-MAT 0010-V11/0054**Rezultatele testelor de emisii (articolul 1)**

Determinarea s-a realizat la 48 de ore după despachetarea produsului analizat

Tabelul 13 Compuși organici volatili (COV)¹

Substanțe CMR ³	Limite [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Incadrarea în limite a rezultatelor obținute	
Fiecare substanță în parte	$<10 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Suma totală substanțe CMR	$<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Substanțe toxice ²			
Fiecare substanță în parte	$<30 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Hidrocarburi Aromatice			
Suma tuturor hidrocarburilor aromatice C6-C9	$\leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Emisii totale de COV-uri C6-C16			
Cerinta TCOV	[$<1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (48h)]	DA	
	[$<600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (28 zile)]	DA	

Tabelul 14 Clasificarea rezultatelor obținute *

Clasa de substanță	Prezenta		Nivel				
	Da	Nu	Urme	scazut	moderat	mare	foarte mare
Total COV							
Clasificare			$<20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<200 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<900 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$\geq 1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Rezultat	X			$89 \mu\text{g}/\text{m}^3$			

* Clasificarea realizată de laboratorul Fraunhofer WKI Germany pe baza a 12 ani de experiență în analiză și interpretare rezultatelor testelor efectuate

Tabelul 15 Miroso

Metoda folosită : Testul de miros în camera de testare		Rezultatul obținut	1-2
Codificare miros	1	inodor, fara miros	
	2	miros slab	
	3	miros acceptabil	
	4	miros enervant	
	5	miros insuportabil	

¹ Testarea realizată în conformitate cu:

ISO 16000-6:2004 Aerul din interior Partea 6: Determinarea compușilor organici volatili în aerul din interiorul camerei de testare prin eșantionare activă pe absorbant Tenax TA, desorbție termică și cromatografie în fază gazoasă folosind MS / FID

ISO 16000-9:2006 aerului interior - Partea 9: Determinarea emisiei de compuși organici volatili din produse de construcție și amenajare Metoda camerei de testare a emisiilor

² Toxic în conformitate cu Directiva Consiliului Uniunii Europene 67/548 privind clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase,

³ Substanțe cancerigene din categoriile 1 și 2 așa cum sunt definite în directivele UE 83/467, 76/769, Anexa 1, punctul 29

Tabelul 16

DENUMIRE PROBA	Experimentul E3		
	INFORMATII	NUMAR CAS	003) Articolul 1
Experimentul 3	CMR 1A/B Clasificare conform GHS¹⁾		$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Hidrocarburi aromatice			
Toluen		108-88-3	2.6
Hidrocarburi alifatic			
Hexan	R62	110-54-3	1.2
Aldehyde si cetone			
n-decanal		112-31-2	1.0
Acizi organici			
acid benzoic		65-85-0	3.2
Siloxani			
Hexametildiclotrisiloxan		541-05-9	13
octametildiclotetrasiloxan		556-67-2	2.6
Glicoli, eteri de glicol, esteri glicoli			
Dipropilenglicol		25265-71-8/110-98-5	10
butil-dipropilenglicol			5.3
Tripipilenglicol		1638-16-0	15
Amine si amide			
trietilen diamina (DABCO)		280-57-9	6.4
Alte substante			
* alti compusi alifatici si aromatici (COV)			2.7
* Total siloxani necunoscuti (COV)			5.5
* siloxani necunoscuti (COVS)			23
Rezumat:			
Suma hidrocarburilor aromatice			2.6
Suma hidrocarburilor alifatic			1.2
Suma aldehydelor si cetonele			1.0
Suma acizilor organici			3.2
Suma siloxanilor			16
Suma glicolilor, glicol eterilor si glicol esterilor			30
Suma aminelor si amidelor			6.4
Suma altor substante			31
Suma tuturor substantelor măsurate			92
dupa cum urmeaza			
COVV (<C6)			<1
COV in conform. ISO 16000-6 (C6-C16)			69
COVS (>C16)			23

* **cuantificare prin reactie de tolue** (tolue echivalent), **semi cantitativă**

RT: timpul de retentie

Limita de cuantificare: 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

¹⁾ Clasificarea a fost realizata în conformitate cu Partea 3 din anexa VI (CE) nr 1272/2008 inclusiv. modificări, în vederea adaptării la progresul tehnic si stiintific (ATP)

Determinarea emisiilor din produsul analizat - IOS-MAT 0010-V11/0054

Rezultatele testelor de emisii (articolul 1)

Determinarea s-a realizat la 48 de ore după despachetarea produsului analizat

Tabelul 17 Compusi organici volatili (COV)¹

Substanțe CMR ³	Limite [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Incadrarea în limite a rezultatelor obținute	
Fiecare substanță în parte	$<10 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Suma totală substanțe CMR	$<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Substanțe toxice ²			
Fiecare substanță în parte	$<30 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Hidrocarburi Aromatice			
Suma tuturor hidrocarburilor aromatice C6-C9	$\leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DA	
Emisii totale de COV-uri C6-C16			
Cerința TCOV	[$<1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (48h)]	DA	
	[$<600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (28 zile)]	DA	

Tabelul 18 Clasificarea rezultatelor obținute *

Clasa de substanță	Prezenta		Nivel				
	Da	Nu	urme	scazut	moderat	mare	foarte mare
Total COV							
Clasificare			$<20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<200 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<900 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$<1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$\geq 1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Rezultat	X			$92 \mu\text{g}/\text{m}^3$			

* Clasificarea realizată de laboratorul Fraunhofer WKI Germany pe baza a 12 ani de experiență în analiză și interpretare rezultatelor testelor efectuate

Tabelul 19 Miros

Metoda folosită : Testul de miros în camera de testare		Rezultatul obținut	1-2
Codificare miros	1	inodor, fără miros	
	2	miros slab	
	3	miros acceptabil	
	4	miros enervant	
	5	miros insuportabil	

¹ Testarea realizată în conformitate cu:

ISO 16000-6:2004 Aerul din interior Partea 6: Determinarea compușilor organici volatili în aerul din interiorul camerei de testare prin eșantionare activă pe absorbant Tenax TA, desorbție termică și cromatografie în fază gazoasă folosind MS / FID

ISO 16000-9:2006 aerului interior - Partea 9: Determinarea emisiei de compuși organici volatili din produse de construcție și amenajare

Metoda camerei de testare a emisiilor

² Toxic în conformitate cu Directiva Consiliului Uniunii Europene 67/548 privind clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase,

³ Substanțe cancerigene din categoriile 1 și 2 așa cum sunt definite în directivele UE 83/467, 76/769, Anexa 1, punctul 29

Spuma poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform prezentei invenții se încadrează în standardul IKEA, **IOS-MAT-0010** versiunea AA-10911-11 din data de 10-05-2013 "Chemical Compounds and Substances" și în conformitate cu standardul **IKEA, IOS-MAT-0054** versiunea AA-92520-8 din data de 11-05-2012 "Chemical compounds and substances – additional requirements for children's products and toys" în urma rezultatului testelor realizate cu privire la:

1. Conținut de amină aromatică mai mic de 5 mg/kg
2. Conținut de compuși organici de staniu mai mic de 0.1 mg/kg pentru dibutilstaniu și tributilstaniu respectiv un conținut mai mic de 2,5 mg / kg pentru suma tuturor compuşilor organostanici, analizați
3. Conținut de ftalați mai mic de 100mg/kg pentru fiecare ftalat analizat respectiv un conținut mai mic de 100 mg / kg pentru suma totală a ftalaților analizați
4. Conținutul de compuși organici volatili:
 - **Substanțe CMR**
 - Fiecare substanță în parte <10 µg/m³
 - Suma totală substanțe CMR <50µg/m³
 - **Substanțe toxice**
 - Fiecare substanță în parte <30 µg/m³
 - **Hidrocarburi Aromatice**
 - Suma tuturor hidrocarburilor aromatice C6–C9 ≤100 µg/m³
 - **Emisii totale de compuși organici volatili** <1,200 µg/m³, după 48 ore
 - **Emisii totale de compuși organici volatili** <600 µg/m³, după 28 de zile
5. Miros slab, respectiv fără miros

Suplimentar spuma poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform prezentei invenții se încadrează în urma rezultatelor obținute în categoria de emisii scăzute și miros slab respectiv fără miros "**Low VOC emission and Weak odour- Odourless**"

REVENDICĂRI

1. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă, **caracterizată prin aceea că** aceasta conține: cel puțin un polieter polioli, cel puțin un catalizator pentru reacția de formare a spumei poliuretănice, cel puțin un poliizocianat aromatic, un agent de expandare chimic, cel puțin un silicon pentru stabilizarea spumei, cel puțin un deschizător celular care este un gaz inert, unul sau mai mulți agenți de reticulare, unul sau mai mulți agenți tensioactivi, antioxidanți, pigmenți, dioli, aditivi de înmuiere, alte substanțe chimice auxiliare utilizate cunoscute pentru a face spuma poliuretanică flexibilă.

2. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** polioli polieterul este un amestec constituit din:

a) un polieter polioli cu funcționalitate 3, cu un indice de hidroxil cuprins în interval de 215 - 255 mg KOH / g și un conținut de PO (propilenoxid) în cadrul unui interval 75 - 100% cu masa moleculară medie cuprinsă între 650-750,

b) un polieter polioli cu funcționalitate 3, reactiv, cu un indice de hidroxil cuprins într-un interval de 31 – 42 mg KOH / g și un conținut bogat în EO (etilenoxid) de 75% și PO (propilenoxid) 25% din greutate,

c) un polieter polioli cu funcționalitate 3, reactiv, cu un indice de hidroxil OH cuprins în intervalul 25-35 KOH /g, cu un conținut de EO cuprins în intervalul 10 - 18% și masa moleculară nominală cuprinsă între 5500-6500,

d) un aditiv de reglare a timpului de revenire , cu un indice de hidroxil cuprins într-un interval de 350 - 500 mg KOH / g.

3. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** catalizatorul este un amestec de catalizatori alifatici care conține:

e) un catalizator alifatic care catalizează reacția de expandare (izocianat-apa), de tip bis(2-dimetil-aminoetil)eter,

f) un catalizator alifatic care catalizează reacția de gelifiere (poliol-izocianat), reactiv de tip amino-alcool, cu un nivel scăzut de emisii.

g) un catalizator alifatic care catalizează echilibrat atât reacția de expandare cât și de gelifiere cu un nivel scăzut de emisii.

4. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** stabilizatorul spumei este un silicon (h) polisiloxan organo-modificat.

5. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** agentul de expandare chimic (i) este apă.

6. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** izocianatul (k) este un amestec de 4,4 defenilmetan diizocianat cu izomeri și omologi de funcționare mai mare, "polymeric MDI".

7. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** stabilizatorul și deschizătorul celular este un gaz inert (CAS 7727-37-9) introdus la o presiune ridicată de 90 – 100 bar.

8. O compoziție de polioli pentru obținerea spumei poliuretănice vâscoelastice flexibile conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aceasta conține un poliol (a) homopolimer propoxilat pe suport de glicerina de la 40 la 44 %, un poliol (b) polieter poliol trifuncțional reactiv 35 % și un poliol (c) polieter poliol trifuncțional reactiv de la 21 la 25 %, care nu sunt mișcibili între ei și care prin amestecare conduc astfel la o separare parțială și obținerea unei structuri celulare deschise.

9. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aceasta conține o compoziție conform revendicării 8, un aditiv (d) de reglare timp de revenire 7%, un catalizator (e) de expandare 0,05%, un catalizator (f) de gelifiere 0,579 %, un catalizator (g) de expandare și gelifiere 0,371%, un silicon (h) polisiloxan organo-modificat 0,5%, apă (i) de la 1,45 la 1,55%, un aditiv de înmuiere (j) 1.0%, un izocianat de la 53.6 la 54.04% și un gaz inert (l), cum este azot 7.0%.

10. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă **conform revendicării 1,**

caracterizată prin aceea că aceasta are un conținut de amină aromatică mai mic de 0,2 mg/kg (sau 5mg/kg), un conținut de compuși organici de staniu, dibutilstaniu și tributil staniu mai mic de 0,1 mg/kg și respectiv un conținut total al compușilor oraganostatici analizați mai mic de 2,5 mg/kg, un conținut de ftalați mai mic de 100mg/kg pentru pentru fiecare ftalat analizat și respectiv un conținut mai mic de 100 mg / kg pentru suma totală a ftalaților analizați, un conținut scăzut de compuși organici volatili, avand emisii totale de compuși organici volatili mai mici de 1,200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, după 48 ore si mai mici de 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, după 28 de zile.

11. O spumă poliuretanică vâscoelastică flexibilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aceasta are emisii scăzute și miros slab, respectiv fără miros, încadrându-se în categoria "Low VOC emission and Weak odour- Odourles.