

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 328**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2017 PCT/EP2017/072870**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2018 WO18050628**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2017 E 17768422 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.06.2021 EP 3512896**

54 Título: **Procedimiento para reducir las emisiones de aldehídos de las espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

13.09.2016 EP 16188519

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
22.12.2021

73 Titular/es:

**COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH &
CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

LINDNER, STEFAN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 887 328 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para reducir las emisiones de aldehídos de las espumas de poliuretano

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar poliuretanos con una menor emisión de aldehídos usando altas cantidades de antioxidantes fenólicos. Además, la presente invención se refiere a los poliuretanos obtenibles a partir de este proceso, así como al uso de dichos poliuretanos, por ejemplo, en el interior de los automóviles.
- 10 Los poliuretanos se caracterizan por una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo en la industria del mueble como acolchado para asientos o como aglutinantes para tableros de aglomerado, como material aislante en la industria de la construcción, como material aislante, por ejemplo de tuberías, depósitos de agua caliente o frigoríficos, y como piezas decorativas, por ejemplo en la construcción de vehículos. En especial, los poliuretanos se usan con frecuencia en la construcción de automóviles, por ejemplo, en las molduras exteriores
- 15 de los automóviles, tales como alerones, elementos de techo, elementos de muelle, así como en los revestimientos interiores de automóviles, tales como revestimientos del techo, espumas de respaldo de alfombras, revestimientos de puertas, volantes, pomos de palancas de cambio y tapicería de asientos.
- 20 Se sabe que los materiales pueden dar lugar a emisiones. Los espacios cerrados, como por ejemplo en el interior de edificios o de vehículos, como los automóviles, se ven especialmente afectadas. Un ejemplo de estas emisiones de este tipo es la emisión de aldehídos, en particular de formaldehído y de acetaldehído. Estas emisiones se verifican, por ejemplo, en mediciones según la VDA 275 (procedimiento de la botella, 3h, 60 °C) o también según la VDA 276 (prueba de la cámara de emisiones, 65 °C).
- 25 El documento US 6.348.514 B1 divulga una composición reactiva frente a isocianato que comprende el antioxidante 3-(4-hidroxi-3,5-di-tert-butil-fenil)propionato y espumas de poliuretano flexibles preparadas con dicha composición reactiva frente a isocianato. El 3-(4-hidroxi-3,5-di-tert-butil-fenil)propionato se usa para aumentar la estabilidad a los procesos térmicos y/u oxidativos. En el documento US 6.348.514B1 no se divulga una reducción de las emisiones de aldehídos en los poliuretanos mediante los antioxidantes fenólicos según la
- 30 reivindicación 1.
- En los documentos EP 0 705 872 A2 y EP 0 312 927 A2 se usa tocoferol como antioxidante, entre otras cosas, en mezclas para estabilizar los poliuretanos frente al amarilleo. En ninguno de los dos documentos EP 0 705 872 A2 y EP 0 3 12 927 A2 se ha desvelado una reducción de las emisiones de aldehídos en los poliuretanos
- 35 mediante los antioxidantes fenólicos según la reivindicación 1.
- El objetivo de la presente invención es proporcionar poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, que tengan solo una baja emisión de aldehídos, en particular solo una baja emisión de formaldehído y acetaldehído. Los niveles de emisión no deben superar los 160 µg/m³ (VDA 276). Además, debe evitarse, en la medida de
- 40 lo posible, la emisión de otras sustancias nocivas para la salud o el medio ambiente, en particular las sustancias que pueden detectarse en la prueba de emisiones según la norma VDA 278.
- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que el objetivo técnico anterior se consigue mediante un procedimiento de fabricación en el que se añaden altas cantidades de antioxidantes fenólicos.
- 45 Así, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de espumas de poliuretano haciendo reaccionar el componente A que comprende
- 50 Compuestos A1 que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y que tienen un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g,
Compuestos A2 que contengan dado el caso átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y con un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 280 a < 4000 mg KOH/g,
A3 Agua y/o agente expansor físico,
A4 Adyuvantes y aditivos, si los hay, tales como
- 55 (a) catalizadores,
b) aditivos tensioactivos,
c) pigmentos o retardantes de llama,
- 60 A5 uno o más antioxidantes fenólicos distintos de 2,4-dimetil-6-octil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butil-fenol, 2,2'-metilenbis-(4-metil-6-t-butil-fenol) y 2,2'-metilenbis-(4-etil-6-t-butil-fenol), en donde el antioxidante fenólico se selecciona del grupo que comprende octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato), etilen-(bisoxietilen)bis-(3,(5-t-butil-hidroxi-4-tolil)-propionato y 4,4-butilidenbis-(6-t-butil-3-metilfenol), con
- 65 B di- o poliisocianatos,

en donde el componente A5 se usa en cantidades de $\geq 0,07$ partes en peso, preferentemente $\geq 0,08$ partes en peso, en particular preferentemente $\geq 0,1$ partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A1, y en donde el componente A puede contener, además del antioxidante A5, hasta 0,01 partes en peso ($\leq 0,01$ partes en peso), con respecto a 100 partes en peso del componente A1, de antioxidantes que tienen grupos amino.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento como el descrito anteriormente, en el que

- i) el componente A no contiene, además del antioxidante A5, antioxidantes que contengan grupos amino; o
- ii) el componente A no contiene antioxidantes distintos del antioxidante A5.

Igualmente, son objetivo de la presente invención las espumas de poliuretano obtenibles por los procedimientos descritos.

El uso principal de los antioxidantes para estabilizar el polioli usado en la producción de poliuretano y para evitar la decoloración del núcleo de la espuma de poliuretano producida es bien conocido. Así, el documento US 4.070.304 B describe el uso de una combinación de antioxidantes fenólicos y amínicos para este último fin (columna 3, líneas 47 a 50). El documento US 4.070.304 B no sugiere en absoluto el uso de altos niveles de antioxidantes fenólicos para reducir la emisión de aldehídos.

El uso de antioxidantes amínicos conduce a valores elevados en la prueba de emisión según la VDA 278. La emisión de aminas debe evitarse o, al menos, mantenerse lo más baja posible por razones medioambientales e higiénicas. Sin embargo, puesto que el documento US 4.070.304 B insiste precisamente en el uso de antioxidantes amínicos, enseña lo contrario al objetivo de la presente invención.

Formas de realización preferentes y descripción de los componentes

Más particularmente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para preparar espumas de poliuretano haciendo reaccionar los componentes

A que contiene

A1 de 75 a 99,5 partes en peso, preferentemente de 89 a 97,7 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y que tienen un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g,

A2 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 2 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que contengan átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y que tienen un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 280 a < 4000 mg KOH/g,

A3 de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 2 a 5 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de agua y/o agentes expansores físicos,

A4 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de adyuvantes y aditivos como

- (a) catalizadores,
- b) aditivos tensioactivos,
- c) pigmentos o retardantes de llama,

A5 $\geq 0,07$ partes en peso, preferentemente $\geq 0,08$ partes en peso, en particular preferentemente $\geq 0,1$ partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1 de uno o más antioxidantes fenólicos, excluyendo 2,4-dimetil-6-octil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butil-fenol, 2,2'-metilenbis-(4-metil-6-t-butil-fenol) y 2,2'-metilenbis-(4-etil-6-t-butil-fenol), en donde el antioxidante fenólico se selecciona del grupo que comprende octadecil-3-(3,5-di-t-butil)-hidroxifenilpropionato), etilen-(bisoxietil)bis-(3,(5-t-butil-hidroxi-4-tolil)-propionato y 4,4'-butilidenbis-(6-t-butil-3-metilfenol), con

B di- o poliisocianatos, en donde el componente A puede contener, además del antioxidante A5, hasta 0,01 partes en peso ($\leq 0,01$ partes en peso), con respecto a 100 partes en peso del componente A1, de antioxidantes que tienen grupos amino, y en donde la preparación se realiza con un índice de 50 a 250, preferentemente de 70 a 130, en particular preferentemente de 75 a 115, y

en donde todas las partes en peso de los componentes A1 a A4 en la presente solicitud están normalizados de tal manera que la suma de las partes en peso de los componentes A1+A2+A3+A4 en la composición es 100.

5 También es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento como el descrito anteriormente, en el que

- i) el componente A no contiene, además del antioxidante A5, antioxidantes que contengan grupos amino; o
- 10 ii) el componente A no contiene antioxidantes distintos del antioxidante A5.

Otro objetivo de la invención es el uso de antioxidantes fenólicos, excluyendo 2,4-dimetil-6-octil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butil-fenol, 2,2'-metilenbis-(4-metil-6-t-butil-fenol) y 2,2'-metilenbis-(4-etil-6-t-butil-fenol), en los procesos de preparación de poliuretanos, preferentemente espumas de poliuretano para disminuir la emisión de aldehídos de los poliuretanos resultantes, o espumas de poliuretano, respectivamente, caracterizados porque los antioxidantes fenólicos se usan en cantidades de $\geq 0,07$ partes en peso, preferentemente de $\geq 0,08$ partes en peso, en particular preferentemente de $\geq 0,1$ partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de un componente usado en el proceso de producción, que se trata de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos con un índice OH según DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g, y, además de los antioxidantes fenólicos, pueden estar presentes hasta 0,01 partes en peso ($\leq 0,01$ partes en peso) de antioxidantes que contengan grupos amino, también con respecto a 100 partes en peso del componente, que son compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y con un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g, en donde el antioxidante fenólico se selecciona del grupo que comprende octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato), etilen-(bisoxietilen)bis-(3-(5-t-butil-hidroxi-4-tolil)-propionato y 4.4'-butilidenbis-(6-t-butil-3-metilfenol).

También es un objetivo de la presente invención el uso tal como se ha descrito anteriormente, en el que

- 30 i) no hay antioxidantes que contengan grupos amino además de los antioxidantes fenólicos; o
- ii) no hay otros antioxidantes distintos de los fenólicos.

La preparación de espumas a base de isocianatos es conocida de por sí y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 1 694 142, DE-A 1 694 215 y DE-A 1 720 768 y en el Kunststoff-Handbuch Band VII, Polyurethane, publicado por Vieweg y Höchtlein, Carl Hanser Verlag Munich 1966 así como en la nueva edición de este libro, editado por G. Oertel, Carl Hanser Verlag Munich, Viena 1993.

Se trata principalmente de espumas que contienen grupos uretano y/o uretdiona y/o urea y/o carbodiimida. El uso según la invención se realiza preferentemente en la producción de espumas de poliuretano y poliisocianurato.

Las piezas moldeadas tienen preferentemente una densidad de entre 15 y 120 kg/m³, en especial preferentemente de entre 30 y 90 kg/m³.

45 Para preparar las espumas a base de isocianato se pueden usar los componentes descritos con más detalle a continuación.

Componente A1

50 Los componentes de partida según el componente A1 son compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos con un índice OH según DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g. Por ello se entiende, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tio o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo, en particular compuestos que contienen de 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente los que tienen un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 20 a ≤ 150 mg KOH/g, preferentemente de ≥ 20 a ≤ 50 mg KOH/g, de manera muy especialmente preferente de ≥ 25 a ≤ 40 mg KOH/g, por ejemplo, poliéteres y poliésteres así como policarbonatos y poliésteramidas que contienen al menos 2, por regla general de 2 a 8, pero preferentemente de 2 a 6, grupos hidroxilo, tal como los que se usan para la producción de poliuretanos homogéneos y poliuretanos formadores de celdas, y como se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 8 - 15. Se prefieren los poliéteres que tienen al menos dos grupos hidroxilos según la invención.

Los polioles poliméricos, los polioles PHD y los polioles PIPA en el componente A1 también se pueden usar como compuestos que presentan grupos hidroxilo. Los polioles poliméricos son polioles que contienen porciones de polímeros sólidos producidos por polimerización de radicales libres de monómeros adecuados, tales como estireno o acrilonitrilo, en un poliol base. Los polioles PHD (dispersión de poliurea) se preparan, por ejemplo, mediante la polimerización *in situ* de un isocianato o de una mezcla de isocianatos con una diamina

y/o una hidracina en un poliol, preferentemente un poliol de poliéter. Preferentemente, la dispersión PHD se prepara haciendo reaccionar una mezcla de isocianato del 75 al 85 % en peso de diisocianato de 2,4-toluileno (2,4-TDI) y del 15 al 25 % en peso de diisocianato de 2,6-toluileno (2,6-TDI) con una diamina y/o hidracina en poliol de poliéter, preferentemente un poliol de poliéter % de diisocianato de 2,6-toluileno (2,6-TDI) con una diamina y/o hidrazina en un poliéter poliol, preferentemente un poliol de poliéter preparado mediante alcoxilación de un iniciador trifuncional (como por ejemplo glicerol y/o trimetilolpropano). Los procesos para la preparación de dispersiones de PHD se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.089.835 y US 4.260.530. Los polioles PIPA son polioles de poliéter modificados por poliadición de polisocianato con alcanolaminas, en donde el poliol de poliéter tiene una funcionalidad de 2,5 a 4 y un índice de hidroxilo de ≥ 3 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g (peso molecular de 500 a 18000). Los polioles PIPA se describen en detalle en los documentos GB 2 072 204 A, ES 31 03 757 A1 y US 4 374 209 A.

Para la producción de espumas de poliuretano mediante el proceso de espuma en frío, se usan preferentemente poliéteres que contengan al menos dos grupos hidroxilo y que tengan un índice de OH según la norma DIN 53240 de > 20 a < 50 mg de KOH/g, estando los grupos OH formados por > 80 mol % de grupos OH primarios (determinación mediante $^1\text{H-NMR}$ (por ejemplo, Bruker DPX 400, deuteriocloroformo)). De manera especialmente preferente, el índice de OH es > 25 a < 40 mg de KOH/g, de manera muy preferente > 25 a < 35 mg de KOH/g.

Componente A2

Dado el caso, como componente A2 se usan compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y un índice de OH según la norma DIN 53240 de ≥ 280 a < 4000 mg de KOH/g, preferentemente ≥ 400 a ≤ 3000 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente ≥ 1000 a ≤ 2000 mg de KOH/g. Se trata de compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como extensores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos tienen generalmente de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4, átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Por ejemplo, se puede usar etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol y/o glicerol como componente A2. Otros ejemplos de compuestos según el componente A2 se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 16 - 17.

Componente A3

Agua y/o agentes expansores físicos se usan como componente A3. Por ejemplo, el dióxido de carbono y/o las sustancias orgánicas volátiles se usan como agentes expansores físicos.

Componente A4

Como componente A4, se usan adyuvantes y aditivos, en su caso, tales como

- (a) catalizadores (activadores),
- b) aditivos tensioactivos (surfactantes) tales como emulsionantes y estabilizadores de espuma, en particular los de baja emisión como los productos de la serie Tegostab® LF2,
- c) aditivos como retardadores de reacción (por ejemplo sustancias de reacción ácida tal como, como ácido clorhídrico o haluros de ácidos orgánicos), reguladores celulares (como por ejemplo parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos), pigmentos, colorantes, retardadores de la llama (como el TCPP), estabilizadores contra el envejecimiento y la influencia de los meteoros, plastificantes, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas, cargas (como por ejemplo sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de humo o creta) y agentes separadores.

Estos adyuvantes y aditivos, que dado el caso pueden usarse, se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0 000 389 páginas 18 - 21. Otros ejemplos de adyuvantes y aditivos que pueden usarse de acuerdo con la invención, así como detalles del uso y del modo de acción de estos auxiliares y aditivos, se dan en el Kunststoff-Handbuch, Volume VII, editado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 3ª edición, 1993, por ejemplo en las páginas 104-127.

Los catalizadores pueden incluir, por ejemplo, aminas terciarias alifáticas (por ejemplo, trietilamina, tetrametilbutanodiamina), aminas terciarias cicloalifáticas (por ejemplo, 1,4-diaza(2,2,2)biciclooctano), aminoéteres alifáticos (por ejemplo, dimetilaminoéter y N,N,N-trimetil-N-hidroxi-etil-bisaminoetiléter), aminoéteres cicloalifáticos (por ejemplo N-etilmorfolina), amidinas alifáticas, amidinas cicloalifáticas, urea, derivados de la urea (como las aminoalquileas, véase por ejemplo EP-A 0 176 013 en particular (3-dimetilaminopropilamina) urea), y catalizadores de estaño (como, por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño).

Los catalizadores preferidos incluyen

α) la urea, los derivados de la urea y/o

β) aminas y aminoéteres, cada uno de los cuales contiene un grupo funcional que reacciona químicamente con el isocianato. Preferentemente, el grupo funcional es un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o un grupo amino secundario. Estos catalizadores especialmente preferidos tienen la ventaja de que presentan un comportamiento de migración y emisión muy reducido.

Ejemplos de catalizadores particularmente preferidos incluyen: (3-dimetilaminopropilamina)-urea, 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N,N-trimetil-N-hidroxietil-bisaminoetiléter y 3-dimetilaminopropilamina.

Preferentemente, no se usan catalizadores de estaño.

Componente A5

Según la invención, el componente A5 comprende un antioxidante fenólico, en donde el antioxidante fenólico se selecciona del grupo que comprende octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato), etilen-(bisoxietilen)bis-(3,(5-t-butil-hidroxi-4-tolil)-propionato, y 4,4'-butilidenbis-(6-t-butil-3-metilfenol).

Los antioxidantes fenólicos incluyen, por ejemplo, tetrakis[metilen(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano, N,N'-1,6-hexametilen-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, alquil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato) en donde el alquilo comprende un radical de carbono que tiene ≥ 1 átomo de C, preferentemente ≥ 6 átomos de C, más preferentemente ≥ 8 átomos de C, más preferentemente ≥ 9 átomos de C (como por ejemplo octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato)), etilen-(bisoxietilen)bis-(3,(5-t-butil-hidroxi-4-tolil)-propionato 4,4'-butilidenbis-(6-t-butil-3-metilfenol) y/o tocoferoles como, por ejemplo, α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol y sus mezclas (vitamina E).

Los compuestos preferidos usados como componente A5 tienen un peso molecular de ≥ 380 g/mol, más preferentemente de ≥ 400 g/mol, más preferentemente de ≥ 500 g/mol. Los componentes preferidos A5 son compuestos que tienen ≥ 25 átomos de C, más preferentemente ≥ 26 átomos de C, más preferentemente ≥ 30 átomos de C.

La cantidad de componente A5 según la invención usada, con respecto a 100 partes en peso del componente A1, es $\geq 0,07$ partes en peso, preferentemente $\geq 0,08$ partes en peso, más preferentemente $\geq 0,1$ partes en peso. La cantidad máxima de uso del componente A5 es preferentemente $\leq 0,4$ más preferentemente $\leq 0,3$ y más preferentemente 0,25 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A1.

En una forma de realización particular, el componente A contiene, además del antioxidante A5, $> 0,05$ a $\leq 4,0$, preferentemente $> 0,1$ a $\leq 1,0$, más preferentemente $> 0,2$ a $\leq 0,4$ partes en peso de fosfito de tris-dipropilenglicol, con respecto a 100 partes en peso del componente A1.

Componente B

Como componente B se usan poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, como los descritos por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebig Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo los de la fórmula (V)



en la que

$n = 2 - 4$, preferentemente 2-3, y

Q significa un radical hidrocarburo alifático que tiene 2 - 18, preferentemente 6 - 10 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático que tiene 4 - 15, preferentemente 6 - 13 átomos de C o un radical hidrocarburo aralifático que tiene 8 - 15, preferentemente 8 - 13 átomos de C.

Por ejemplo, los poliisocianatos en cuestión son los descritos en el documento EP-A 0 007 502, páginas 7 - 8. En especial se usan por lo general los poliisocianatos técnicamente sencillos de obtener, por ejemplo los diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolueno, así como cualquier mezcla de estos isómeros ("TDI"); Polifenilpolimetileno poliisocianatos como los preparados por condensación de anilina-formaldehído seguida de fosgenación ("MDI crudo") y que presentan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados" o "prepolímeros"), en particular los poliisocianatos modificados que difieren del diisocianato de 2,4 y/o 2,6 tolueno o del de diisocianato de 4,4'- y/o 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano. Preferentemente, como componente B, al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'- y 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno ("MDI multinuclear"), particularmente preferible, al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por diisocianato de 4,4'- y 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno ("MDI multinúcleo").

Las mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno (pMDI) tienen un contenido preferente de monómero de entre el 50 y el 100 % en peso, preferentemente de entre el 60 y el 95

% en peso, particularmente preferente de entre el 75 y el 90 % en peso. El contenido de NCO del poliisocianato usado debe ser preferentemente superior al 25 % en peso, preferentemente superior al 30 % en peso, en particular preferentemente superior al 31,4 % en peso. Preferentemente, el MDI usado debe tener un contenido de diisocianato de 2,4'-difenilmetano de al menos un 3 % en peso, preferentemente de al menos un 15 % en peso.

Realización del proceso de producción de espumas de poliuretano:

Los componentes de la reacción se hacen reaccionar según el procedimiento de una etapa conocido *per se*, el procedimiento de prepolímeros o el procedimiento de semiprepolímeros, a menudo haciendo uso de dispositivos mecánicos, por ejemplo los descritos en el documento EP-A 355 000 . Los detalles de los equipos de procesamiento que también pueden considerarse según la invención se dan en el *Kunststoff-Handbuch*, volumen VII, publicado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1993, por ejemplo, en las páginas 139 a 265.

Las espumas de PUR pueden fabricarse como espumas moldeadas o como espumas en bloque. Preferentemente se fabrican como espumas moldeadas.

Las espumas moldeadas pueden fabricarse en caliente o en frío, siendo preferible el procedimiento de espuma en frío

Por lo tanto, es un objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para fabricar las espumas de poliuretano, las espumas de poliuretano fabricadas por este procedimiento y su uso para fabricar artículos moldeados, así como los propios artículos moldeados.

Las espumas de poliuretano obtenibles según la invención se usan, por ejemplo, en tapicerías de muebles, refuerzos textiles, colchones, asientos de automóviles, reposacabezas, reposabrazos, esponjas y elementos estructurales, así como en tapicerías de asientos y salpicaderos, y tienen índices de 50 a 250, preferentemente de 70 a 130, en particular preferentemente de 75 a 115.

El índice (índice de isocianato) indica la relación porcentual entre la cantidad real de isocianato usada y la cantidad estequiométrica, es decir, la cantidad calculada, de grupos de isocianato (NCO):

$$\text{Índice} = [(\text{cantidad usada de isocianato}) : (\text{cantidad calculada de isocianato})] \cdot 100 \quad (\text{V})$$

Ejemplos

Fabricación de espumas de poliuretano flexibles

En el modo habitual de procesamiento para la fabricación de espumas de poliuretano flexibles en el procedimiento de espuma en frío según el procedimiento de una etapa, se hacen reaccionar entre sí los materiales de partida enumerados en la tabla siguiente. La mezcla de reacción se coloca en un molde metálico calentado a 60 °C y previamente recubierto con un agente separador (PURA E1429H NV (Chem-Trend)) y a continuación se cierra el molde. La cantidad aplicada se usa en función de la densidad aparente deseada y del volumen del molde. Se trabajó con un molde de 9,7 litros. La densidad de las piezas moldeadas es de 50 kg/m³. Las piezas moldeadas se desmoldaron y se prensaron después de 4 minutos. Las piezas moldeadas se sellaron en papel compuesto de aluminio después de 4 horas y se enviaron para las pruebas de emisión.

Materiales usados:

Poliol A: polioli iniciado con glicerina, con un índice OH según la norma DIN 53240 de 27 mg KOH/g. KOH, la glicerina catalizada con KOH primero se propoxiló (85 %) y después se etoxiló (15 %). El producto contiene el 85 % en moles de grupos OH primarios (determinado por medio de ¹H-NMR (Bruker DPX 400, deuteriocloroformo)).

Poliol B: Polioli rico en EO: Desmophen 41WB01; producto de Covestro Tegostab B8715LF2: Producto de Evonik

Irganox 1076: Producto de BASF; 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo Número CAS 2082-79-3

Estabilizador de color Niox CS-22LF: Producto de Momentive. Caracterización química: Fosfito de tris-dipropilenglicol

Jeffcat ZR50: Producto de Huntsman

Dabco NE 300: Producto de Air Products

MDI: Mezcla de diisocianato de difenilmetano y

poliisocianato de polifenilenoipolimetileno (pMDI) con un contenido de diisocianato de difenilmetano monomérico de aproximadamente el 82 % en peso. El diisocianato de 2,4'-difenilmetano es aproximadamente del 19 % en peso. El contenido de NCO es del 32,6 % en peso.

Especificación de la prueba

VDA 276: Determinación de las emisiones orgánicas de los componentes del interior del automóvil en una cámara de ensayo de 1m³, norma de ensayo de la Asociación Alemana de la Industria del Automóvil. Fase de acondicionamiento 1.

5

Resultados:

	Comparación 1	2	3	4	5 10
Poliol A	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0
Poliol B	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Agua (añadida)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Dietanolamina	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Tegostan B8715LF2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Irganox 1076	0,04	0,12	0,20	0,12	0,12
Niax_CS-22LF, estabilizador de color				0,1	0,3
Jeffcat ZR50	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Dabco NE300	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isocianato					
MDI	61,3	61,3	61,3	61,3	61,3
Índice (100 NCO/OH)	100	100	100	100	100
Resultado VDA 276-1					
Formaldehído [µg/kg]	179	156	136	77	41
Acetaldehído [µg/kg]	23	18	14	20	27
Acroleína [µg/kg]	23	19	18	10	3
Propionaldehído [µg/kg]	36	36	32	40	41

REIVINDICACIONES

1. Uso de antioxidantes fenólicos, a excepción de 2,4-dimetil-6-octil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butil-fenol, 2,2'-metilenbis-(4-metil-6-t-butil-fenol) y 2,2'-metilenbis-(4-etil-6-t-butil-fenol), en procedimientos para la fabricación de poliuretanos, preferentemente espumas de poliuretano, para reducir la emisión de aldehídos de los poliuretanos resultantes, o espumas de poliuretano, **caracterizado porque** los antioxidantes fenólicos se usan en cantidades de $\geq 0,07$ partes en peso, preferentemente $\geq 0,08$ partes en peso, en particular preferentemente $\geq 0,1$ partes en peso, y, además de los antioxidantes fenólicos, pueden usarse hasta 0,01 partes en peso ($\leq 0,01$ partes en peso) de antioxidantes que presenten grupos amino, estando la cantidad de estos dos componentes basada en cada caso en 100 partes en peso de un componente usado en el procedimiento de fabricación, que son compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y con un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g, seleccionándose los antioxidantes fenólicos del grupo que comprende octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato), etilen-(bisoxietilen)bis-(3,(5-t-butil-hidroxi-4-tolil)-propionato y 4,4'-butilidenbis-(6-t-butil-3-metilfenol).
2. Procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano por medio de la reacción de los componentes
- A que contiene
- A1 Compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y con un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g,
- A2 Compuestos que contienen dado el caso átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y con un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 280 a < 4000 mg KOH/g,
- A3 Agua y/o agente expansor físico,
- A4 Dado el caso adyuvantes y aditivos, tales como
- (a) catalizadores,
- b) aditivos tensioactivos,
- c) pigmentos o retardantes de llama,
- A5 uno o más antioxidantes fenólicos, a excepción de 2,4-dimetil-6-octil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butil-fenol, 2,2'-metilenbis-(4-metil-6-t-butil-fenol) y 2,2'-metilenbis-(4-etil-6-t-butil-fenol), seleccionándose el antioxidante fenólico del grupo que consiste en octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato), etilen-(bisoxietilen)bis-(3,(5-t-butil-hidroxi-4-tolil)-propionato y 4,4'-butilidenbis-(6-t-butil-3-metilfenol) con
- B di- o poliisocianatos,
- en donde el componente A5 se usa en cantidades de $\geq 0,07$ partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A1, y
- en donde el componente A puede contener, además del antioxidante A5, hasta 0,01 partes en peso ($\leq 0,01$ partes en peso), con respecto a 100 partes en peso del componente A1, de antioxidantes que presentan grupos amino.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 o el uso según la reivindicación 1, en donde, además de los antioxidantes fenólicos, no se incluyen antioxidantes que comprenden grupos amino.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o el uso según la reivindicación 1, en donde, además de los antioxidantes fenólicos, no se incluyen otros antioxidantes.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el componente A comprende
- A1 De 75 a 99,5 partes en peso, preferentemente de 89 a 97,7 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos con un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 15 a < 280 mg KOH/g,
- A2 De 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 2 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos con un índice OH según la norma DIN 53240 de ≥ 280 a < 4000 mg KOH/g,
- A3 De 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 2 a 5 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de agua y/o agentes expansores físicos,
- A4 De 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de adyuvantes y aditivos tales como
- (a) catalizadores,
- b) aditivos tensioactivos,

c) pigmentos o retardantes de llama,

$A5 \geq 0,07$ partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de uno o más antioxidantes fenólicos, a excepción de 2,4-dimetil-6-octil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butil-fenol, 2,2'-metilenbis-(4-metil-6-t-butil-fenol) y 2,2'-metilenbis-(4-etil-6-t-butil-fenol),

y en donde la fabricación se lleva a cabo con un índice de 50 a 250, preferentemente de 70 a 130, en particular preferentemente de 75 a 115, y

en donde todos los datos de partes en peso de los componentes A1 a A4 de la presente solicitud se normalizan de manera que la suma de las partes en peso de los componentes A1+A2+A3+A4 de la composición es 100.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el componente A5 se usa en cantidades de $\geq 0,08$ partes en peso, preferentemente $\geq 0,1$ partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A1.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que se usan como componente A5 compuestos que tienen un peso molecular de ≥ 380 g/mol, más preferentemente ≥ 400 g/mol, de manera particular preferentemente ≥ 500 g/mol.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que se usan como componente A5 compuestos que tienen ≥ 25 átomos de C, más preferentemente ≥ 26 átomos de C, de manera particular preferentemente ≥ 30 átomos de C.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que el componente A comprende, además del antioxidante, $A5 > 0,05$ a $\leq 4,0$, preferentemente $> 0,1$ a $\leq 1,0$, de manera particular preferentemente $> 0,02$ a $\leq 0,4$ partes en peso de fosfito de tris-dipropilenglicol, con respecto a 100 partes en peso del componente A1.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que el componente B se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, diisocianato de 4,4'- y 2,4'- y 2,2'-difenilmetano, poliisocianato de polifenilpolimetileno ("MDI multinuclear"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret, derivados del diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno y/o de diisocianato de 4,4'- y/o 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano.

11. Espumas de poliuretano obtenibles por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11.

12. Espumas de poliuretano según la reivindicación 12 con índices de 50 a 250, preferentemente de 70 a 130, de manera particular preferentemente de 75 a 115.

13. Espumas de poliuretano según las reivindicaciones 12 o 13, que son espumas moldeadas.

14. Uso de las espumas de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 para la fabricación de tapicería de muebles, refuerzos textiles, colchones, asientos de automóviles, reposacabezas, reposabrazos, esponjas y elementos estructurales, así como tapicería de asientos y de salpicaderos.