

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 726**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 101/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2019 PCT/EP2019/051568**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2019 WO19149583**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2019 E 19700828 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024 EP 3746494**

54 Título: **Poliuretanos con bajas emisiones de compuestos orgánicos**

30 Prioridad:

02.02.2018 EP 18154960

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

24.10.2024

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TOMOVIC, ZELJKO;
ZARBAKSH, SIRUS y
OTERO MARTINEZ, IRAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 983 726 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

Poliuretanos con bajas emisiones de compuestos orgánicos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano en el cual se mezclan (a) poliisocianato, (b) compuesto polimérico con grupos reactivos frente a isocianatos, (c) catalizadores y dado el caso (d) agente propelente, (e) agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento y (f) agentes auxiliares y/o aditivos hasta dar una mezcla de reacción y se deja reaccionar la mezcla de reacción hasta dar la espuma de poliuretano, en donde los compuestos (b) poliméricos contienen un poliesterol (b1), obtenible mediante policondensación de un componente ácido con un componente de alcohol, en donde el componente ácido contiene ácido malónico y/o sus derivados y el componente de alcohol
10 contiene un dialcohol alifático con 4 a 12 átomos de carbono y la proporción en peso del poliesterol (b1), referida al peso total de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos, es de 0,1 a 50 % en peso. Además, la presente invención se refiere a una espuma de poliuretano, obtenible de acuerdo con un procedimiento tal y al uso en espacios cerrados, por ejemplo en el interior de medios de transporte.

15 Los poliuretanos se distinguen por múltiples posibilidades de uso, por ejemplo en la industria de los muebles como cojines de asientos o como aglutinantes para placas de viruta, como materiales aislantes de la industria de la construcción, como materiales aislantes, por ejemplo de tubos, almacenamiento de agua caliente o refrigeradores y como partes de revestimiento, por ejemplo en la construcción de automotores. En particular, en la industria automotriz frecuentemente se usan poliuretanos, por ejemplo en el revestimiento exterior de automóviles como aleta deflectora, elementos de techo, elementos de resorte así como en el revestimiento
20 interior de automóviles como paneles de techo, respaldo de alfombras, paneles de puertas, volantes, botones de cambio y tapizados de asientos.

Al respecto, se conoce que los poliuretanos tienden a la emisión de sustancias orgánicas, que puede conducir a olores molestos o, en el caso de elevadas concentraciones, a incomodidad. Al respecto, se afectan en particular espacios cerrados, por ejemplo en el interior de edificios automotores, por ejemplo automóviles. Un
25 ejemplo de tales emisiones es la emisión de aldehídos. Al respecto, ya existen diferentes aproximaciones para disminuir las emisiones de aldehídos.

De este modo, por ejemplo el documento EP 1428847 describe que pueden disminuirse las emisiones de aldehídos, mediante la adición posterior de materiales poliméricos con grupos amino primarios y/o secundarios. Los grupos amino en el polímero son responsables de la reducción de las emisiones. Puesto que ellos son
30 reactivos frente a isocianato y son desactivados en gran parte por la reacción con el isocianato, los materiales poliméricos deberían ser añadidos a la espuma ya fabricada. En este caso es desventajoso un procedimiento inconveniente con un paso adicional de tratamiento posterior de la espuma. No es posible el uso en sistemas compactos o en espuma de celda cerrada.

35 En el documento US 20130203880 se describe el uso de polihidrazodicarbonamida como sustancia para la reducción de emisiones de aldehídos en espumas de poliuretano. Sin embargo, una clara disminución de aldehídos es alcanzada sólo por la adición de grandes cantidades de polihidrazodicarbonamida de 2 a 5,5 % en peso en el componente de polioli. Puesto que así mismo la polihidrazodicarbonamida exhibe propiedades catalíticas, por la adición de esta sustancia en este orden de magnitud, se cambia el perfil de reacción. Además, la disminución de aldehídos en sí misma por uso de grandes cantidades de polihidrazodicarbonamida, es digna
40 de mejoramiento adicional.

En el documento US 2006/0141236 se describe el uso de compuestos de hidracina en poliuretanos, como captadores de aldehídos. Al respecto, la sustancia activa es añadida directamente al componente de polioli. En los ejemplos se describe el uso de acetidracida, carbohidracida y dihidracida de ácido adípico. Mediante ello se obtienen reducciones de las emisiones de aldehídos de 60 a 70 %.

45 El documento WO 2015082316 describe el uso de compuestos de acidas CH de la fórmula general $R^1-CH_2-R^2$, en donde R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro un radical que extrae electrones, para la reducción en las emisiones de formaldehído, en combinación con catalizadores que pueden ser incorporados. Al respecto, puede disminuirse de manera eficaz el formaldehído, aunque las muestras de espuma muestran todavía elevadas emisiones de sustancias orgánicas volátiles, lo cual conduce a elevados valores de TVOC de acuerdo con VDA 277.
50

El documento WO 2016188675 describe el uso de sustancias de acidas CH, por ejemplo compuestos que pueden ser obtenidos mediante esterificación de polieteroles con acetoacetato de metilo. También en este caso puede disminuirse de manera efectiva la emisión de formaldehído, aunque ocurren además emisiones elevadas de otros compuestos orgánicos (por ejemplo muy elevados valores de TVOC de acuerdo con VDA 277), en particular a las elevadas temperaturas que son alcanzadas por ejemplo durante la fabricación de la espuma.
55

El documento WO 2017207687 describe el uso de hidracidas de ácido malónico para la reducción de la emisión de sustancias orgánicas. Es una desventaja de estas sustancias que ellas son solubles sólo difícilmente y no

pueden disolverse completamente en componentes comunes de polioli, así como el elevado precio de estos compuestos.

5 Fue objetivo de la presente invención entregar espumas de poliuretano que exhibieran una emisión reducida de sustancias orgánicas, como aldehídos, en particular formaldehído y acetaldehído. En particular, las sustancias responsables por la reducción en la emisión de aldehídos deberían mostrar una eficacia duradera en el largo plazo y no conducir a emisiones adicionales de la espuma de poliuretano. Además, las espumas de poliuretano de baja emisión deberían poder ser fabricadas mediante un procedimiento simple, en el cual sea posible la adición de las sustancias responsables por la reducción en las emisiones de aldehídos, directamente a la mezcla de reacción para la fabricación de la espuma de poliuretano. En particular, al respecto deberían usarse materiales convenientes en costes y de fácil manipulación, que no perjudiquen la fabricación de las espumas de poliuretano.

10 El objetivo de acuerdo con la invención es logrado mediante un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano en el cual se mezclan (a) poliisocianato, (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos, (c) catalizadores y dado el caso (d) agente propelente, (e) agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento y (f) agentes auxiliares y/o aditivos, hasta dar una mezcla de reacción y se deja reaccionar la mezcla de reacción para dar la espuma de poliuretano, en donde el compuesto (b) polimérico contiene un poliesterol (b1), obtenible mediante policondensación de un componente ácido con un componente de alcohol, en donde el componente ácido contiene ácido malónico y/o sus derivados y el componente de alcohol contiene un dialcohol alifático con 4 a 12 átomos de carbono y la proporción en peso del poliesterol (b1), referida al peso total de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos es de 0,1 a 50 % en peso. Además, el objetivo de acuerdo con la invención es logrado mediante una espuma de poliuretano, obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la invención. Además, es objeto de la presente invención el uso de la espuma de poliuretano en espacios cerrados, por ejemplo en medios de transporte.

15 En el sentido de la invención, el poliuretano comprende todos los productos de poliadición de poliisocianato conocidos. Éstos comprenden productos de adición de isocianato y alcohol así como poliuretanos modificados, que pueden comprender estructuras de isocianurato, de alofanato, de urea, de carbodiimida, de uretonimina, de biuret y otros productos de adición de isocianato. Éstas espumas de poliuretano de acuerdo con la invención comprenden espumas a base de productos de poliadición de poliisocianato, como espumas blandas, espumas semirrígidas, espumas rígidas o espumas integrales. Además, en el sentido de la invención, por espumas de poliuretano se entienden mezclas de polímeros que contienen poliuretanos y otros polímeros. Se prefieren las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención que, excepto por los elementos (a) a (f) estructurales de poliuretano ilustrados a continuación, no contienen otros polímeros.

20 En el marco de la invención, se entiende por espumas de poliuretano las espumas de acuerdo con DIN 7726. Al respecto, las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión a 10 % de compresión o resistencia a la presión de acuerdo con DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de 15 kPa y menos, preferiblemente 1 a 14 kPa y en particular 4 a 14 kPa. Las espumas semirrígidas de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión para 10 % de compresión de acuerdo con DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 desde mayor que 15 a menor que 80 kPa. Las espumas semirrígidas de poliuretano y espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención disponen, de acuerdo con DIN ISO 4590, de una apertura de celda de preferiblemente mayor que 85 %, en particular preferiblemente mayor que 90 %. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 5 se encuentran otros detalles de las espumas blandas de poliuretano y espumas semirrígidas de poliuretano de acuerdo con la invención.

25 Las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión para 10 % de compresión de mayor que o igual a 80 kPa, preferiblemente mayor que o igual a 120 kPa, en particular preferiblemente mayor que o igual a 150 kPa. Además, la espuma rígida de poliuretano dispone, de acuerdo con DIN ISO 4590, de un carácter de celda cerrada mayor que 80 %, preferiblemente mayor que 90 %. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 6 se encuentran otros detalles sobre las espumas rígidas de poliuretano.

30 En el marco de esta invención se entiende por espumas de poliuretano elastoméricas las espumas de poliuretano de acuerdo con DIN 7726, que después de deformación momentánea en un 50 %, el espesor de acuerdo con DIN 53 577 después de 10 minutos, no exhibe una deformación remanente superior a 2 % de su espesor inicial. Al respecto, puede ser una espuma rígida de poliuretano, una espuma semirrígida de poliuretano o una espuma blanda de poliuretano.

35 Las espumas integrales de poliuretano son espumas de poliuretano de acuerdo con DIN 7726 con una zona de borde que, debido al proceso de moldeado, exhibe una densidad mayor que el núcleo. El promedio de densidad total bruta tomado sobre el núcleo y la zona de borde está al respecto preferiblemente por encima de 100 g/l. También, en el sentido de la invención, las espumas integrales de poliuretano pueden ser espumas rígidas de poliuretano, espumas semirrígidas de poliuretano o espumas blandas de poliuretano. En el

"Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 7 se encuentran otros detalles sobre las espumas integrales de poliuretano de acuerdo con la invención.

Al respecto, se obtienen espumas de poliuretano de acuerdo con la invención mediante la mezcla de poliisocianatos (a), compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos, catalizadores (c) y dado el caso agente (d) propelente, agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento (f) y agentes auxiliares y/o aditivos (f) hasta dar una mezcla de reacción y dejando reaccionar la mezcla de reacción hasta dar el poliuretano, en donde el compuesto (b) polimérico contiene un poliésterol (b1), obtenible mediante policondensación de un componente ácido con un componente de alcohol, en donde el componente ácido contiene ácido malónico y/o sus derivados y el componente de alcohol contiene un dialcohol alifático con 4 a 12 átomos de carbono.

Al respecto, en una forma preferida de realización, la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención es una espuma de poliuretano con un promedio de densidad de 10 a 850 g/l, preferiblemente una espuma semirrígida de poliuretano o una espuma blanda de poliuretano o una espuma dura de poliuretano, en particular preferiblemente una espuma blanda de poliuretano elastomérica, una espuma semirrígida de poliuretano o una espuma integral de poliuretano elastomérica. La espuma integral de poliuretano elastomérica exhibe preferiblemente un promedio de densidad tomado sobre el núcleo y la zona de borde, de 150 a 500 g/l. La espuma blanda de poliuretano exhibe preferiblemente un promedio de densidad de 10 a 100 g/l. La espuma semirrígida de poliuretano exhibe preferiblemente un promedio de densidad de 70 a 180 g/l.

Al respecto, la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención es usada preferiblemente en el espacio interior de medios de transporte, como barcos, aviones, camiones, automóviles o buses, en particular preferiblemente automóviles o buses y en particular automóviles. Al respecto, el espacio interior de automóviles y buses será denominado en lo sucesivo como parte del espacio interior del automóvil. Una espuma blanda de poliuretano puede ser usada al respecto como cojín de asiento, una espuma semirrígida de poliuretano como espumado posterior de elementos laterales de puertas o tableros de instrumentos, una espuma integral de poliuretano como volante, perilla de cambio o apoyo de la cabeza.

Los poliisocianatos (a) usados para la fabricación de las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención comprenden todos los poliisocianatos conocidos para la fabricación de poliuretanos. Éstos comprenden los isocianatos di- o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos a partir del estado de la técnica así como cualesquier mezcla de ellos. Son ejemplos 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodisocianato, las mezclas de difenilmetanodisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares del difenilmetanodisocianato (MDI polimérico), isoforondisocianato (IPDI) o sus oligómeros, 2,4- o 2,6-toluidendiisocianato (TDI) o sus mezclas, tetrametilendiisocianato o sus oligómeros, hexametildiisocianato (HDI) o sus oligómeros, naftildiisocianato (NDI) o mezclas de ellos.

Preferiblemente se usan 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato (TDI) o sus mezclas, difenilmetanodisocianatos monoméricos y/o homólogos polinucleares de difenilmetanodisocianato (MDI polimérico) y sus mezclas. Otros isocianatos son indicados por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.2 y 3.3.2.

Los poliisocianatos (a) pueden ser usados en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles haciendo reaccionar los poliisocianatos descritos anteriormente (componente (a-1)) en exceso, por ejemplo a temperaturas de 20 a 100 °C, preferiblemente de aproximadamente 80 °C, con compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos (componente (a-2)) y/o agentes (c) de alargamiento de cadena (componente (a-3)) hasta dar el prepolímero de isocianato.

Los compuestos poliméricos con grupos (a-2) reactivos frente a isocianatos y agentes (a3) de alargamiento de cadena son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.1. De este modo, pueden usarse por ejemplo como compuestos poliméricos con grupos (a-2) reactivos frente a isocianatos también los compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos descritos a continuación bajo (b). En una forma preferida de realización, los compuestos poliméricos usados como componente (a2) con grupos reactivos frente a isocianatos contienen el poliésterol (b1), al respecto puede usarse también la totalidad de la cantidad de uso del poliésterol (b1) para la preparación del prepolímero. Si se usa un prepolímero de isocianato como isocianato (a), éste exhibe preferiblemente un contenido de isocianato (contenido de NCO) mayor que 5 %, más preferiblemente 10 a 50 %, aun más preferiblemente 15 a 40 % en particular preferiblemente 17 a 35 % y en particular 20 a 30 % en peso.

Como compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos pueden usarse todos los compuestos conocidos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, por ejemplo aquellos con una funcionalidad de 1 a 8 y un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 15000 g/mol, en donde el promedio de funcionalidad tomado sobre todos los compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos, es de por lo menos 2. De este modo, pueden usarse por ejemplo compuestos elegidos de

entre el grupo de los polieterpolioles, poliesterpolioles, también denominados como polieterpolioles o polieteralcoholes o poliesterpolioles o poliesteralcoholes, o mezclas de ellos.

5 Los polieteralcoholes son preparados por ejemplo a partir de epóxidos, como óxido de propileno y/u óxido de etileno, o de tetrahidrofuranos con compuestos iniciadores con hidrógenos activos, como alcoholes alifáticos, fenoles, aminas, ácidos carboxílicos, agua o compuestos de base natural, como sacarosa, sorbitol o manitol, usando un catalizador. En este caso se mencionan catalizadores básicos o catalizadores de cianuro de metal doble, como se describen los documentos por ejemplo en PCT/EP2005/010124, EP 90444 o WO 05/090440.

10 Los poliesteroles pueden ser preparados por ejemplo a partir de un componente ácido, que contiene un ácido dicarboxílico alifático o aromático o sus derivados, y un componente de alcohol, que contiene alcoholes polivalentes, polioeterpolioles, poliesteramidas, poliacetales que tienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que tienen grupos hidroxilo, preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación.

Otros polioles posibles son indicados por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.1.

15 Aparte de los polieteroles y poliesteroles descritos, pueden usarse también polieteroles o poliesteroles que tienen material de relleno, también denominados como polieteroles de polímero o poliesteroles de polímero. Tales compuestos contienen preferiblemente partículas dispersas de plásticos termoplásticos, por ejemplo constituido por monómeros olefinicos, como acrilonitrilo, estireno, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida. Tales polioles con material de relleno son conocidos y obtenibles comercialmente. Su fabricación es descrita por ejemplo en los documentos DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 20 536, DE 1 152 537 WO 2008/055952 y WO2009/128279.

Además, los compuestos (b) poliméricos de acuerdo con la invención con grupos reactivos frente a isocianatos contienen por lo menos un poliesterol (b1), obtenible mediante policondensación de un componente ácido con un componente de alcohol, en donde el componente ácido contiene ácido malónico y/o sus derivados y el componente de alcohol contiene un dialcohol alifático con 4 a 12 átomos de carbono, en donde la proporción en peso del poliesterol (b1), referida al peso total de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos es de 0,1 a 50 % en peso.

30 El componente ácido contiene ácido malónico o sus derivados. Al respecto, en el marco de la invención, deberían entenderse por derivados de ácido todos los descendientes del ácido, que están en capacidad de reaccionar con alcoholes hasta dar ésteres. Tales derivados comprenden por ejemplo cloruros de ácido, anhídridos de ácido o ésteres, como metil- o etilésteres. Aparte de ácido malónico o sus derivados, el componente ácido puede contener uno o varios otros ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados, preferiblemente diácidos con 2 a 12, preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Si el componente ácido contiene, aparte de ácido malónico o sus derivados, otros ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados, éstos comprenden en particular preferiblemente diácidos alifáticos o sus derivados y en particular ácido adipico. En una forma de realización preferida en particular, como componente ácido se usa exclusivamente ácido malónico y ácido adipico, en cada caso eventualmente también en forma de sus derivados.

40 Al respecto, el componente ácido contiene preferiblemente 20 a 100 % molar, más preferiblemente 60 a 100 % molar y en particular 80 a 100 % molar de ácido malónico o sus derivados.

45 El componente de alcohol contiene dialcoholes alifáticos con 4 a 12 átomos de carbono, como butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, o decanodiol, preferiblemente pentanodiol y/o hexanodiol, en particular hexanodiol. Aparte de estos alcoholes, en el componente de alcohol pueden estar presentes también otros mono-, di- o polialcoholes, por ejemplo aquellos con un peso molecular de 62 a 400 g/mol. Son ejemplos monoetilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, pentaeritritol o trimetilolpropano.

50 Preferiblemente, estos dialcoholes con 4 a 12 átomos de carbono exhiben grupos OH terminales. En particular preferiblemente el componente de alcohol exhibe 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o 1,10-decanodiol, en particular 1,6-hexanodiol. Al respecto, la proporción de dialcoholes con 4 a 12 átomos de carbono, referida al componente de alcohol, es preferiblemente 50 a 100 % molar, en particular preferiblemente 70 a 100 % molar y en particular 80 a 98 % molar. En una forma de realización preferida en particular se usan, aparte de los dialcoholes con 4 a 12 átomos de carbono, alcoholes con una funcionalidad de 3 o más, por ejemplo trialcoholes, como glicerina o trimetilolpropano, o cuatrioles, como pentaeritritol, para ajustar una funcionalidad del poliéter (b1) de más de 2.

55 El poliesteralcohol (b1) exhibe preferiblemente un índice de hidroxilo de 10 a 300, en particular preferiblemente 15 a 250, más preferiblemente 20 a 200, aún más preferiblemente 30 a 150, aún más preferiblemente 40 a 100 y en particular 50 a 80. El promedio aritmético de peso molecular del poliesteralcohol (b1) es preferiblemente

mayor que 750 g/mol y es más preferiblemente 850 a 5000 g/mol, en particular preferiblemente 1000 a 3000 g/mol y en particular 1000 a 2500 g/mol.

El promedio de funcionalidad del poliésterol (b1) es preferiblemente 1 a 8, más preferiblemente 2 a 6, en particular preferiblemente 2 a 4, más preferiblemente 2 a 3, todavía más preferiblemente 2,1 a 2,8 y en particular 2,3 a 2,7. El ajuste de la funcionalidad es conocido. De este modo, la funcionalidad puede ser ajustada mediante la proporción de ácido con una funcionalidad mayor que 2 en el componente ácido y la proporción de alcohol con una funcionalidad mayor que 2 en el componente de alcohol.

La proporción en peso del poliésterol (b1), referida al peso total de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos es de 0,1 a 50 % en peso, en particular preferiblemente 1 a 30 % en peso, más preferiblemente 2 a 25 % en peso, aún más preferiblemente 3 a 20 % en peso, todavía más preferiblemente 4 a 15 % en peso y en particular 5 a 10 % en peso. En una forma de realización preferida en particular de la presente invención, el componente (b) contiene, aparte de los poliésteroles (b1), polieteroles y en una forma de realización más preferida, no contiene otros poliésteroles.

En una forma de realización preferida en particular, el contenido de radical ácido malónico de la fórmula $-O-C(O)-CH_2-C(O)-O-$, referido al peso total de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos es de 0,01 a 30, más preferiblemente 0,1 a 20, en particular preferiblemente 0,5 a 15 y en particular 1 a 10 % en peso.

Los catalizadores c) aceleran fuertemente la reacción de los polioles (b) y dado el caso agente de alargamiento de cadena y agente de entrecruzamiento (e) así como los agentes (d) propelentes químicos, con los poliisocianatos (a) orgánicos dado el caso modificados. Al respecto, los catalizadores (c) contienen preferiblemente catalizadores de amina que pueden ser incorporados.

Como catalizadores comunes que pueden ser usados para la fabricación de las espumas de poliuretano se mencionan por ejemplo amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriammina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperacina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano, y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina. Así mismo, entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquil estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dibutil estañodiacetato, dibutil estañodilaurato, dibutil estaño maleato y dioctil estaño diacetato, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos. Los compuestos metálicos orgánicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) es un éster, se usan preferiblemente de modo exclusivo catalizadores de amina.

Los catalizadores de amina que pueden ser incorporados exhiben por lo menos uno, preferiblemente 1 a 8 y en particular preferiblemente 1 a 2 grupos reactivos frente a isocianatos, como grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, grupos amida o grupos urea, preferiblemente grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo. Los catalizadores de amina que pueden ser incorporados son usados mayormente para la preparación de poliuretanos de bajas emisiones, que son usados en particular en el ámbito de interiores de automóviles. Tales catalizadores son conocidos y son descritos por ejemplo en el documento EP1888664. Éstos comprenden compuestos que, aparte del o de los grupos reactivos frente a isocianatos, exhiben preferiblemente uno o varios grupos amino terciarios. Preferiblemente por lo menos uno de los grupos amino terciarios de los catalizadores que pueden ser incorporados porta por lo menos dos radicales hidrocarburo alifáticos, preferiblemente con 1 a 10 átomos de carbono en cada radical, en particular preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono en cada radical. En particular preferiblemente, los grupos amino terciarios portan dos radicales, elegidos independientemente uno de otro de entre radical metilo y etilo, así como otro radical orgánico. Son ejemplos de catalizadores que pueden ser incorporados bisdimetilaminopropilurea, bis(N,N-dimetilaminoetoxietil)carbamato, dimetilaminopropilurea, N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminopropiléter), N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminoetiléter), dietiletanolamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, dimetilaminopropilamina, 3-dimetilaminopropil-N,N-dimetilpropano-1,3-diamina, dimetil-2-(2-aminoetoxietanol), (1,3-bis(dimetilamino)-propano-2-ol), N,N-bis-(3-dimetilamino-propil)-N-isopropanolamina, bis(dimetilaminopropil)-2-hidroxiethyl-amina, N,N,N-trimetil-N-(3-aminopropil)-bis(aminoetiléter), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano-2-metanol y 3-dimetilaminoisopropil-diisopropanolamina o mezclas de ellos.

Los catalizadores (c) pueden ser usados por ejemplo en una concentración de 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso como catalizador o combinación de catalizadores, referida al peso total del componente (b). En una forma de realización preferida en particular, como catalizadores (c) se usan exclusivamente catalizadores que pueden ser incorporados.

Además, las mezclas de reacción de acuerdo con la invención contienen todavía agente propelente (d). Al respecto, pueden usarse todos los agentes propelentes conocidos para la fabricación de espumas de poliuretano. Éstos pueden contener agentes propelentes químicos y/o físicos. Tales agentes propelentes son descritos por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición

5 1993, capítulo 3.4.5. Al respecto, se entiende por agentes propelentes químicos, compuestos que mediante reacción con isocianato forman productos gaseosos. Son ejemplos de tales agentes propelentes el agua o ácidos carboxílicos. Se entienden por agentes propelentes físicos al respecto los compuestos que se disuelven o emulsifican en los materiales de carga de la fabricación de poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y

10 otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorhexano, fluoroclorohidrocarburos, y ésteres, éteres, cetonas, acetales y/o dióxido de carbono líquido. Al respecto, el agente propelente puede ser usado en cualquier cantidad. Preferiblemente, el agente propelente es usado en una cantidad tal que la espuma de poliuretano resultante exhibe una densidad de 10 a 850 g/l, en particular preferiblemente 20 a 800 g/l y en particular 25 a 500 g/l. En particular preferiblemente se usan agentes propelentes, que contienen agua.

Como agentes de alargamiento de cadena y agentes de entrecruzamiento (e) pueden usarse compuestos con por lo menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, que exhiben un peso molecular menor que 400 g/mol, en donde las moléculas con dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato son denominadas como agente de alargamiento de cadena y las moléculas con más de dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato son denominadas como agente de entrecruzamiento. Sin embargo, al respecto también puede

15 renunciarse al agente de alargamiento de cadena o agente de entrecruzamiento. Sin embargo, para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede probarse como ventajosa la adición de agente de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o dado el caso también mezclas de ellos.

Cuando debieran usarse agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento, estos son usados comúnmente en cantidades de 0,5 a 60 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso y en particular

20 preferiblemente 1,5 a 20 % en peso, referidas en cada caso al peso total de los componentes (b) a (e).

Si se usan agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (e), pueden usarse los agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento conocidos para la fabricación de poliuretanos. Éstos son preferiblemente compuestos de bajo peso molecular con grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, glicol y diaminas. Por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.2 y 3.3.2 se indican otros agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento posibles de bajo peso molecular.

30

Además, pueden usarse agentes auxiliares y/o aditivos (f). Al respecto, pueden usarse todos los agentes auxiliares y aditivos conocidos para la fabricación de poliuretanos. Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, agentes de separación, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático y antioxidantes. Tales sustancias son conocidas y descritas por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.4.4 y 3.4.6 a 3.4.11.

35

En particular la combinación de poliesterol (b1) y antioxidantes conduce a una disminución adicional en las emisiones de sustancias orgánicas, como aldehídos. Son ejemplos de antioxidantes las sustancias fenólicas, como 2,6-ditert-butil-4-metilfenol, ácido bencenopropanóico, alquiléster ramificado de 3,5-bis (1, 1-dimetiletil)-4-hidroxi-C7-C9, antioxidantes de amina, como N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, tiosinergistas, como dilauril-5-tiodipropionato, fosfitos y fosfonitos, como trifenilfosfitos, difenilalquilfosfitos, benzofuranonas e indolinonas, otros antioxidantes, como compuestos de O-, N- y S-bencilo, compuestos de triazina, amidas de ácido de β -

40 (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, compuestos de níquel y ésteres de ácido β -10 tiodipropiónico o una mezcla de dos o más de estos antioxidantes. Tales antioxidantes son descritos por ejemplo en el documento WO2017125291 y están disponibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres comerciales Irganox 1076, Irganox 245, Irganox 2000, Irganox E201 (vitamina E), Irganox 5057 o Irgafos 38.

45

En general, durante la fabricación de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención se mezclan (a) poliisocianato, (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos, (c) catalizadores y dado el caso (d) agente propelente, (e) agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento y (f) agentes auxiliares y/o aditivos hasta dar una mezcla de reacción, y se deja reaccionar la mezcla de reacción hasta dar la espuma de poliuretano. Al respecto, se hacen reaccionar los componentes (a) a (c) y dado el caso

50 (d) a (f) en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c), (d) y dado el caso (e) y (f) es 0,75 a 1,5:1, preferiblemente 0,80 a 1,25:1. En caso de que los plásticos celulares contengan al menos parcialmente grupos isocianurato, se usa comúnmente una relación de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c), (d) y dado el caso (e) y (f) de 1,5 a 20:1, preferiblemente 1,5 a 8:1. Al respecto, una relación de 1:1 corresponde a un índice de isocianato de 100.

55 60

Al respecto, frecuentemente se trabaja en el procedimiento de dos componentes en el cual se mezclan y hacen reaccionar un componente (A) de polioliol y un componente (B) de isocianato. Al respecto, se mezclan en cada caso previamente el componente (B) de isocianato y el componente (A) de polioliol. El componente (B) de isocianato contiene el poliisocianato (a) y el componente (A) de polioliol contiene usualmente los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos, los catalizadores (c) y dado el caso agente propelente (d), agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento (e) y agentes auxiliares y/o aditivos (f). En tanto como componente (B) de isocianato se use un prepolímero, pueden mezclarse también partes de los componentes reactivos frente a isocianato, por ejemplo de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos y/o agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento (e) con los compuestos (a-1), hasta dar el polímero de poliisocianato. Tales prepolímeros de poliisocianato son descritos bajo los poliisocianatos (a). En una forma de realización de la invención se usan los poliesteroles (b1) para la preparación del componente (B) de isocianato, de modo que el componente (A) de polioliol no contiene poliesteroles (b1). En otra forma de realización de la presente invención, los poliesteralcoholes (b1) están presentes parcial o preferiblemente completamente en el componente (A) de polioliol.

Las sustancias (a) a (f) especiales de partida para la fabricación de las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención se diferencian en cada caso cuantitativa y cualitativamente sólo levemente cuando como espuma de poliuretano de acuerdo con la invención debiera fabricarse una espuma blanda, una espuma semirrígida, una espuma rígida o una espuma integral. Además, por ejemplo mediante la funcionalidad y la longitud de cadena de los compuestos de alto peso molecular con por lo menos dos átomos reactivos de hidrógeno, se hace variar la elasticidad y dureza de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención. Tales modificaciones son conocidas por los expertos.

Los reactivos para la fabricación de una espuma blanda son descritos por ejemplo en los documentos PCT/EP2005/010124 y EP 1529792, los reactivos para la fabricación de una semirrígida son descritos en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 5.4, los reactivos para la fabricación de una espuma rígida son descritos en el documento PCT/EP2005/010955 y los de una espuma rígida moldeable de modo termoplástico son descritos por ejemplo en el documento EP 2247636 y los reactivos para la fabricación de una espuma integral son descritos en los documentos EP 364854, US 5506275 o EP 897402. Al respecto, se reemplaza una parte de los polioliol descritos en estos documentos, por el poliesterol (b1).

Aparte del procedimiento de acuerdo con la invención, también es objetivo de la invención una espuma de poliuretano, obtenible de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, la emisión de materiales orgánicos de las espumas de poliuretano puede ocurrir también por la puesta en contacto de una espuma de poliuretano que ha reaccionado o que va a reaccionar, con un poliesterol (b1). Al respecto, la espuma de poliuretano puede ser fabricada de cualquier manera y la fabricación no tiene que ocurrir usando el poliesterol (b1). Esta fabricación es conocida por los expertos y es descrita en los pasajes de literatura citados. Las espumas de poliuretano así fabricadas son humectadas entonces con el poliesterol (b1), por ejemplo mediante atomización del poliesterol en sí mismo o de una solución, que contiene el poliesterol (b1), por ejemplo de una solución acuosa. Así mismo, el poliesterol (b1) puede ser usado también como parte de un agente desmoldante y puede ser aplicado, después de untar el molde, directamente sobre la espuma de poliuretano que surge. La cantidad que va a aplicarse de poliesterol (b1) es usualmente de 0,1 a 20 % en peso, en particular preferiblemente 1 a 15 % en peso, más preferiblemente 1,5 a 10 % en peso, aún más preferiblemente 2 a 6 % en peso, referida en cada caso al peso total de la espuma de poliuretano sin poliesterol (b1). Otro objetivo de la presente invención es una espuma de poliuretano así.

Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención son usadas preferiblemente en espacios cerrados, por ejemplo como materiales de aislamiento térmico en viviendas, como aislamientos para tubos y refrigeradores, en la construcción de muebles, por ejemplo como elementos decorativos o como cojines para asiento, como colchones así como para el espacio interior de automotores, por ejemplo en el espacio interior de automóviles, por ejemplo como volantes, tableros de instrumentos, paneles de puertas, respaldo de alfombras, espumas acústicas, revestimientos de techo así como apoyo de la cabeza y perillas de cambio. Al respecto, para las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención, las emisiones tanto de formaldehído como también de acetaldehído son reducidas claramente respecto a un producto de referencia sin aditivo, pero también frente a los aditivos para la reducción de aldehídos del estado de la técnica. Además, las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención emiten sólo muy pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de acuerdo con VDA 278 y TVOC de acuerdo con VDA 277. Al respecto, los compuestos (b1) son estables frente a la temperatura. Por ello, este compuesto no pierde actividad, incluso a temperaturas de reacción de hasta 200 °C, que pueden ocurrir durante la fabricación de determinadas espumas de poliuretano. Además, los poliesteralcoholes (b1) también son estables al almacenamiento, en particular en componentes usuales de polioliol, que aparte de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianato, pueden contener usualmente catalizadores (c) y, en caso de estar presente, agente (d) propelente, en particular agente propelente de contiene agua, agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento (e) y agentes auxiliares y/o aditivos (f). Al respecto, en el marco de la presente invención se parte de estabilidad al almacenamiento, cuando después del almacenamiento en recipientes cerrados a temperatura ambiente, en la

prueba de vaso los tiempos de inicio y de elevación a temperatura ambiente no cambian en más de 50 %, preferiblemente 30 % y en particular 20 % respecto al momento de la mezcla hasta dar el componente de polioli. Preferiblemente, la estabilidad al almacenamiento es mayor que una semana, en particular preferiblemente mayor que 4 semanas y en particular mayor que 3 meses.

- 5 Además, el poliesterol (b1) puede ser usado como promotor de adherencia para mejorar la adherencia de una espuma de poliuretano de acuerdo con la invención a un plástico. Con ello, es objeto de la presente invención también un elemento de unión que contiene un plástico, al cual se une por adherencia la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención, en donde el elemento de unión es obtenible por aplicación de la mezcla de reacción de poliuretano de acuerdo con la invención sobre un plástico y dejando reaccionar sobre el plástico hasta dar la espuma de poliuretano.

10 Los elementos de unión de acuerdo con la invención de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención y plástico pueden contener como plástico por ejemplo durómeros o plástico termoplástico. Preferiblemente se usa plástico termoplástico. Los plásticos termoplásticos comunes contienen, por ejemplo óxido de polifenileno (PPO), cloruro de polivinilo (PVC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polimetilmetacrilato (PMMA), acrilonitrilo-estireno-acriléster (ASA), policarbonato (PC), poliuretano termoplástico (TPU), polietileno (PE), polipropileno (PP). Preferiblemente el elemento de unión contiene como plástico (i) poliolefinas termoplásticas (TPO) como polietileno y/o polipropileno, cloruro de polivinilo (PVC), estireno anhídrido maleico (SMA) y/o una mezcla de policarbonato estireno-acrilonitrilo/acrilonitrilo-butadieno (PC/ABS), preferiblemente en forma de láminas, placas o como material en cuerda.

- 15 20 Los plásticos (i) pueden ser usados en forma de materiales comunes para la fabricación de los elementos de unión, por ejemplo como placas o láminas, en general con un espesor de 0,2 a 2 mm.

Tales láminas son obtenibles comercialmente y su fabricación es conocida en general. Las láminas exhiben preferiblemente un espesor de 0,2 a 2 mm. Como(i) pueden usarse también láminas que contienen por lo menos dos capas, en donde por ejemplo la una capa contiene un ASA y/o material de policarbonato.

- 25 Además, los plásticos comprenden todos los materiales comunes a base de plástico que son utilizados usualmente para el aislamiento de conductores eléctricos. Éstos comprenden cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano termoplástico (TPU), polipropileno (PP) y etilentetrafluoretileno (ETFE).

30 Los plásticos de estireno anhídrido maleico (SMA) y/o una mezcla de policarbonato/estireno-acrilonitrilo/acrilonitrilo-butadieno (PC/ABS) pueden ser usados en forma de materiales comunes para la fabricación de los elementos de unión, por ejemplo como elemento de rigidez para tableros de instrumentos o partes laterales de puerta. Los materiales de piel para la misma aplicación consisten frecuentemente en poliolefinas termoplásticas (TPO) y cloruro de polivinilo (PVC).

- 35 Durante el uso como promotor de adherencia, el poliéster (b1) exhibe preferiblemente un índice de hidroxilo de 30 a 100, preferiblemente 40 a 90 y en particular preferiblemente 50 a 75 mg de KOH / g. La proporción de promotor de adherencia es preferiblemente 0,1 a 15 % en peso, en particular preferiblemente 0,5 a 10 % en peso y en particular 1 a 5 % en peso, referida al peso total del compuesto con grupos (b) reactivos frente a isocianato.

40 La fabricación del elemento de unión de acuerdo con la invención, mediante la puesta en contacto de la mezcla de reacción para la fabricación de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención con el plástico, ocurre comúnmente sin el uso de otros materiales que generan adherencia, como adhesivos. Preferiblemente se ponen en contacto mutuo plástico y mezcla de reacción para la fabricación de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención, por ejemplo en un molde. Al respecto, la fabricación de la espuma de poliuretano, por ejemplo la espuma blanda, espuma semirrígida o espuma integral, en particular preferiblemente la espuma semirrígida y espuma integral ocurre de acuerdo con procedimientos por lo demás conocidos en general, por ejemplo el procedimiento de un disparo, con herramientas, moldes, dispositivos de mezcla y dispositivos de dosificación conocidos en general.

45 El elemento de unión de acuerdo con la invención exhibe, debido al uso del poliesterpoliol (b1), en particular una adherencia claramente mejorada entre el plástico y la espuma de poliuretano. Esta adherencia puede ser determinada de diferentes formas, por ejemplo mediante medición de la fuerza que se requiere para desprender el plástico. Para uniones por adherencia superficiales, se alcanza preferiblemente una fuerza para descortezar el plástico de la espuma de poliuretano, mediante medición de acuerdo con DIN 53289 o 53530, en la nueva condición así como después de almacenamiento con calor y humedad, de 2,5 N/cm o más. Además, la adherencia puede ser determinada de acuerdo con criterios subjetivos de valoración. Durante el revestimiento de cables y para boquillas, la hermeticidad longitudinal se presenta sólo cuando existe adherencia entre el plástico y la espuma de poliuretano. Esto es probado por ejemplo de acuerdo con la especificación interna de DEL-PHI (REI-WDP 1), especificación interna de Ford (WSS-M15P45-A: FLTM-BI 104-01) o de acuerdo con la norma de PSA-Peugeot-citroen (B21 7050). Al respecto, se coloca una columna de agua en un lado de la boquilla; si en el otro lado de la boquilla es medible la humedad, la muestra está fuera de especificación (n.i.O).

Además, se ejecutan pruebas parciales con elevada presión de aire para probar la hermeticidad de revestimientos de cables y se mide la caída de presión.

5 Los elementos de unión de acuerdo con la invención son usados preferiblemente como componentes en la construcción de automotores, de aviones o de inmuebles, por ejemplo tableros de instrumentos, paneles de puertas, repisas para sombreros, consolas, apoyo para los brazos o espejos de puerta. Además, los elementos de unión de acuerdo con la invención son usados para el revestimiento de conducciones eléctricas. En este caso, aparte de la fabricación de conjuntos de cables recubiertos con espuma con forma estable, se menciona también la fabricación de boquillas, enchufes y el encapsulado de relé. Al respecto, el poliuretano se presenta en forma de espuma para productos en la construcción de automotores, aviones o inmuebles así como para el aislamiento de conductores eléctricos.

A continuación debería aclararse la invención, mediante ejemplos.

Materiales de partida:

Poliol A:	Polieterpoliol iniciado con glicerina, a base de óxido de etileno y/o óxido de propileno con un promedio de índice de OH de 28 mg de KOH/g, una funcionalidad de 2,7 y un contenido de óxido de propileno, referido al peso total del poliéter, de 84 % en peso.
Poliol B:	Polieterpoliol con un índice de OH de 250 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2,0 a base de poliol A (35 % en peso), óxido de propileno (45 % en peso) y dimetilaminopropilamina (20 % en peso).
Poliol C:	Polieterol con un índice de OH de 490 mg de KOH/g y una funcionalidad de 4.3 a base de sacarosa, glicerina y óxido de propileno, un contenido de sacarosa de 20 % en peso, un contenido de glicerina de 13 % y un contenido de óxido de propileno de 67 % en peso.
Isocianato A:	Mezcla de 85 % en peso de 4,4'-MDI modificado con carbodiimida y 15 % en peso de difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI) con un contenido de NCO de 29,8 % en peso.
TEOA:	Trietanolamina
Isopur SU-12021:	Pasta negra de la compañía ISL-Chemie
Jeffcat DPA:	Catalizador de la compañía Huntsman
Jeffcat ZF10:	Catalizador de la compañía Huntsman

Aditivos

V1:	Trimetilol propano-triacetoacetato
V2:	Producto de reacción de ácido malónico y dietilenglicol (2:3, Mw 458 g/mol)
V3:	Producto de esterificación de 1 mol de poliol C con 4 mol de metilacetoacetato
V4:	Poliesterpoliol de ácido adípico, 1,4-butanodiol, ácido isotfálico, monoetilenglicol con un promedio de índice de OH de 55 mg de KOH/g.
A1:	Poliesterpoliol de dietiléster de ácido malónico, ácido adípico (relación molar 4 : 1), 1,6-hexanodiol y glicerina, con un promedio de índice de OH de 70 mg de KOH/g.
A2:	Poliesterpoliol de dietiléster de ácido malónico, 1,6-hexanodiol y glicerina, con un promedio de índice de OH de 71 mg de KOH/g.
A3:	Poliesterpoliol de dietiléster de ácido malónico, ácido adípico (relación molar 4 : 1) y 1,6 hexanodiol, con un promedio de índice de OH de 58 mg de KOH/g.

A4: Poliesterpoliol de dietiléster de ácido malónico y 1,6-hexanodiol con un promedio de índice de OH de 56 mg de KOH/g.

Síntesis de los aditivos A1 a A4

Síntesis de A1:

5 En un matraz redondo de 4 l dotado con termómetro, tubería para nitrógeno, manta de calentamiento, columna de destilación y agitador se colocan previamente 142,29 g de ácido adípico, 0,01 g de TTB (butóxido de titanio (IV) CAS: 5593-70-4), 23,02 g de glicerina y 604,87 g de 1,6-hexanodiol y se calienta a 120 °C. Una vez el ácido ha fundido completamente, se eleva la temperatura en pasos a 240 °C y se separa por destilación el agua durante varias horas a 240 °C. Después de 4 h el índice de ácido es de 0,1 mg de KOH/g y se enfría la mezcla de reacción a 150 °C. Se añaden 623,79 g de dietiléster de ácido malónico y se eleva la temperatura de reacción en pasos hasta 180 °C. Después de 8 horas se añaden otros 19 g de dietiléster de ácido malónico y se agita la carga durante otras 6 h a 180 °C. Se añaden una vez más 6,9 g de dietiléster de ácido malónico y se separa por destilación el etanol durante otras 2 horas a 180 °C. Se enfría la carga y se estabiliza con 1,5 g de Irganox 1076. Se obtiene un poliéster poliol incoloro con un índice de hidroxilo de 70,3 mg de KOH/g, un índice de ácido < 0,1 mg de KOH/g y una viscosidad de 5118 mPas a 25 °C.

15 Síntesis de A2:

20 En un matraz redondo de 4 l dotado con termómetro, tubería para nitrógeno, manta de calentamiento, columna de destilación y agitador se colocan 855,74 g de dietiléster de ácido malónico, 630,87 g de 1,6-hexanodiol, 23,02 g de glicerina y 0,01 g de TTB (butóxido de titanio (IV) CAS: 5593-70-4). Se eleva la temperatura en pasos a 160 °C. Se separa por destilación el etanol durante 7 horas a 160 °C. A continuación se añaden otros 50 g de dietiléster de ácido malónico y se cuece la mezcla de reacción durante 7 h a 160 °C. Se estabiliza el producto con 1,5 g de Irganox 1076. Se obtiene un poliéster poliol incoloro con un índice de hidroxilo de 71 mg de KOH/g, un índice de ácido < 0,1 mg de KOH/g y una viscosidad de 3114 mPas a 25 °C.

Síntesis de A3:

25 En un matraz redondo de 4 l dotado con termómetro, tubería para nitrógeno, manta de calentamiento, columna de destilación y agitador se colocan previamente 141,31 g de ácido adípico, 0,01 g de TTB (butóxido de titanio (IV) CAS: 5593-70-4) y 630,45 g de 1,6-hexanodiol y se calienta a 120 °C. Una vez el ácido ha fundido completamente se eleva la temperatura en pasos a 240 °C y se separa por destilación el agua durante varias horas a 240 °C. Después de 5 h el índice de ácido es de 0,1 mg de KOH/g y se enfría la mezcla de reacción a 150 °C. Se añaden 619,50 g de dietiléster de ácido malónico y se eleva la temperatura de reacción en pasos hasta 180 °C. Después de 11 horas se añaden otros 16,5 g de dietiléster de ácido malónico y se agita la carga durante otras 3 h a 180 °C. Se enfría la carga y se estabiliza con 1,50 g de Irganox 1076. Se obtiene un poliéster poliol incoloro con un índice de hidroxilo de 57,7 mg de KOH/g, un índice de ácido < 0,1 mg de KOH/g y una viscosidad de 4698 mPas a 25 °C.

Síntesis de A4:

35 En un matraz redondo de 4 l dotado con termómetro, tubería para nitrógeno, manta de calentamiento, columna de destilación y agitador se añaden 809,37 g de dietiléster de ácido malónico, 656,28 g de 1,6-hexanodiol y 0,01 g de TTB (butóxido de titanio (IV) CAS: 5593-70-4). Se eleva la temperatura en pasos a 160 °C. Se separa por destilación el etanol durante 4 horas a 160 °C. A continuación se añaden otros 50 g de dietiléster de ácido malónico y se cuece la mezcla de reacción durante 5 h a 160 °C. Se estabiliza el producto con 1,5 g de Irganox 1076. Se obtiene un poliéster poliol incoloro con un índice de hidroxilo de 56,1 mg de KOH/g, un índice de ácido < 0,1 mg de KOH/g y una viscosidad de 3338 mPas a 25 °C.

Métodos:

45 Determinación de la viscosidad: La viscosidad de los polioles fue determinada, cuando no se indique de otro modo, a 25 °C de acuerdo con DIN EN ISO 3219 (1994) con un viscosímetro de rotación Rheotec RC 20 empleando la aguja CC 25 DIN (diámetro de la aguja: 12,5 mm; diámetro interior del cilindro de medición: 13,56 mm) a una tasa de cizallamiento de 50 1/s.

Medición del índice de hidroxilo: los índices de hidroxilo fueron determinados de acuerdo con el método DIN 53240 (1971-12) de anhídrido ftálico y están indicados en mg de KOH/g.

50 Medición del índice de ácido: El índice de ácido fue determinado de acuerdo con DIN EN 1241 (1998-05) y está indicado en mg de KOH/g.

Para la determinación de formaldehído se procedió de manera análoga a ASTM D-5116-06. El tamaño de la cámara era de 4,7 litros. Como muestras de poliuretano se usaron piezas con un tamaño de 110 mm × 100 mm × 25 mm, del interior de la espuma. Durante la medición, la temperatura en la cámara de medición fue de 65 °C, la humedad relativa, fue de 50 %. La tasa de intercambio de aire fue de 3,0 litros por hora. La corriente de aire de escape con aldehídos volátiles del poliuretano fue conducida durante 120 minutos a través de un cartucho de sílice recubierto con 2,4-dinitrofenilhidracina. A continuación, el cartucho de DNPH fue sometido a elución con una mezcla de acetonitrilo y agua. La concentración de formaldehído en el eluato fue determinada mediante HPLC. De acuerdo con esta estructura, el límite de detección para las emisiones de formaldehído está en $\leq 11 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

5

10 Para la determinación de los valores de TVOC se procedió de acuerdo con el VDA 277.

Para la investigación de la adherencia se fabricaron artículos de muestra como se describió anteriormente, en donde se introdujo en el molde una lámina de PVC (lámina de prueba, 0.42 mm, de Benecke-Kaliko, Alemania). Al respecto, la adherencia es evaluada después de una hora de la fabricación, mediante un método subjetivo de prueba. Para ello, se retiró la lámina de PVC de la placa de poliuretano y se evaluó la adherencia en virtud de una escala de valoración de 1 a 5. Al respecto, significa:

15

- 5 ruptura adhesiva, sin adherencia
- 4 ruptura cohesiva, la lámina de PVC puede ser retirada fácilmente de la placa de poliuretano
- 3 ruptura cohesiva, la lámina de PVC puede ser retirada de la placa de poliuretano
- 2 ruptura cohesiva, la lámina de PVC puede ser retirada difícilmente de la placa de poliuretano
- 20 1 ruptura cohesiva, la lámina de PVC puede ser retirada muy difícilmente de la placa de poliuretano

Para una valoración de 1-2 la fuerza de adherencia es por regla general suficiente, como por ejemplo para aplicaciones en automóviles.

Ejemplo general de fabricación

Se preparó la mezcla A mediante mezcla de los siguientes componentes:

87,1	Partes en peso de polioliol A
3,0	Partes en peso de polioliol B
1,5	Partes en peso de TEOA
0,5	Partes en peso de Isopur SU-12021
2,3	Partes en peso de agua
0,4	Partes en peso de Jeffcat DPA
0,2	Partes en peso de Jeffcat ZF10
0,5 o 5	Partes en peso de los compuestos V1-V4 y A1-A4 de acuerdo con la tabla 1.

25

Se mezclaron mutuamente la mezcla A y el isocianato A así como los aditivos de acuerdo con la tabla 1, para un índice de isocianato de 100 y se colocaron en un molde cerrado, de modo que se obtuvieron partes moldeadas con una densidad promedio de 160 g/l.

Propiedades

30

La tabla 1 muestra los valores para TVOC de acuerdo con VDA 277, para emisiones de formaldehído así como para la influencia del poliesterol (b1) sobre los tiempos de reacción después del almacenamiento, y la adherencia:

Tabla 1

	Partes en peso en A	VDA 277 TVOC (ppm)	Formaldehído ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tiempo de inicio/tiempo de elevación después de almacenamiento de una semana a 50 °C		Adherencia
Referencia	-	10	676	11	60	5
V1	0.5	123	64	11	60	5
V1	5	1754	n.m.	12	64	4
V2	0.5	15	198	13	70	5
V2	5	83	14	32	150	5
V3	0.5	104	105	12	60	4
V3	5	1603	n.m.	12	60	4
V4	5	8	660	10	60	1
A1	5	10	58	10	62	1
A2	5	n.m.	36	11	62	1
A3	5	9	62	11	60	1
A4	5	8	43	11	61	2

La tabla 1 muestra que los aditivos V1 a V3 de los ensayos comparativos reducen fuertemente las emisiones de formaldehído, que en sentido opuesto las emisiones de TVOC de acuerdo con VDA 277 frente a la referencia están sin embargo fuertemente elevadas (n.m. representa "no medido"). El compuesto V4 conduce a buena adherencia y muestra bajas emisiones de acuerdo con VDA 277, pero las emisiones de formaldehído están en el intervalo de la referencia. Por el contrario, los compuestos A1 a A4 de acuerdo con la invención muestran tanto una clara reducción de las emisiones de formaldehído como también de las emisiones de acuerdo con VDA 277. Éstas están con valores menores que 20 ppm por debajo de los valores máximos, que son requeridos en el ámbito de la construcción de automóviles. Así mismo, los compuestos A1 a A4 no muestran esencialmente ninguna influencia sobre los tiempos de inicio y elevación después de una semana de almacenamiento de la mezcla A a 50 °C, mientras en particular el compuesto V2 comparativo conduce a valores claramente elevados. Además, los ejemplos que usan los poliesteroles (b1) de acuerdo con la invención muestran una muy buena adherencia sobre una lámina de PVC.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano que en el cual se mezclan
 - (a) poliisocianato,
 - (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos,
 - (c) catalizadores,
 - (d) agente propelente y dado el caso
 - (e) agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento y
 - (f) agentes auxiliares y/o aditivos

hasta dar una mezcla de reacción y se hace reaccionar la mezcla de reacción hasta dar el poliuretano,
- en donde los compuestos (b) poliméricos contienen un poliesterol (b1), obtenible mediante policondensación de un componente ácido con un componente de alcohol, en donde el componente ácido contiene ácido malónico y/o sus derivados y el componente de alcohol contiene un dialcohol alifático con 4 a 12 átomos de carbono y la proporción en peso del poliesterol (b1), referida al peso total de los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos, es de 0,1 a 50 % en peso.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente ácido contiene, aparte de ácido malónico y /o sus derivados, uno o varios otros ácidos dicarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono o sus derivados.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el contenido de ácido malónico y/o derivado de ácido malónico, referido al contenido total de componente ácido, es de 20 a 100 % molar.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el promedio aritmético de peso molecular del poliesterol (b1) es mayor que 750 g/mol.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el promedio de funcionalidad del poliesterol (b1) es de 1 a 8.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el índice de hidroxilo del poliesterol (b1) es de 10 a 300.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos contienen polieteroles.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los catalizadores (c) tienen catalizadores de amina que pueden ser incorporados, que aparte del o de los grupos reactivos frente a isocianatos exhiben uno o varios grupos amino alifáticos terciarios.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador de amina que puede ser incorporado es elegido de entre el grupo consistente en bisdimetilaminopropilurea, bis(N,N-dimetilaminoetoxietil)carbamato, dimetilaminopropilurea, N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminopropiléter), N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminoetiléter), dietiletanolamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, dimetilaminopropilamina, 3-dimetilaminopropil-N,N-dimetilpropano-1,3-diamina, dimetil-2-(2-aminoetoxietanol), (1,3-bis(dimetilamino)-propano-2-ol), N,N-bis-(3-dimetilamino-propil)-N-isopropanolamina, bis-(dimetilaminopropil)-2-hidroxiethyl-amina, N,N,N-trimetil-N-(3 aminopropil)-bis(aminoetiléter), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano-2-metanol y 3-dimetilaminoisopropil-diisopropanolamina o mezclas de ellos.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el poliuretano es parte de un elemento de unión, que contiene un plástico, al cual se une de manera adherente el poliuretano, en donde el elemento de unión es obtenible mediante aplicación de la mezcla de reacción de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 sobre un plástico y dejando reaccionar el plástico hasta dar el poliuretano.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el plástico es un plástico termoplástico.
12. Procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano, en donde se pone en contacto una espuma de poliuretano con un poliesterol (b1).
13. Espuma de poliuretano, obtenible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Espuma de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque el poliuretano es una parte del espacio interior de un automóvil.

15. Uso de una espuma de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 en el interior de espacios cerrados.