



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 538**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 65/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05785663 .5**  
96 Fecha de presentación : **20.09.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1799735**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano.**

30 Prioridad: **28.09.2004 DE 10 2004 047 406**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2008**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Harre, Kathrin;**  
**Ruppel, Raimund y**  
**Eling, Berend**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 308 538 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).

# ES 2 308 538 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano.

5 El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano, especialmente de espumas blandas moldeadas en frío.

10 Son conocidas desde hace mucho tiempo las espumas blandas de poliuretano, así como su obtención mediante la reacción de poliisocianatos con compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato.

15 En la mayoría de los casos, se emplean poliéteralcoholes para tales aplicaciones, que presentan un bloque extremo constituido por unidades de óxido de etileno, usualmente con un contenido comprendido entre un 5 y un 25% en peso, referido al peso del poliéteralcohol, y entre un 70 y un 90% de grupos hidroxilo primarios, para garantizar una reactividad suficiente del polioliol. Los índices de hidroxilo típicos de tales polioles se encuentran en el intervalo comprendido entre 25 y 35 mg de KOH/g. Los poliéteralcoholes citados se obtienen de manera usual mediante adición de óxidos de alquileo sobre sustancias iniciación H-funcionales, especialmente alcoholes difuncionales y/o trifuncionales.

20 Recientemente se utilizan como catalizadores para la adición de los óxidos de alquileo sobre las sustancias de iniciación H-funcionales, con frecuencia, compuestos de cianuros multimetálicos, denominados también catalizadores DMC. Mediante el empleo de los catalizadores DMC pueden obtenerse poliéteralcoholes, que se caracterizan por un contenido menor en componentes insaturados. Otra ventaja del empleo de los catalizadores DMC consiste en su mayor rendimiento espacio-tiempo en comparación con los catalizadores básicos. Sin embargo también tiene inconvenientes. Un inconveniente esencial consiste en la formación de componentes de peso molecular muy elevado en el polioliol, que tienen un efecto muy negativo a la hora de la formación de la espuma. Otro inconveniente consiste en que únicamente pueden adicionarse de manera uniforme el óxido de propileno y mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno. A la hora de la adición de óxido de etileno puro se forman productos con una distribución del peso molecular muy amplia. Tales polioles son, en su mayoría, turbios, tienen una elevada viscosidad, a la hora de la obtención de espumas se plantean dificultades de transformación, las espumas resultantes presentan una elevada susceptibilidad a la hidrólisis.

30 Con el fin de paliar estas carencias, se ha propuesto, por ejemplo, en las publicaciones EP 1,403,301, EP 1,199,323, WO 91/18909, EP 1,277,775 y WO 03/59980, en primer lugar llevar a cabo la adición con catalizadores DMC con óxido de propileno o con mezclas formadas por óxido de etileno y por óxido de propileno, a continuación añadir a los productos intermedios, obtenidos de este modo, catalizadores básicos y llevar a cabo la adición de óxido de etileno. El inconveniente de este procedimiento consiste, de manera especial, en que se requiere una etapa de procedimiento adicional, así como en que el catalizador básico tiene que separarse del producto, de una manera costosa, mientras que, en la mayoría de los casos, el catalizador DMC puede permanecer en el producto.

40 La tarea de la invención consistía en desarrollar un procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano, especialmente de espumas blandas moldeadas de poliuretano, con una buena permeabilidad al aire y con una elevada elasticidad al rebote, según el cual pueda emplearse un poliéteralcohol que pueda ser preparado mediante el empleo de catalizadores DMC.

45 De manera sorprendente se ha encontrado que los poliéteralcoholes, que han sido preparados por medio de catalizadores DMC, presentan a la hora de la obtención un comportamiento como el de los poliéteralcoholes clásicos con un bloque extremo constituido por unidades de óxido de etileno puras, si éstos presentan un índice de hidroxilo en el intervalo comprendido entre 15 y 35 mg de KOH/g, un contenido en óxido de etileno en el intervalo comprendido entre 5 y 18% en peso, referido al peso total del poliéteralcohol, y un bloque extremo constituido por óxido de etileno y por óxido de propileno con un contenido en óxido de etileno situado entre un 25 y un 75% en peso, referido a la cantidad del óxido de etileno en el bloque extremo.

55 El objeto de la invención está constituido, por lo tanto, por un procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano, especialmente de espumas blandas moldeadas de poliuretano, mediante la reacción de a) poliisocianatos con b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato se emplea b) al menos un poliéteralcohol b1) preparado con ayuda de un catalizador DMC, con un índice de hidroxilo en el intervalo comprendido entre 15 y 35 mg de KOH/g, un contenido en óxido de etileno en el intervalo situado entre un 5 y un 18% en peso, referido al peso total del poliéteralcohol, y un bloque extremo constituido por óxido de etileno y por óxido de propileno con un contenido en óxido de etileno situado entre un 25 y un 75% en peso, referido a la cantidad del óxido de alquileo en el bloque extremo, reduciéndose la proporción en masa entre el óxido de propileno y el óxido de etileno en el bloque extremo en el transcurso de la dosificación desde 1:0,05 hasta 1:2, al inicio de la dosificación, a 1:5 hasta 1:20 al final de la dosificación.

65 De manera preferente, los poliéteralcoholes b1), que son empleados de conformidad con la invención, tienen una funcionalidad comprendida entre 2 y 3. La proporción en grupos hidroxilo primarios se encuentra comprendida, de manera preferente, en el intervalo situado entre un 15 y un 50% en moles. Los grupos hidroxilo primarios resultan de las unidades de óxido de etileno.

## ES 2 308 538 T3

La proporción del bloque extremo sobre el peso total del poliéteralcohol b1) se encuentra, de manera especial, comprendida entre un 5 y un 50% en peso, de manera preferente en el intervalo comprendido entre un 10 y un 30% en peso, referido al peso total del poliéteralcohol.

5 En la presente invención se adicionará el bloque extremo al poliéteralcohol b1) modificándose entre sí en el transcurso de la adición la proporción entre ambos óxidos de alquileo. Una forma de proceder de este tipo está descrita en la publicación WO 01/44347. En el caso de la obtención de los poliéteralcoholes, que son empleados de conformidad con la invención, se aumentará en el transcurso de la dosificación del bloque extremo, la proporción del óxido de etileno en la mezcla con respecto a la proporción del óxido de propileno. De manera preferente, se modificará la proporción del óxido de etileno en la mezcla desde, al menos, un 5% en peso hasta, como máximo, un 95% en peso.

15 La obtención de lo poliéteralcoholes b1) se lleva a cabo, como se ha descrito precedentemente, mediante la adición de óxidos de alquileo sobre sustancias de iniciación H-funcionales mediante el empleo de compuestos de cianuros multimetálicos, frecuentemente denominados también catalizadores DMC. Tales compuestos son conocidos y han sido descritos, por ejemplo, en la publicación EP-A 1 053 787 o en la publicación EP-A 0 755 716.

20 De manera preferente, se utilizan alcoholes difuncionales y/o trifuncionales como sustancias de iniciación H-funcionales. De manera preferente, son empleados alcoholes con un peso molecular en el intervalo comprendido entre 62 y 400 g/mol. De manera preferente, son empleados la glicerina, el trimetilolpropano, el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, el butanodiol así como las mezclas arbitrarias formadas por, al menos, dos de los alcoholes citados. De manera especial, se emplea la glicerina y/o el etilenglicol.

25 Para evitar un retraso del arranque de la reacción, que se denomina también período de inducción, se emplean, de manera frecuente, productos de reacción de los alcoholes inferiores, que han sido descritos, con óxidos de alquileo. Estos productos de reacción tienen, en la mayoría de los casos, un peso molecular en el intervalo comprendido entre 400 y 1.000 g/mol. Estos productos de reacción se preparan, de manera preferente, mediante la adición, usualmente catalizada de manera básica, de los óxidos de alquileo sobre los alcoholes citados. Con el fin de evitar un deterioro del catalizador DMC, tiene que retirarse del producto de la reacción por completo el catalizador básico.

30 La obtención de los poliéteralcoholes b1) puede llevarse a cabo según diversas formas de proceder.

35 Una posibilidad consiste en la obtención por tandas. Para ello se disponen en el reactor, en la mayoría de los casos una cuba con agitador, la sustancia de partida y el catalizador, se activan y una vez arrancada la reacción se dosifica el óxido de alquileo. En este caso, se dosifican de manera sucesiva los segmentos individuales de la cadena de poliéter, manteniéndose entre estas dosificaciones, la mayoría de las veces, una fase de reacción final para completar la conversión de los óxidos de alquileo monómeros que se encuentren todavía en el reactor.

40 En una forma preferente de realización del procedimiento en tandas se dosifica, al menos, temporalmente alcohol de bajo peso molecular junto a los óxidos de alquileo. De manera preferente, se lleva a cabo la dosificación de otro alcohol únicamente durante la dosificación del primer segmento de la cadena de poliéter para garantizar una composición uniforme del poliéteralcohol. La dosificación adicional de alcohol ha sido descrita, por ejemplo, en la publicación EP 879 259.

45 En otra forma de realización de la obtención de los poliéteralcoholes b1) se adicionan todos los segmentos o algunos de los segmentos de la cadena de poliéter según un procedimiento en continuo. Con esta finalidad, se aportan de manera continua a un reactor continuo, por ejemplo a una cuba con agitador o a un reactor tubular, el producto intermedio y los óxidos de alquileo y se descarga, en continuo, el producto final. De igual modo, es posible la combinación del procedimiento citado con la dosificación en paralelo de alcoholes de bajo peso molecular. Los procedimientos para la obtención en continuo de los poliéteralcoholes mediante catalizadores DMC han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO 98/03571.

50 La obtención de lo poliéteralcoholes b1) se lleva a cabo bajo las condiciones usuales. Al inicio de la reacción se dispone la sustancia de partida y, en tanto en cuanto sea necesario, se eliminan el agua y otros compuestos fácilmente volátiles. Esto se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, mediante destilación, de manera preferente bajo vacío. En este caso, puede estar presente ya el catalizador en la sustancia de partida, sin embargo es posible también aportar el catalizador solamente tras el tratamiento de la sustancia de partida. En la variante, que ha sido citada en último lugar, el catalizado está expuesto a una menor sollicitación térmica. Como paso previo a la dosificación de los óxidos de alquileo es usual llevar a cabo una inertización del reactor para evitar reacciones no deseadas de los óxidos de alquileo con el oxígeno. A continuación, se lleva a cabo la dosificación de los óxidos de alquileo o bien de la mezcla formada por los óxidos de alquileo y la sustancia de partida, llevándose a cabo la adición en la forma que ha sido descrita precedentemente. La adición de los óxidos de alquileo se lleva a cabo en la mayoría de los casos a presiones en el intervalo comprendido entre 0,01 bar y 10 bares y a temperaturas en el intervalo comprendido entre 50 y 200°C, de manera preferente comprendido entre 90 y 150°C. Se ha observado que la velocidad con la que se dosifican los óxidos de alquileo tiene, de la misma manera, un efecto sobre la reactividad de los poliéteralcoholes formados. Cuanto más rápida sea la dosificación de los óxidos de alquileo, tanto mayor será la reactividad de los poliéteralcoholes resultantes.

65 En una forma preferente de realización de la obtención de los poliéteralcoholes b1) se modificará, a la hora de la dosificación conjunta del óxido de etileno y del óxido de propileno, la proporción cuantitativa de los óxidos de alqui-

## ES 2 308 538 T3

leno entre sí en el transcurso de la dosificación. Este procedimiento ha sido descrito, por ejemplo, en la publicación WO 01/44347 y se denomina también como dosificación dinámica. De manera preferente, se empleará la dosificación dinámica en el caso de la obtención de los poliéteralcoholes, que son empleados para el procedimiento de conformidad con la invención, para la adición del bloque extremo. En este caso se configurará la dosificación dinámica, de manera preferente, de tal manera que la proporción del óxido de propileno en la mezcla se reduzca en el transcurso de la dosificación. De manera preferente, se reducirá la proporción en masa entre el óxido de propileno y el óxido de etileno en el bloque dinámico de 1:0,05 hasta 1:2 al inicio de la dosificación a 1:5 hasta 1:20 al final de la dosificación. En este intervalo es especialmente conveniente la proporción de grupos hidroxilo primarios en el poliéteralcohol.

Tras la adición de los óxidos de alquileo, se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, una fase de reacción final para la conversión completa de los óxidos de alquileo. A continuación, se eliminan de la mezcla de la reacción los monómeros que no han reaccionado y los compuestos fácilmente volátiles, de manera usual mediante destilación. De manera usual, el catalizador DMC puede permanecer en el poliéteralcohol, sin embargo es posible, en principio, eliminarlo total o parcialmente, por ejemplo mediante filtración. El poliéteralcohol acabado se estabiliza de manera usual contra la degradación térmica por oxidación, en la mayoría de los casos mediante la adición de antioxidantes, tales como aminas o fenoles estéricamente impedidos.

Los poliéteralcoholes b1) descritos pueden hacerse reaccionar solos o en mezcla con otros compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno, reactivos con los grupos isocianato, para dar espumas blandas de poliuretano.

La obtención de las espumas blandas de poliuretano, de conformidad con la invención, se lleva a cabo mediante la reacción de los poliéteralcoholes b1) con poliisocianatos. La reacción se lleva a cabo, de manera usual, en presencia de agentes propulsores, de catalizadores y de productos auxiliares y/o aditivos usuales.

Con relación a las materias primas empleadas debe indicarse en particular lo siguiente.

En este caso entran en consideración a título de poliisocianatos todos los isocianatos con dos o varios grupos isocianato en la molécula. En este caso pueden emplearse los isocianatos alifáticos, tales como el hexametilendiisocianato (HDI) o el isoforonadiisocianato (IPDI) o, de manera preferente, los isocianatos aromáticos, tales como el toluilendiisocianato (TDI), el difenilmetanodiisocianato (MDI) o mezclas formadas por difenilmetanodiisocianato y polimetileno-poli-fenileno-poliisocianatos (MDI en bruto). De la misma manera, es posible emplear isocianatos que hayan sido modificados mediante la incorporación de grupos uretano, uretodiona, isocianurato, alofanato, uretonimina y otros grupos, que se denominan isocianatos modificados.

De manera preferente, a título de poliisocianatos a) se emplearán el TDI o el MDI, sus homólogos superiores y/o sus productos de reacción con compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato.

Para la obtención de las espumas blandas en bloque se empleará, de manera especial, el TDI, mientras que para la obtención preferente de las espumas moldeadas se emplearán, de manera preferente, el MDI y sus homólogos superiores.

De manera preferente, pueden emplearse polioles a título de compuestos con al menos dos grupos reactivos con los grupos isocianato que, en caso necesario, pueden ser emplearse en mezcla con los poliéteralcoholes b1). Los poliéterpolioles y los poliésterpolioles tienen el significado industrial máximo entre los polioles. Los poliéterpolioles, que son empleados para la obtención de los poliuretanos, se preparan, en la mayoría de los casos, mediante adición con catálisis básica de óxidos de alquileo, especialmente de óxido de etileno y/o de óxido de propileno, sobre sustancias de iniciación H-funcionales. Los poliésterpolioles se preparan, en la mayoría de los casos, mediante esterificación de ácidos carboxílicos polifuncionales con alcoholes polifuncionales. Los polioles empleados presentan, de manera preferente, un índice de hidroxilo en el intervalo comprendido entre 20 y 100 mg de KOH/g y una funcionalidad en el intervalo comprendido entre 2 y 4.

En una forma de realización especial de la invención, el componente b) puede contener, al menos, un denominado polioli de injerto. Tales polioles se preparan mediante polimerización *in situ* de monómeros etilénicamente insaturados, de manera especial de estireno y/o de acrilonitrilo, en polioles de soporte, de manera preferente en poliéteralcoholes. La polimerización se lleva a cabo, de manera usual, en presencia de iniciadores, de reguladores de la polimerización y de polioles con enlaces etilénicamente insaturados incorporados, frecuentemente también denominados macrómeros. Tales polioles son conocidos desde hace mucho tiempo y han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO 03/78496. Los polioles de injerto, preferentes para el procedimiento de conformidad con la invención, tienen un índice de hidroxilo en el intervalo comprendido entre 10 y 50 mg de KOH/g, una funcionalidad comprendida entre 2 y 3 y un contenido en materia sólida comprendido entre un 35 y un 50% en peso. Las espumas preparadas mediante el empleo de los polioles de injerto se caracterizan por una elevada dureza y por una propiedad mejorada de células abiertas.

En otra forma de realización de la invención, el componente b) puede contener, al menos, un poliéter terminado en amino. La cadena de poliéter de estos compuestos contiene, de manera preferente, únicamente unidades de óxido de propileno. Tales productos son conocidos desde hace mucho tiempo y son fabricados, por ejemplo, por la firma Huntsman y son comercializados bajo la marca registrada Jeffamine®. Son preferentes la Jeffamine® D2000 difuncional, con un peso molecular de 2.000 y la Jeffamine® T5000 trifuncional con un peso molecular de 5.000. Las espumas de poliuretano, preparadas mediante el empleo de estos poliéteres terminados en amino, se caracterizan por una aptitud a la transformación mejorada y por una propiedad mejorada de células abiertas.

## ES 2 308 538 T3

Por otra parte, pueden aportarse preferentemente otros polioles, tales como los polipropilenglicoles o los polietilenglicoles con pesos moleculares comprendidos entre 400 y 4.000 g/mol o los óxido de etileno-óxido de propileno-poliéter-polioles con un contenido en óxido de etileno comprendido entre un 50 y un 80% y con índices de hidroxilo comprendidos entre 28 y 55 mg de KOH/g. Tales polioles se emplean para mejorar la aptitud a la transformación y las propiedades mecánicas. Estos polioles pueden prepararse mediante el empleo de DMC o de KOH a título de catalizador.

A los compuestos con, al menos, dos grupos reactivos con los grupos isocianato, pertenecen también los prolongadores de cadenas y/o los reticulantes, que pueden emplearse en caso dado de manera concomitante. En este caso se trata de aminas y/o de alcoholes, al menos difuncionales, con pesos moleculares en el intervalo comprendido entre 60 y 400 g/mol.

Como agentes propulsores se emplearán, en la mayoría de los casos, el agua, compuestos gaseosos a la temperatura de reacción correspondiente a la reacción del uretano, inertes frente a los productos de partida de los poliuretanos, que se denominan agentes propulsores de acción física, así como mezclas de los mismos. Como agentes propulsores, de acción física, se emplearán, en la mayoría de los casos, hidrocarburos con 2 hasta 6 átomos de carbono, hidrocarburos halogenados con 2 hasta 6 átomos de carbono, cetonas, acetales, éteres, gases inertes tales como el dióxido de carbono o gases nobles.

Como catalizadores se emplearán, de manera preferente, aminocompuestos y/o compuestos metálicos, especialmente sales de metales pesados y/o compuestos organometálicos. Como catalizadores se emplearán, de manera especial las aminas terciarias conocidas y/o compuestos organometálicos. Como compuestos organometálicos entran en consideración, por ejemplo, los compuestos de estaño tales como, por ejemplo, las sales de estaño(II) de los ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo el acetato de estaño-(II), el octoato de estaño-(II), el etilhexoato de estaño-(II) y el laurato de estaño-(II) y las sales de dialquilestaño-(IV) de los ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo el diacetato de dibutil-estaño, el dilaurato de dibutilestaño, el maleato de dibutilestaño y el diacetato de dioctilestaño. Como aminas orgánicas, usuales para esta finalidad, pueden citarse a título de ejemplo: la trietilamina, el 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano, la tributilamina, la dimetilbencilamina, la N,N,N',N'-tetrametilendiamina, la N,N,N',N'-tetrametil-butano-diamina, la N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, la dimetilciclohexilamina. Los catalizadores descritos pueden emplearse solos o en forma de mezclas.

Como agentes auxiliares y/o como aditivos se emplearán, por ejemplo, agentes propulsores, agentes protectores contra la llama, colorantes, materiales de carga y/o agentes de refuerzo.

En la industria es usual mezclar todas las materias primas con excepción de los poliisocianatos para formar un denominado componente polioliol y éste se hace reaccionar con los poliisocianatos para dar el poliuretano.

La obtención de los poliuretanos puede llevarse a cabo de conformidad con los procedimientos denominados de una sola operación (one-shot) o puede llevarse a cabo según el procedimiento con prepólmico.

Una recopilación sobre las materias primas para la obtención de los poliuretanos así como de los procedimientos empleados con esta finalidad se encuentra, por ejemplo, en el manual *Kunststoffhandbuch*, tomo 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Viena, 1ª edición 1966, 2ª edición 1983 y 3ª edición 1993.

Las espumas blandas de poliuretano, preparadas según el procedimiento de conformidad con la invención, se caracterizan por una elevada permeabilidad al aire y por buenas propiedades mecánicas, especialmente por una buena elasticidad al rebote.

La invención se explicará con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

### 50 Ejemplo 1

#### *Obtención de los poliéteralcoholes*

La síntesis se llevó a cabo en un autoclave con agitador de 10 litros, limpiado y secado. Se introdujo en la cuba con agitador la cantidad de compuesto de partida, necesaria según el índice de hidroxilo deseado, calculada según: cantidad = 8 kg \* índice de OH final/índice de OH inicial y se combinó con 125 ppm de un compuesto de cianuro multimetálico, preparado a partir de acetato de cinc y de ácido hexacianocobáltico en presencia de un agente tensioactivo según el ejemplo 1 de la publicación EP 0 862 947. El compuesto de partida fue en los ejemplos 1 a 18 (polioles trifuncionales) de la tabla 1 un propoxilato de glicerina con un índice de OH de 142 mg de KOH/g, en el ejemplo 19 (polioli difuncional) un propoxilato de propilenglicol con un índice de OH de 240 mg de KOH/g, habiéndose preparado ambos mediante catálisis con KOH con eliminación subsiguiente del catalizador básico.

El contenido de la cuba se inertizó con nitrógeno y se trató, en conjunto, durante 1 hora a 120°C en vacío. Se dosificaron a 120°C las cantidades de óxidos de alquileno indicadas, a las velocidades de dosificación, en la tabla. Una vez concluida la dosificación se siguió agitando hasta constancia de presión y seguidamente se desgasificó la mezcla de la reacción a 105°C y 10 mbares. El producto resultante se combinó con 500 ppm de Irganox 1135 como antioxidante, como paso previo a su empleo ulterior.

## ES 2 308 538 T3

Los valores característicos de los poliéteralcoholes resultantes pueden verse igualmente en la tabla.

La determinación de los valores característicos se llevó a cabo según los métodos siguientes:

- 5 La determinación del contenido en grupos hidroxilo primarios a partir del óxido de etileno y del óxido de propileno se llevó a cabo mediante derivatización de los grupos hidroxilo del poliéteralcohol con isocianato de tricloroacetilo y a continuación medida con un espectrómetro de RMN BRUKER DPX 250 con cabeza de la muestra invertida, apantallada en forma de z, de 5 mm. En este caso tienen picos diferentes los grupos hidroxilo primarios procedentes del óxido de etileno, los grupos hidroxilo primarios procedentes del óxido de propileno y los grupos hidroxilo secundarios.
- 10 En la tabla 1 se han indicado respectivamente los grupos hidroxilo primarios procedentes de las unidades de óxidos de etileno. La viscosidad de los polioles se midió a 25°C según las normas DIN 53018 y 53019, los índices de hidroxilo se midieron según la norma DIN 53240.

TABLA 1

15

Polioles de conformidad con la invención:

Ejemplo Nr.	Composición				Velocidad de dosificación en el bloque dinámico			Viscosidad mPa.s
	Índice de OH	PO core	PO tip	EO tip	PO-PO(*)	EO-EO(**) 1°OH		
	mg de KOH/g	%*	%*	%*	kg/h- kg/h	kg/h- kg/h	%**	
1	26	82	6	10	0,5-0,1	0,1-0,99	29	1.300
2	32	76	8	14	0,5-0,1	0,5-0,5	31	1.390
3	26	72	10	16	0,5-0,1	0,5-0,5	36	1.290
4	32	82	6	10	0,5-0,1	0,5-0,5	27	1.370
5	24	76	6	16	0,5-0,1	0,1-1,73	31	1.840
6	24	74	14	10	0,5-0,1	0,1-0,33	26	1.450
7	31	82	6	10	0,5-0,1	0,5-0,5	26	1.600
8	24	82	6	10	0,5-0,1	0,1-0,92	29	1.710
9	22	82	6	10	0,5-0,1	0,1-0,92	31	1.640
10	21	78	6	14	0,5-0,1	0,7-0,7	32	1.870
11	23	78	6	14	0,5-0,1	0,3-1,13	31	2.080
12	22	74	6	18	0,5-0,1	0,9-0,9	40	2.660
13	22	74	6	18	0,5-0,1	0,3-1,54	40	3.000
14	22	72	16	10	0,5-0,1	0,19-0,19	28	1.870

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 538 T3

Poliolos de conformidad con la invención:									
		Composición			Velocidad de dosificación en el bloque dinámico				
Ejemplo Nr.	Índice de OH	de PO core	PO tip	EO tip	PO-PO(*)	EO-EO(**) 1°OH			Viscosidad
	mg de KOH/g	%*	%*	%*	kg/h- kg/h	kg/h- kg/h	%**	mPa.s	
15	21	72	16	10	0,5-0,1	0,1-0,24	25	1.830	
16	22	62	23	14	0,5-0,1	0,2-0,2	21	1.790	
17	20	68	20	12	0,5-0,1	0,2-0,2	22	2.020	
18	25	67	20	12	0,5-0,1	0,2-0,2	21	1.410	
19	20	72	16	10	0,5-0,1	0,1-0,25	24	1.310	

\* referido al peso del poliéteralcohól

\*\* grupos hidroxilo primarios de óxido de etileno

Core - bloque interno

Tip - bloque extremo

Velocidad de dosificación en el bloque dinámico, significando:

(\*) velocidad de dosificación de PO al inicio y velocidad de dosificación de PO al final, ambas en kg/h

(\*\*) velocidad de dosificación de EO al inicio y velocidad de dosificación de EO al final, ambas en kg/h.

## ES 2 308 538 T3

### *Poliolos de los ejemplos comparativos*

Ejemplo  Comparativo Nr.	Composición				Velocidades de dosificación en el bloque dinámico			
	Índice de OH	PO core	PO tip	EO tip	PO-PO	EO-EO	1°OH	Viscosidad
	mg de KOH/g	%*	%*	%*	kg/h-kg/h	kg/h-kg/h	%**	mPas
I	55	76	8	13	0,5-0,1	0,5-0,5	34	580
II	35	54	11	33	2,5-0,1	3,9	56	1.720
III	34	54	11	33	0,5-0,1	0,9	54	1.580
IV	34	68	11	19	0,5-0,1	0,5-0,5	40	945
V	27	66	12	20	0,5-0,1	0,5-0,5	40	1.380
VI	22	68	11	19	0,5-0,1	0,5-0,5	36	1.730

#### *Obtención de los isocianatos*

Como componentes B sirvieron las siguientes composiciones de isocianato. Las composiciones de isocianato 1 a 5 se obtuvieron mediante simple mezcla a 50°C de tres isocianatos. Estos tres isocianatos eran: MDI polímero con un contenido en NCO del 31,5% en peso, (isocianato 1), 4,4-MDI puro (isocianato 2) y una mezcla 50/50 en peso formada por 2,4-MDI y por 4,4-MDI (isocianato 3). Tras la mezcla se enfriaron las composiciones de isocianato hasta la temperatura ambiente y se emplearon como tales.

	Comp. de isocianato 1	Comp. de isocianato 2	Comp. de isocianato 3	Comp. de isocianato 4	Comp. de isocianato 5
Isocianato 1	60 %	50 %	40 %	30 %	20 %
Isocianato 2	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %
Isocianato 3	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %

La obtención de los prepolímeros de isocianato P1 y P2 se llevó a cabo de la manera siguiente. En primer lugar se calentó a 80°C una de las mezclas de isocianato precedentemente citadas, en un matraz de vidrio. A continuación se añadió gota a gota, en el transcurso de media hora, bajo agitación, un óxido de etileno-óxido de propileno-poliéter-poliol basado en glicerina, polimerizado de manera estadística, con un índice de hidroxilo de 42 mg de KOH/g y con

## ES 2 308 538 T3

un contenido en óxido de etileno del 75% en peso. La proporción en peso entre el polioliol y el isocianato fue en todos los casos de 15/85. Esta mezcla se agitó durante 2 horas a 80°C. A continuación se enfrió el prepolímero y se determinó el valor NCO.

5 Se preparó el P3 a partir del isocianato 3, únicamente se añadió como componente polioliol una mezcla formada por el óxido de etileno-óxido de propileno-poliéter-polioliol basado en glicerina, polimerizado de manera estadística, con un índice de hidroxilo de 42 mg de KOH/g y con un contenido en óxido de etileno del 75% en peso que ha sido citado precedentemente, así como un poliéterol basado en glicerina con un índice de hidroxilo de 55 mg de KOH/g con un  
10 bloque interno de óxido de etileno-óxido de propileno polimerizado de manera estadística (proporción en EO 5%) y un bloque extremo de óxido de etileno puro, siendo la cantidad total en óxido de etileno en el bloque extremo del 5,6% de la masa total. La proporción de mezcla entre el polioliol con un índice de hidroxilo de 42 mg de KOH/g y el polioliol con un índice de hidroxilo de 55 mg de KOH/g fue de 60 a 40 y la proporción en peso de la mezcla de polioliol y el isocianato fue de 12 a 88.

15

	Comp. de isocianato P1	de Comp. de isocianato P2	de Comp. de isocianato P3
20 Isocianato	Comp. de isocianato 1	de Comp. de isocianato 1	de Comp. de isocianato 1
25 Valor de NCO (%)	26,9	27,1	28,6

### 30 *Obtención de las espumas*

Se prepararon espumas blandas por mezcla de un componente polioliol (componente A) con un componente isocianato (componente B) con un índice de 100.

35 El componente A estaba constituido por:

- 100 partes de polioliol,
- 3,2 partes de agua,
- 40 • 0,8 partes del catalizador Dabco® 33 LV (Air Products),
- 1 parte del estabilizante Tegostab® B 8616 (Goldschmidt),

45

La formulación de polioliol se pesó, según las indicaciones de la receta, en una balanza de laboratorio a temperatura ambiente y se agitó durante media hora con un número de revoluciones de 1.000 revoluciones/minutos. Esta mezcla (componente A) se enfrió hasta la temperatura ambiente y a continuación pudo transformarse en espuma. Para la transformación en espuma se pesaron en un vaso de precipitados adecuado las cantidades necesarias del componente A y del componente B. De manera opcional pudo añadirse dilaurato de dibutilestano (DBTDL) a título de catalizador, para mejorar la estabilidad del procedimiento de formación de la espuma. La cantidad de DBTDL se indica en porcentaje con respecto al polioliol.

55 A continuación se agitaron aproximadamente durante 7 segundos los componentes a 1.400 revoluciones/minuto y la mezcla, con una masa de 250 g, se introdujo a continuación en un cubo de 2 litros. Se determinaron el tiempo de arranque, el tiempo de fraguado y el tiempo de ascenso. Las espumas se nivelaron a mano en el transcurso de 30 minutos.

60 Las espumas se aserraron a medida para dar probetas y se midieron la densidad (DIN EN ISO 8307), la permeabilidad al aire, la elasticidad al rebote (DIN EN ISO 845) y la dureza a la compresión con un 40% de compresión (DIN EN ISO 3386). En algunas espumas se midieron también la deformación residual bajo presión (DIN EN ISO 1856), la resistencia a la tracción y la dilatación a la rotura (DIN EN ISO 1798) y la resistencia a la propagación del desgarro (DIN 53515).

65 Para la determinación de la permeabilidad al aire de la espuma se midió su resistencia al flujo frente a una corriente de aire. La figura 1 muestra el montaje del aparato de medida. El aire se insufla a 17 m<sup>3</sup>/h a 20°C sobre una probeta de espuma con unas dimensiones de 80 x 80 x 50 mm<sup>3</sup>. La placa metálica superior está apoyada por cuatro apoyos (1 x 1 x 4,5 cm<sup>3</sup>) de tal manera que, durante la medida la espuma es sometida a una compresión del 10% aproxi-

## ES 2 308 538 T3

madamente. Según sea la proporción de células abiertas de la espuma, una determinada proporción del aire pasa a través de la espuma. Se mide la presión que se forma en este caso. La presión es una magnitud de la característica de células abiertas de la espuma. Para las aplicaciones prácticas la presión debería ser menor que 20 mbares. Tanto la estructura de polioliol así como, también, la composición de isocianato tienen un gran influjo sobre la proporción de células abiertas de la espuma. La composición de isocianato se elegirá para un polioliol determinado de tal manera que la densidad de la espuma se encuentre por debajo de 46 kg/m<sup>3</sup> y que la resistencia al flujo se encuentre por debajo de 20 mbares.

### 10 Ejemplo 1

#### Serie 1

15	Poliol		1	2	3	4	5	6	7	8
	Comp. isocianato		2	3	4	2	2	2	2	1
	Sn	%	0,3	0,3	0,3	0,6	0,2	0	0,4	0,4
	Tiempo de arranque	Seg.	18	12	15	17	15	23	15	15
20	Tiempo de fraguado	Seg.	60	37	50	55	43	98	52	55
	Tiempo de ascenso	Seg.	105	55	70	62	85	185	90	95
	Densidad	Kg/m <sup>3</sup>	39	32	43,4	36,1	34,4	40,9	37,5	40,8
	Permeabilidad al aire	mbar	15	-	-	8,5	13	13	15	7
25	Elasticidad al rebote	%	59	-	-	52,2	58,7	55,2	57	62
	Dureza con un 40% de compresión	kPa	3,7	-	-	2,9	3,0	4,7	3,5	3,2

30

#### Serie 1 (continuación)

35	Poliol		9	10	11	12	13	14	15
	Comp. isocianato		1	1	2	1	2	2	1
	Sn	%	0,4	0,5	0,5	0,6	0,3	0	0
	Tiempo de arranque	Seg.	17	17	16	17	17	22	26
40	Tiempo de fraguado	Seg.	60	49	60	47	42	95	105
	Tiempo de ascenso	Seg.	103	75	75	65	75	180	180
	Densidad	Kg/m <sup>3</sup>	41,9	39,1	36,2	35,9	39,1	40,6	43
45	Permeabilidad al aire	mbar	10	10	8	7	18	11	16
	Elasticidad al rebote	%	61	58	59,6	56,6	56,8	55	55,6
50	Dureza con un 40% de compresión	kPa	3,3	3,5	-	-	4,0	4,1	3,7

55

60

65

## ES 2 308 538 T3

### Ejemplo 2

#### *Aplicación de prepolímeros en la preparación de la espuma*

5 Serie 2

10	<b>Poliol</b>		<b>3</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
	<b>Comp. de isocianato</b>		<b>P1</b>	<b>P1</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P2</b>
15	<b>Sn</b>	<b>%</b>	<b>0</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>
	<b>Tiempo de arranque</b>	<b>Seg.</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>21</b>
20	<b>Tiempo de fraguado</b>	<b>Seg.</b>	<b>80</b>	<b>48</b>	<b>58</b>	<b>60</b>	<b>63</b>
	<b>Tiempo de ascenso</b>	<b>Seg.</b>	<b>230</b>	<b>105</b>	<b>110</b>	<b>130</b>	<b>135</b>
25	<b>Densidad</b>	<b>Kg/m<sup>3</sup></b>	<b>45,3</b>	<b>38,4</b>	<b>39,3</b>	<b>38,2</b>	<b>40,5</b>
	<b>Permeabilidad al aire</b>	<b>Mbar</b>	<b>18</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	<b>13</b>
30	<b>Elasticidad al rebote</b>	<b>%</b>	<b>60,6</b>	<b>61,5</b>	<b>55,1</b>	<b>56,1</b>	<b>50,8</b>
	<b>Dureza con un 40 % de compresión</b>	<b>KPa</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

35

### Ejemplo 3

#### *Aplicación de una mezcla formada por diol y triol*

40

En este caso el componente polioliol estaba constituido por 50 partes en peso del polioliol 15 trifuncional, por 50 partes en peso de un polioliol 19 difuncional y por 3,2 partes en peso de agua, 1,0 parte en peso de Tegostab® B 8616 y 0,8 partes en peso de Dabco® 33 LV. Con un índice de 95 se transformó en espuma el componente polioliol con el prepolímero de la composición de isocianato P3.

45

El componente polioliol se pesó en una balanza de laboratorio a temperatura ambiente según los datos de la receta y se agitó durante media hora con un número de revoluciones de 1.000 revoluciones/minuto. El componente polioliol se enfrió hasta la temperatura ambiente y a continuación pudo transformarse en espuma. Para la formación de la espuma se introdujeron en un cubo adecuado las cantidades necesarias de componente polioliol (A) y de componente isocianato (B). La cantidad total de A y de B fue de 1.300 g.

50

A continuación se agitaron aproximadamente durante 10 segundos los componentes a 1.500 revoluciones/minuto, en un cubo, y la mezcla se coló a continuación en una caja con unas dimensiones de 40 cm \* 40 cm \* 40 cm. Se determinaron el tiempo de arranque, el tiempo de formación de hilos y el tiempo de ascenso.

55

Al cabo de una fase de endurecimiento comprendida entre 1 y 2 horas se niveló la espuma y se cerraron a medida probetas.

60

65

## ES 2 308 538 T3

	<b>Tiempo de arranque</b>	<b>s</b>	<b>14</b>
5	<b>Tiempo de formación de hilos</b>	<b>s</b>	<b>100</b>
	<b>Tiempo de ascenso</b>	<b>s</b>	<b>165</b>
10	<b>Permeabilidad al aire</b>	<b>mbar</b>	<b>9</b>
	<b>Elasticidad al rebote</b>	<b>%</b>	<b>54</b>
15	<b>Peso específico</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	<b>41,8</b>
	<b>Dureza con un 40 % de compresión</b>	<b>kPa</b>	<b>2,9</b>
20	<b>Deformación residual bajo presión</b>	<b>%</b>	<b>3,4</b>
	<b>Resistencia a la tracción</b>	<b>kPa</b>	<b>97</b>
25	<b>Dilatación a la rotura</b>	<b>%</b>	<b>123</b>
30	<b>Resistencia a la propagación del desgarro</b>	<b>N/mm</b>	<b>0,54</b>

### Ejemplo 4

#### 35 *Espuma blanda mediante el empleo de TDI como isocianato*

Las espumas blandas se prepararon por mezcla de un componente polioliol (componente A) con toluilendiisocianato (80/20, componente B) con un índice de 110.

40 El componente A estaba constituido por:

- 100 partes de polioliol,
- 2,25 partes de agua,
- 45 • 0,8 partes de dietanolamina,
- 0,8 partes del estabilizante Tegostab B 8681 LF (Goldschmidt),
- 50 • 0,8 partes del catalizador Lupragen N201 (BASF),
- 0,05 partes del catalizador Lupragen N206 (BASF),
- 55 • 0,03 partes de dilaurato de dibutilestano.

Se pesó el componente polioliol, sin laurato de dibutilestano, en una balanza de laboratorio a temperatura ambiente según las indicaciones de la receta y se agitó durante media hora con un número de revoluciones de 1.000 revoluciones/minuto. El componente A se enfrió hasta la temperatura ambiente y a continuación pudo transformarse en espuma.

60 Para la formación de la espuma se dispusieron 1.300 g de componente polioliol y de componente isocianato en un cubo adecuado y se añadió la cantidad correspondiente de laurato de dibutilestano con relación a la receta precedentemente indicada.

65 A continuación, se agitaron aproximadamente durante 10 segundos los componentes a 1.500 revoluciones/minuto y la mezcla se coló a continuación en una caja con unas dimensiones de 40 cm \* 40 cm \* 40 cm. Se determinaron el tiempo de arranque y el tiempo de ascenso.

## ES 2 308 538 T3

Al cabo de una fase de endurecimiento de 24 horas se nivelaron las espumas y se aserraron a medida para dar probetas.

5	<b>Poliol</b>		<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
	<b>Tiempo de arranque</b>	<b>S</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>7</b>
10	<b>Tiempo de ascenso</b>	<b>S</b>	<b>120</b>	<b>115</b>	<b>135</b>
	<b>Peso específico</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	<b>38,4</b>	<b>38,4</b>	<b>37,6</b>
15	<b>Permeabilidad al aire</b>	<b>Mbar</b>	<b>20</b>	<b>19</b>	<b>16</b>
	<b>Elasticidad al rebote</b>	<b>%</b>	<b>55</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
20	<b>Dureza con un 40 % de compresión</b>	<b>KPa</b>	<b>2,8</b>	<b>2,7</b>	<b>2,6</b>
	<b>Deformación residual bajo presión</b>	<b>%</b>	<b>4,5</b>	<b>5,8</b>	<b>4,1</b>
25	<b>Resistencia a la tracción</b>	<b>KPa</b>	<b>85</b>	<b>92</b>	<b>84</b>
	<b>Dilatación a la rotura</b>	<b>%</b>	<b>192</b>	<b>212</b>	<b>186</b>
30	<b>Resistencia a la propagación del desgarro</b>	<b>N/mm</b>	<b>0,72</b>	<b>0,78</b>	<b>0,70</b>

35

### Ejemplo 5

*Espuma blanda con empleo de un poliéterpoliol terminado en amino*

40

El producto Jeffamin T5000 es un polipropilenglicol terminado en amino de la firma Huntsmann.

El componente poliol estaba constituido por 90 partes en peso de poliol 15, por 10 partes en peso de Jeffamin® T5000, por 3,2 partes en peso de agua, por 1,0 parte en peso de Tegostab® B 8616 y por 0,8 partes en peso de Dabco® 33 LV.

45

El componente poliol se transformó en espuma con el prepolímero del componente isocianato P3, con un índice de 95, como se ha descrito en el ejemplo 3, y se midieron las propiedades mecánicas.

50

50	<b>Tiempo de arranque</b>	<b>s</b>	<b>14</b>
	<b>Tiempo de formación de hilos</b>	<b>s</b>	<b>75</b>
55	<b>Tiempo de ascenso</b>	<b>s</b>	<b>130</b>
	<b>Permeabilidad al aire</b>	<b>mbar</b>	<b>19</b>
60	<b>Elasticidad al rebote</b>	<b>%</b>	<b>52</b>
	<b>Densidad en bruto</b>	<b>g/L</b>	<b>40,3</b>
65			

## ES 2 308 538 T3

### Ejemplo 6

#### *Espuma blanda mediante el empleo de un polioli de injerto*

5 Se empleó un poliéteralcohol, preparado según la rutina del ejemplo 1, a partir de 1,65 kg de sustancia de partida, sobre la que se adicionaron en primer lugar 4,11 kg de óxido de propileno y a continuación una mezcla constituida respectivamente por 1,12 kg de óxido de etileno y óxido de propileno, aumentándose la velocidad de dosificación del óxido de etileno en el transcurso de la dosificación desde 0,2 kg/h hasta 1,0 kg/h y disminuyéndose la velocidad de dosificación del óxido de propileno en el transcurso de la dosificación desde 1,0 kg/h hasta 0,2 kg/h. El poliéteralcohol  
10 tenía un índice de hidroxilo de 32,3 mg de KOH/g, una viscosidad a 25°C de 919 mPa·s y un contenido en grupos hidroxilo primarios del 39% (poliol 20).

Se preparó un componente polioli a partir de 90 partes en peso de polioli 20, 10 partes en peso de un polioli de injerto con un índice de hidroxilo de 20 mg de KOH/g y un contenido en materia sólida formada por estireno y por acrilonitrilo en la proporción en peso de 1:1, de 43,5% en peso (Lupranol® L 4800 de la firma BASF AG), 1,30 partes en peso de solución acuosa al 80% de trietanolamina, 0,21 partes en peso del catalizador N 201 de la firma BASF AG, 0,03 partes en peso del catalizador N 206 de la firma BASF AG, 0,10 partes en peso del catalizador Kosmos® 29 de la firma Goldschmidt AG, 2,50 partes en peso del estabilizante de la espuma Tegostab® B 4380 de la firma Goldschmidt AG y 2,50 partes en peso de agua. Este componente se transformó en espuma con el prepolímero 2 con un índice de  
15 20 95. La temperatura del molde era de 45°C. La pieza moldeada que se formó tenía un tacto similar al látex.

#### Ejemplo comparativo 1

De conformidad con el protocolo de ensayo, que se ha descrito en el ejemplo 1, no fue posible la preparación de espumas a partir de los polioli I hasta VI mediante optimización de los isocianatos 1 hasta 5. En todos los casos se obtuvieron espumas que, o bien eran demasiado inestables o bien tenían una proporción demasiado elevada de células cerradas. En el caso, que ha sido citado en primer lugar, esto puede conducir, en casos extremos, al colapso de la espuma, en otro caso, conduce a una espuma con células groseras con densidades claramente mayores que las que eran de esperar. En el segundo de los casos, las espumas mostraron, en el caso extremo, una contracción o una permeabilidad al aire claramente reducida. Cuando el establecimiento de la presión medido es mayor que 20 mbares, la espuma se considera como demasiado cerrada.  
25 30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano, especialmente de espumas blandas moldeadas de poliuretano mediante la reacción de

a) poliisocianatos con

b) compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato,

10 **caracterizado** porque como compuestos b) con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato se emplean, al menos, un poliéteralcohol b1), preparado con ayuda de un catalizador DMC, con un índice de hidroxilo en el intervalo comprendido entre 15 y 35 mg de KOH/g, con un contenido en óxido de etileno en el intervalo comprendido entre un 5 y un 18% en peso, referido al peso total del poliéteralcohol, y con un bloque extremo, constituido por óxido de etileno y por óxido de propileno, con un contenido en óxido de etileno comprendido entre un 25 y un 75% en peso, referido a la cantidad del óxido de alquileno en el bloque extremo, reduciéndose en el transcurso de la dosificación la proporción en masa entre el óxido de propileno y el óxido de etileno en el bloque extremo de 1:0,05 hasta 1:2, al inicio de la dosificación, a 1:5 hasta 1:20, al final de la dosificación.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción del bloque extremo en el poliéteralcohol b1), sobre el peso total del poliéteralcohol se encuentra en el intervalo comprendido entre un 5 y un 50% en peso, referido al peso total del poliéteralcohol.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliéteralcohol b1) presenta un contenido en grupos hidroxilo primarios comprendido entre un 15 y un 50% en moles.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se modifica la proporción cuantitativa entre los óxidos de alquileno entre sí, en el transcurso de la dosificación, en el poliéteralcohol b1), durante la dosificación conjunta de óxido de etileno y de óxido de propileno.

30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compuestos b) con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, contienen, al menos, un polioliol, que puede prepararse mediante la polimerización *in situ* de monómeros etilénicamente insaturados en polioles de soporte.

35 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compuestos b) con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, contienen, al menos, un poliéter terminado en amino.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como poliisocianatos a) se emplean el MDI y/o sus productos de reacción con compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato.

40 8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea TDI a título de poliisocianato.

9. Espumas blandas de poliuretano, que pueden ser preparadas según una de las reivindicaciones 1 a 8.

45

50

55

60

65

FIG.1

