

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 765**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/34</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/3492</b>	(2006.01)	<b>C08G 101/00</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/54</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/16</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/18</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/22</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/24</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/40</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2017 PCT/US2017/053167**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018 WO18063959**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2017 E 17780953 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 3519491**

54 Título: **Espuma de poliuretano flexible de inflamabilidad reducida**

30 Prioridad:

**29.09.2016 US 201662401584 P**

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

**07.11.2024**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**PORCELLI, LUCIE;  
CASATI, FRANCOIS M. y  
COOKSON, PAUL**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 985 765 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

Espuma de poliuretano flexible de inflamabilidad reducida

5 **Campo técnico**

La presente descripción se refiere a espuma de poliuretano y más concretamente a espuma de poliuretano flexible que tiene inflamabilidad reducida.

10 **Antecedentes**

Las espumas de poliuretano se preparan generalmente mediante la reacción de un poliisocianato con un polioliol, que generalmente es un polioxialquileno poliéter polioliol con funcionalidad hidroxilo. Controlando la funcionalidad del poliisocianato y el peso molecular y la funcionalidad del polioliol, se pueden preparar espumas de poliuretano que varían desde espumas flexibles excepcionalmente blandas hasta espumas bastante rígidas.

Para aumentar las propiedades mecánicas de las espumas de poliuretano, se ha vuelto habitual utilizar polioles que contienen sólidos dispersos. Las dispersiones de polioles habituales son, por ejemplo, los llamados “polioles de injerto”, que son dispersiones estables de polímeros vinílicos, en general homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo y estireno. Tales polioles pueden aumentar la capacidad de carga de las espumas de poliuretano, por ejemplo, cuando se usan como único componente polioliol o mezcladas con poliéter polioles convencionales. A estas mezclas también se les pueden añadir otros polioles, por ejemplo, poliéster polioles, así como prolongadores de cadena tales como dioles de cadena corta, diaminas o alcanolaminas.

El documento US 2006/058410 A1 describe un proceso para preparar un polioliol que comprende material particulado en forma dispersa, haciendo reaccionar un poliisocianato basado en MDI y un polioliol que tiene un peso equivalente de hasta 400, llevándose a cabo la reacción en un polioliol que tiene un peso equivalente de 500 o más, en donde el polioliol que tiene un peso equivalente de 500 o más es un polioxietileno polioxipropileno polioliol que tiene un contenido en oxietileno del 15-49 % en peso calculado sobre el total de grupos oxialquileno presentes, en donde el 20-80 % de los grupos oxietileno reside al final de las cadenas poliméricas.

El documento US 2008/096993 A1 describe un proceso para la producción de una espuma de poliuretano mediante la reacción de una mezcla de al menos un poliisocianato orgánico líquido con una composición de polioliol que comprende; (b 1) del 0 al 99 por ciento en peso de un compuesto polioliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un índice de hidroxilo de 15 a 300 mg de KOH/gramo; y (b2) del 1 al 100 en peso de al menos un compuesto polioliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8, un índice de hidroxilo de 15 a 300 mg de KOH/gramo y que contiene al menos un grupo amina terciaria que proporciona una función autocatalítica, en donde una porción de la amina terciaria se neutraliza con ácido y el porcentaje en peso de polioliol se basa en la cantidad total de la composición de polioliol; en presencia de agua como agente de soplado.

Las dispersiones de polioles que contienen productos de poliadición de poliisocianato (PIPA) como fase dispersa son muy útiles en la preparación de poliuretanos. Estas dispersiones se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar un poliisocianato con un compuesto de hidrógeno activo, generalmente *in situ* en un polioliol. Cuando los isocianatos se hacen reaccionar con di- y trialcanolaminas, las dispersiones se denominan polioles PIPA. Dichos productos de adición de poliisocianato pueden tener ciclos de proceso más cortos que los polioles de injerto y ser más económicos de producir. Las propiedades de las espumas preparadas a partir de tales dispersiones también tienen diferentes propiedades físicas y, en general, pueden requerir diferentes formulaciones. Además, dichas espumas tienen ventajas específicas, tales como bajas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COV), mientras que el procesamiento de la espuma mejora debido a la apertura de las celdas con las partículas de PIPA (por ejemplo, cuando son pequeñas) durante la formación de espuma.

La reducción de la inflamabilidad de las espumas de poliuretano flexibles fabricadas con polioles PIPA generalmente requiere el uso de aditivos resistentes a la inflamabilidad (FR), tales como compuestos halogenados y/o a base de fósforo. Estos no son los preferidos por razones ambientales, de salud y seguridad, y porque son ácidos y con el tiempo podrían desprenderse de la espuma. El uso de polioliol PIPA y melamina, un compuesto a base de nitrógeno, es un posible enfoque para mejorar la resistencia a la inflamabilidad. Sin embargo, el nivel de melamina tiene que ser alto, lo que afecta negativamente a las propiedades de la espuma. En consecuencia, existe la necesidad en la técnica de formar espuma de poliuretanos flexibles que tenga una inflamabilidad reducida sin el uso de aditivos FR, tales como compuestos halogenados y/o basados en fósforo.

60 **Resumen**

Se ha descubierto sorprendentemente que añadir un ácido carboxílico a un polioliol PIPA en una formulación de espuma basada en poliisocianato tiene un efecto positivo sobre la resistencia a la inflamabilidad (FR) de la espuma y ayuda a reducir la carga de aditivo FR. El método de la presente descripción permite la formación de una espuma de poliuretano flexible que pasa la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5). El método incluye proporcionar un polioliol PIPA modificado

formado poniendo en contacto una dispersión de poliol de poliadicción de poliisocianato (PIPA) con al menos un ácido carboxílico que tiene un punto de fusión superior a cero grados Celsius y está presente en un disolvente portador y en donde el al menos un ácido carboxílico contiene un grupo OH. La dispersión de poliol PIPA tiene un contenido en fase líquida de poliol del 60 por ciento en peso (% en peso) al 90 % en peso y un contenido en fase de partículas sólidas del 10 % en peso al 40 % en peso con respecto al peso total de la dispersión de poliol PIPA. Del 10 % en peso al 80 % en peso del poliol PIPA modificado se combina con del 90 % en peso al 20 % en peso de al menos otro poliéter poliol con respecto a un peso total de la mezcla de polioles (poliol PIPA y el al menos otro poliéter poliol), donde el poliéter poliol se forma con óxido de propileno y óxido de etileno y tiene un peso equivalente de 1000 a 2000 y una funcionalidad de 3 a 6. La combinación del poliol PIPA modificado y el poliéter poliol se hace reaccionar con un poliisocianato y un agente de soplado para formar la espuma de poliuretano flexible. Los polioles de la presente descripción no son corrosivos para los metales.

### Descripción detallada

Se ha descubierto sorprendentemente que añadir un ácido carboxílico a un poliol PIPA en una formulación de espuma basada en poliisocianato tiene un efecto positivo sobre la resistencia a la inflamabilidad (FR) de la espuma y ayuda a reducir la carga de aditivos FR no ácidos. Sin quedar ligado a ninguna teoría, se cree que el ácido carboxílico se combina con el nitrógeno presente en el poliol PIPA y/o el catalizador de amina para formar un catalizador para reacciones de isocianato que conducen a la presencia de Biuret en la estructura del polímero. Se sabe que el uso de catalizadores de trimerización muy potentes, tales como sales potásicas de ácidos carboxílicos, mejora la resistencia a la inflamabilidad de la espuma. Sin embargo, estos fuertes catalizadores dañan las propiedades de envejecimiento de la espuma, tales como la deformación por compresión, como se muestra en el documento WO 9852988. El uso actual de ácido carboxílico con poliol PIPA y sin potasio no influye negativamente en la deformación por compresión de la espuma. También es importante señalar que, al ser el índice de isocianato para la formulación de espuma inferior a 120, la reacción de isocianato lleva principalmente a enlaces de poliuretano y poliurea.

El ácido se puede añadir al poliol PIPA después del proceso de fabricación, en cualquier etapa durante el almacenamiento o como componente de la fórmula de espuma. En cada caso, se puede mejorar el rendimiento de la espuma FR. Preferiblemente, el ácido se mezcla previamente con el poliol PIPA, donde el poliol PIPA reacciona completamente, de manera que no estén presentes grupos isocianato libres. En otras palabras, no hay grupos isocianato libres presentes en el poliol PIPA usado en la presente descripción.

La presente descripción proporciona un método para formar una espuma de poliuretano flexible que pasa la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5). El método incluye proporcionar lo que en la presente memoria se denomina poliol de poliadicción de poliisocianato modificado (PIPA). La formación del poliol PIPA modificado incluye poner en contacto una dispersión de poliol PIPA con al menos un ácido carboxílico que tiene un punto de fusión superior a cero (0) grados Celsius y está presente en un disolvente portador y en donde el al menos un ácido carboxílico contiene un grupo OH. Como se analiza en la presente memoria, la dispersión de poliol PIPA tiene un contenido en fase líquida de poliol del 60 % en peso al 90 % en peso y un contenido en fase de partículas sólidas del 10 % en peso al 40 % en peso con respecto al peso total de la dispersión de poliol PIPA. Además, el método incluye combinar del 10 por ciento en peso (% en peso) al 80 % en peso del poliol PIPA modificado con del 90 % en peso al 20 % en peso de al menos otro poliéter poliol con respecto al peso total de la mezcla de polioles, donde la mezcla de polioles se define como el peso total del poliol PIPA y el al menos otro poliéter poliol. El poliéter poliol se forma con óxido de propileno y óxido de etileno, y tiene un peso equivalente de 1000 a 2000 y una funcionalidad de 3 a 6. La combinación del poliol PIPA modificado y el poliéter poliol se hace reaccionar luego con un poliisocianato y un agente de soplado para formar la espuma de poliuretano flexible. La espuma de poliuretano flexible no incluye aditivo de base halogenada. Además, la espuma de poliuretano flexible no incluye ningún aditivo a base de fósforo. Cada uno de estos componentes y etapas se analizará con más detalle en la presente memoria.

La dispersión de poliol PIPA se produce haciendo reaccionar al menos una olamina con un poliisocianato en una fase líquida de poliol. Específicamente, la dispersión de poliol PIPA está formada por un producto de reacción de un poliol de bajo peso equivalente o, preferiblemente, una olamina que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio en número de menos 80 g/mol con un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato en número que es menor de 225 (para formar enlaces de poliuretano o poliuretano-urea) dispersos en una fase líquida de poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio en número de al menos 200 y como máximo 2000 con al menos un 20 % de grupos hidroxilo primarios con respecto a una cantidad total de grupos hidroxilo en la fase líquida del poliol. Se proporcionan ejemplos de tales reacciones en los documentos EP 2.707.410; US 8.399.696; EP 3.044.247, en la solicitud provisional estadounidense n.º 61/877.287 (presentada el 13 de septiembre de 2013) y en la solicitud provisional estadounidense n.º 61/877.290 (presentada el 13 de septiembre de 2013).

La fase líquida de poliol puede ser un polioxipropileno poliol o un polioxipropileno-polioxietileno poliol que tiene al menos un 5 % en peso de óxido de etileno (EO), preferiblemente, protegido con EO. La dispersión de poliol PIPA tiene al menos un 50 % de grupos hidroxilo primarios, con respecto a una cantidad total (por ejemplo, en número o peso) de grupos hidroxilo. La reacción se puede realizar *in situ*, mientras los reactivos de poliol y poliisocianato se dispersan o disuelven en la fase líquida de poliol. La fase líquida de poliol para formar el poliol PIPA puede incluir al menos un poliéter líquido que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200 g/equivalencia molar (por ejemplo, 200 a

1500, 250 a 2000, 400 a 1500, 800 a 1350, etc.). Los grupos hidroxilo de la fase líquida de poliol son hidroxilos primarios e incluyen hidroxilos secundarios. Al menos el 20 %, al menos el 30 %, al menos el 70 % de la cantidad total de grupos hidroxilo en la fase líquida del poliol son hidroxilos primarios. Por el contrario, la fase líquida de poliol puede contener no más del 20 %, no más del 15 %, no más del 10 % de hidroxilos secundarios con respecto a la cantidad total de grupos hidroxilo en la fase líquida de poliol. Por ejemplo, la fase líquida de poliol puede ser un polioxipropileno-polioxi-etileno poliol que tiene un contenido de óxido de etileno del 15 % (por ejemplo, menos del 20 % en peso, preferiblemente, protegido con EO). La fase líquida de poliol puede tener una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 2,0 (por ejemplo, puede ser un diol o un triol). Por ejemplo, la función hidroxilo nominal es al menos 2,5, al menos 3,0, de 2,5 a 6,0 y/o de 2,5 a 4,2. El peso equivalente de hidroxilo promedio en número de la fase líquida de poliol puede ser de 205 g/equivalentes molares a 6000 g/equivalentes molares (por ejemplo, 300 a 3000, 500 a 2000, 600 a 1350, 700 a 1200, 900 a 1100, etc.). Si la fase líquida de poliol es una mezcla de dos o más líquidos de poliol preparados por separado, la fase líquida de poliol tiene independientemente un peso equivalente de hidroxilo promedio de 200 a 6000.

La selección de un catalizador para formar la fase líquida de poliol puede tener un efecto sobre el porcentaje de grupos hidroxilo primarios presentes en la fase líquida de poliol resultante, dependiendo de si es un catalizador de KOH o DMC. KOH es el catalizador preferido. Según una realización, la fase líquida de poliol es triol que es un polímero de polioxipropileno oxietileno, que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 2000 y que tiene del 50 % al 85 % de grupos hidroxilo primarios. Los grupos hidroxilo tanto en el poliol de bajo peso equivalente como en la fase líquida del poliol son reactivos con los grupos isocianato en el poliisocianato. La reacción entre la fase líquida de poliol y el poliisocianato puede dar como resultado un injerto que establece los polioles PIPA. Sin embargo, una cantidad excesiva o un injerto podrían dar como resultado un producto altamente viscoso que contenga poca o ninguna fase polimérica dispersa. En consecuencia, al formar la dispersión de poliol PIPA, la reacción que forma los enlaces poliuretano o poliuretano-urea debe equilibrarse con la reacción de injerto, por ejemplo, seleccionando un poliol de bajo peso equivalente que sea más reactivo hacia los grupos isocianato que la fase líquida del poliol, mientras proporciona aún una cantidad suficiente de injerto para formar una dispersión estable de poliol PIPA y, opcionalmente, mediante la selección del catalizador adecuado y de su nivel en los reactivos y/o un estabilizador para las partículas de PIPA. La dispersión de poliol PIPA se puede producir sin usar ninguna dispersión de PIPA simiente (por ejemplo, se puede excluir el uso de una dispersión de PIPA simiente que tiene principalmente grupos hidroxilo primarios para preparar una segunda dispersión de PIPA con contenido reducido de grupos hidroxilo primarios).

La dispersión de poliol PIPA tiene un contenido en sólidos del 10 % en peso al 40 % en peso (por ejemplo, 10 % en peso a 40 % en peso, 15 % en peso a 40 % en peso, 20 % en peso a 40 % en peso, 25 % en peso a 40 % en peso, 15 % en peso a 30 % en peso, 15 % en peso a 25 % en peso, etc.), con respecto al peso total de la dispersión de poliol PIPA. El contenido en sólidos se refiere al peso de las partículas de PIPA como porcentaje del peso total de la dispersión. El peso de las partículas de PIPA puede ser un peso calculado determinado según métodos conocidos en la técnica. La dispersión de poliol PIPA tiene un contenido en fase líquida de poliol del 60 % en peso al 90 % en peso (por ejemplo, 60 % en peso a 90 % en peso, 60 % en peso a 85 % en peso, 60 % en peso a 80 % en peso, 60 % en peso a 75 % en peso, 70 % en peso a 85 % en peso, 75 % en peso a 85 % en peso, etc.), con respecto al peso total de la dispersión de poliol PIPA. La combinación del contenido en fase líquida del poliol y el contenido en fase de partículas sólidas suman un total del 100 % en peso de la dispersión de poliol PIPA.

Para las diversas realizaciones, la fase líquida de poliol es un poliol formado con óxido de propileno y óxido de etileno (EO) y tiene una funcionalidad de 3 y un contenido en EO del 5 % en peso al 30 % en peso con respecto al peso total del poliol, en donde el poliol está protegido con EO. El contenido en fase líquida de poliol se refiere al peso de los polioles presentes en la dispersión de poliol PIPA. Las partículas de PIPA dispersas pueden tener un diámetro de partícula en el intervalo de 0,05 µm a 20 µm. Por ejemplo, al menos el 90 % en peso de las partículas sólidas en la fase de partículas sólidas tiene un diámetro de partícula inferior a 5 micrómetros (µm) (por ejemplo, 0,05 µm a 5 µm, etc.).

En términos de peso, el poliol de bajo peso equivalente se puede usar en una cantidad de 1 parte a 50 partes (por ejemplo, 2 partes a 30 partes, 3 partes a 15 partes, 3 partes a 10 partes, 3 partes a 7 partes, etc.) en peso por 100 partes en peso de la fase líquida de poliol. Los polioles de bajo peso equivalente ilustrativos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, eritritol y sacarosa. Las aminas ilustrativas incluyen dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina y diisopropanolamina. Por ejemplo, la trietanolamina se puede usar sola o como una mezcla con uno o más de los anteriores (mezcla que incluye del 75 % en peso al 99,9 % en peso de trietanolamina y del 0,01 % en peso al 25 % en peso de otro poliol de bajo peso molecular que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio en número inferior a 80, con respecto al peso total de la mezcla). El al menos otro poliol o amina puede representar del 0 % en peso al 25 % en peso del peso total del componente poliol.

Otra opción es combinar el poliol de bajo peso molecular con una amina, tal como una amina secundaria o primaria para introducir restos de poliureas (PHD) en las partículas de PIPA. Por ejemplo, se puede usar una amina primaria. Los ejemplos incluyen dicitclohexilamina (DCHA), ciclohexilamina (CHA), etilendiamina (EDA), isoforona diamina (IPDA), trisaminopropilamina, Laromine™ de BASF y polieteraminas Jeffamine™ de Huntsman. Dado que las aminas primarias reaccionan más rápido que el TEOA con el isocianato, pueden considerarse como “simientes *in situ*” para la formación de partículas finas de PIPA.

El proceso para preparar la dispersión de poliol PIPA se puede realizar en un proceso discontinuo, en un proceso semicontinuo o en un proceso continuo. La fase líquida de poliol, el poliisocianato y el poliol de bajo peso equivalente se pueden añadir en cualquier orden a la mezcla de reacción. Por ejemplo, para formar la dispersión de poliol PIPA, la reacción del poliol u olamina de bajo peso equivalente con el poliisocianato puede producirse en presencia de la fase líquida de poliol y un estabilizador, o puede producirse una reacción previa entre la fase líquida de poliol y el poliisocianato, y, a continuación, se puede añadir el poliol de bajo peso equivalente a los reactivos.

Además, el método de la presente descripción incluye formar el poliol PIPA modificado, poniendo en contacto la dispersión de poliol PIPA con al menos un ácido carboxílico en donde el al menos un ácido carboxílico contiene un grupo OH. Como se ha analizado anteriormente, el poliol PIPA se basa en la reacción de trietanolamina y poliisocianato *in situ*. Por tanto, las partículas de PIPA contienen nitrógeno terciario capaz de combinarse con ácido carboxílico. El al menos un ácido carboxílico contiene un grupo OH y pueden ser ácidos mono- y dicarboxílicos que tienen el grupo carboxílico unido a un grupo alquilo o alqueno que tiene al menos un átomo de carbono. Para las diversas realizaciones, el ácido carboxílico tiene un punto de fusión superior a cero grados Celsius. Los posibles ácidos carboxílicos incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico y similares. Sin embargo, estos ácidos no son viables en líneas industriales, ya que corroen los metales y dañan los equipos. Además, son monofuncionales y actúan como tapones de cadena para la acumulación de polímero. Los ácidos carboxílicos usados en la presente memoria son los que llevan un grupo OH, tales como ácido tartárico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido ricinoleico o, más preferiblemente, ácidos salicílico o glicólico. El ácido fórmico, aunque es bifuncional, no es un ácido preferido, ya que es corrosivo para el metal.

Los ácidos carboxílicos con un grupo OH tienen un punto de fusión superior a cero (0) grados Celsius, por tanto, han de disolverse en un disolvente portador adecuado antes de añadirse al poliol PIPA, ya sea solo o en combinación con una amina, tal como un catalizador de amina terciaria. Estas mezclas no son corrosivas para los metales.

Al formar el poliol PIPA modificado, la dispersión de poliol PIPA, sin isocianato libre, se pone en contacto con al menos un ácido carboxílico en un disolvente portador. El disolvente portador para el al menos un ácido carboxílico puede ser metanol, etanol, isopropanol, glicerina, propilenglicol, dipropilenglicol, acetona, trietanolamina o agua. El agua es el disolvente portador preferido. El poliol PIPA modificado se puede formar a una temperatura de 0 °C a 100 °C. La cantidad de ácido carboxílico variará con la naturaleza química de la fase dispersa de poliol PIPA, el porcentaje en peso de la fase dispersa y el tiempo de adición a la dispersión de poliol. Se pueden utilizar cantidades de 0,02 partes por cien de ácido carboxílico poliol (PHP) a 1,5 PHP, preferiblemente, de aproximadamente 0,04 PHP a 1,0 PHP, todas con respecto a 100 partes de poliol (poliol PIPA + poliol adicional). Para las diversas realizaciones, poner en contacto la dispersión de poliol PIPA con al menos un ácido carboxílico presente en el disolvente portador incluye añadir el al menos un ácido carboxílico presente en el disolvente portador a la dispersión de poliol PIPA en un punto en el tiempo, seleccionado entre después de un proceso de fabricación, durante el almacenamiento o como componente de la fórmula de espuma. Preferiblemente, la dispersión de poliol PIPA se pone en contacto con el al menos un ácido carboxílico presente en el disolvente portador en un punto inmediatamente posterior hasta 24 horas después de la preparación de la dispersión de poliol PIPA, siempre que no haya isocianato libre presente. Con la máxima preferencia, los ácidos carboxílicos y su disolvente se añaden veinticuatro (24) horas después de la preparación de la dispersión de poliol PIPA.

Además, el método incluye combinar del 10 % en peso al 80 % en peso del poliol PIPA modificado con del 90 % en peso al 20 % en peso de un poliéter poliol con respecto al peso total de la mezcla de polioles, donde la mezcla de polioles se define como el peso total del poliol PIPA y el al menos otro poliéter poliol. El poliéter poliol puede derivarse de óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno en presencia de un compuesto iniciador o una mezcla de compuestos iniciadores. Por ejemplo, el poliéter poliol se forma con óxido de propileno y óxido de etileno y tiene un peso equivalente de 1000 a 2000 y una funcionalidad de 3 a 6. El iniciador puede incluir al menos dos átomos de hidrógeno oxialquilables. Los grupos hidroxilo, los grupos amina primaria, los grupos amina secundaria y los grupos tiol son ejemplos de grupos que contienen átomos de hidrógeno oxialquilables. Los iniciadores ilustrativos son glicerina, agua, glicerol, etilenglicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexanodimetanol, metilamina, etilamina, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, sorbitol, manitol, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, toluenodiamina y propanodiamina. Se pueden usar mezclas de dos o más de los iniciadores anteriores. Por ejemplo, el iniciador puede ser glicerina y/o sorbitol.

El componente de poliisocianato incluye al menos un compuesto de poliisocianato. El compuesto de poliisocianato es un poliisocianato aromático, cicloalifático o alifático. Los compuestos de poliisocianato ilustrativos incluyen diisocianato de m-fenileno (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, diisocianato de naftileno y bis(isocianatometil)ciclohexano. En una realización, el poliisocianato es un poliisocianato aromático. Según realizaciones ilustrativas, el componente de poliisocianato incluye TDI o MDI, por ejemplo, comercializados por The Dow Chemical Company con los nombres comerciales VORANATE e ISONATE. Por ejemplo, el componente de poliisocianato puede incluir una mezcla de diferentes isómeros de TDI o MDI, tal como una mezcla que incluye del 60 % al 85 % del isómero 2,4' de TDI y del 15 % al 40 % del isómero 2,6' de TDI. Por ejemplo, el poliisocianato aromático tiene al menos dos grupos isocianato e incluye

un 80 % de TDI 80 y un 20 % de MDI. Preferiblemente, el poliisocianato es TDI 80/20. El poliisocianato aromático se puede utilizar en la fórmula de espuma con un índice de isocianato de 70 a 120.

Para las diversas realizaciones, los agentes de soplado pueden incluir agua, cloruro de metileno, dióxido de carbono, clorofluorocarbonos, fluorocarbonos e hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Por ejemplo, se puede usar agua en una cantidad de 1,0 partes a 6,0 partes (por ejemplo, 1,5 partes a 6,0 partes, 2,5 partes a 6,0 partes, 2,5 partes a 5,0 partes, etc.) en peso por 100 partes en peso de los componentes de polioliol formadores de espuma. Se puede usar un agente de soplado a base de cloruro de metileno en una cantidad de 3 partes a 30 partes (por ejemplo, 5 partes a 15 partes, 5 partes a 10 partes, etc.) en peso por 100 partes en peso de los componentes de polioliol formadores de espuma.

También se pueden usar componentes aditivos formadores de espuma en el método de la presente descripción. Por ejemplo, los componentes aditivos formadores de espuma pueden incluir al menos un tensioactivo estabilizador de espuma opcional, por ejemplo, que ayuda a estabilizar las burbujas de gas formadas por el agente de soplado durante el proceso de formación de espuma. Por ejemplo, el tensioactivo estabilizador de espuma puede ser un tensioactivo de silicona conocido en la técnica (tal como un tensioactivo de organosilicona), donde la reacción de la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con el poliisocianato y el agente de soplado puede incluir de 0,02 PHP a 2 PHP del tensioactivo a base de silicona y donde no esté presente dilaurato de dibutilestaño (DBTDL).

Además, el componente aditivo formador de espuma puede incluir un reticulante, un prolongador de cadena, un dispositivo de apertura de celdas, una carga (tal como melamina y/o carbonato de calcio), un pigmento, un colorante, un agente de refuerzo, un biocida, un conservante y/o un antioxidante. En una realización, se puede proporcionar un dispositivo de apertura de celdas preferido mediante la reacción de la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con el poliisocianato y el agente de soplado con del 1 % en peso al 5 % en peso de un polioliol con alto contenido de óxido de etileno (EO) formado con al menos un 50 % en peso de EO, donde el % en peso se basa en el peso total de la combinación para formar la espuma de poliuretano flexible. Un reticulante preferido puede estar basado en una alcanolamina, en una cantidad de 0,05 a 5 partes por cien partes de polioliol. Opcionalmente, se puede incluir urea como uno de los componentes aditivos formadores de espuma.

En una realización, la espuma de poliuretano flexible puede incluir de 5 partes por cien de polioliol (PHP) a 40 PHP de melamina como único agente resistente al fuego. Las espumas de poliuretano flexibles de la presente descripción no contienen ni utilizan de ninguna manera aditivos FR ácidos a base de halógeno y/o fósforo.

Los componentes para formar la espuma de poliuretano flexible también pueden incluir al menos un catalizador basado en amina terciaria. Los catalizadores a base de amina ilustrativos incluyen trietilendiamina (TEDA, n.º CAS 280-57-9) o bisdimetilaminoetiléter (Niax A 1, n.º CAS 3033-62-3). Otros catalizadores ilustrativos incluyen trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano y dimetilalquilaminas, donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. Catalizadores ilustrativos adicionales incluyen catalizadores sin estaño tales como sales de cinc o bismuto, por ejemplo, ricinoleato de cinc (Kosmos 54, comercializado por Evonik). El componente catalizador usado en la reacción de formación de espuma también puede incluir al menos un catalizador a base de estaño. Por ejemplo, el catalizador puede ser octoato estannoso.

La cantidad de catalizador usado puede ser de 0,05 partes por cien de polioliol (PHP) a 2 PHP. Por ejemplo, la reacción de la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con el poliisocianato y el agente de soplado puede incluir de 0,02 PHP a 2 PHP del catalizador a base de metal, seleccionado entre octoato estannoso, ricinoleato de cinc o una combinación de los mismos, y donde no está presente dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). En una realización adicional, la reacción de la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con el poliisocianato y el agente de soplado puede incluir, además, el uso de un segundo polioliol PIPA, al menos un catalizador basado en amina terciaria y un ácido carboxílico que porta un grupo OH con agua como disolvente portador.

La espuma de poliuretano flexible se forma por reacción de la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con el poliisocianato y el agente de soplado. Como se menciona en la presente memoria, la espuma de poliuretano flexible no incluye un aditivo de base halogenada. Además, la espuma de poliuretano flexible no incluye ningún aditivo a base de fósforo. La espuma de poliuretano flexible de la presente descripción también tiene una densidad de 25 kg/m<sup>3</sup> a 60 kg/m<sup>3</sup> y se produce de forma continua, discontinua, en un molde o en placas de crecimiento libre. Otros procesos pueden incluir espumación a presión variable (VPF), como se conoce en la técnica.

Además, las realizaciones de la espuma de poliuretano flexible de la presente descripción son capaces de pasar la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5). Se han establecido normas para las pruebas de inflamabilidad de las espumas de poliuretano porque la espuma de poliuretano puede encenderse cuando se expone a una fuente de calor suficiente. Por ejemplo, la prueba de inflamabilidad Crib 5 de la norma británica (BS 5852- -fuente de ignición 5) utiliza un conjunto de madera (denominado cedazo) como fuente de ignición y puede usarse para determinar la inflamabilidad de compuestos de muebles tapizados y/o piezas completas de muebles disponiendo un conjunto de compuestos tapizados para representar sillas típicas. Para cumplir con los requisitos de la prueba de inflamabilidad Crib 5, la muestra, cuando se expone a una llama en las condiciones de prueba, ha de autoextinguirse en menos de 10 minutos con una pérdida de peso inferior a 60 g (incluido el cedazo de madera) y el ancho del daño de la espuma ha de ser

inferior a 10 cm a cada lado del cedazo de madera sin quemar la muestra. Según realizaciones ilustrativas, el proceso permite la formación de espumas de poliuretano flexibles que pasan la prueba de inflamabilidad Crib 5.

Como se ha mencionado, la espuma de poliuretano flexible se puede formar de forma continua, discontinua, en un molde o en placas de crecimiento libre mediante la reacción de la combinación del poliol PIPA modificado y el poliéter poliol con el poliisocianato y el agente de soplado. La reacción que forma la espuma de poliuretano flexible se puede realizar a una temperatura de, por ejemplo, 0 °C a 100 °C (por ejemplo, 10 °C a 70 °C, 20 °C a 60 °C, etc.). Puede ser deseable una temperatura elevada para reducir el tiempo de reacción, pero a menudo no es necesaria. Luego se deja reaccionar la mezcla. Se puede aplicar enfriamiento si es necesario para evitar aumentos excesivos de temperatura debido al calor exotérmico de reacción. La espuma de poliuretano flexible resultante puede tener una resiliencia superior al 30 % y una deformación por compresión del 75 % inferior al 20 %. Estas propiedades se pueden lograr en una espuma de poliuretano flexible que no incluya dilaurato de dibutilestano.

### Ejemplos

Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario. Los términos modificado por combustión, resistente a las llamas y términos similares utilizados en la presente memoria se refieren al desempeño de un material en pruebas de inflamabilidad de laboratorio y no pretenden describir el desempeño en condiciones reales de incendio.

Se usan principalmente los siguientes materiales:

Voranol™ 6150 es un poliol trifuncional protegido con óxido de etileno (EO) de 6000 Mw para la producción de espumas de alta resiliencia (HR) (comercializado por The Dow Chemical Company).

Voralux™ HF 505 es un poliol de seis funciones protegido con EO de alto Mw para la producción de espumas HR (comercializado por The Dow Chemical Company).

Voranol™ CP 1421 es un dispositivo de apertura de celdas que tiene un alto contenido en EO y que contiene poliol trifuncional (comercializado por The Dow Chemical Company).

PIPA de alta resiliencia (HR) 20 % es un poliol PIPA que se basa en la reacción de trietanolamina y poliisocianato TDI 80/20 *in situ* en poliol portador HR.

Niax™ A-300 es una amina bloqueada con ácido que contiene un 30 % de agua (comercializado por Momentive).

Dabco™ 8154 es una amina bloqueada con ácido (comercializado por Air Products).

Niax™ A-1 es un catalizador de amina (comercializado por Momentive).

Ortegol™ 204 es un reticulante que contiene un 25 % de agua (comercializado por Evonik).

Kosmos™ 54 es un catalizador de cinc (comercializado por Evonik).

Tegostab™ B8783LF2 es un tensioactivo de silicona (comercializado por Evonik).

Octoato estannoso (SO), un catalizador de estaño (comercializado por Sigma-Aldrich).

Melamina, un retardante de llama sólido no halogenado (comercializado por Sigma-Aldrich).

Diisocianato de tolueno (TDI 80/20) (Voramate T-80 comercializado por The Dow Chemical Company).

Ácido salicílico, un ácido carboxílico con grupo OH, punto de fusión 160 °C (comercializado por Sigma-Aldrich)

Ácido glicólico, un ácido carboxílico con grupo OH, punto de fusión 78 °C (comercializado por Sigma-Aldrich)

El HR PIPA 20 % utilizado en la presente memoria tiene un contenido en sólidos del 20 % en peso en un poliol portador y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 6000 g/mol. El poliol portador se elabora polymerizando óxidos de alquileo con un catalizador de polimerización de hidróxido de potasio. Contiene más del 70 % en peso de grupos hidroxilo primarios. El HR PIPA 20 % se elabora haciendo reaccionar trietanolamina con diisocianato de tolueno en presencia del poliol portador, un catalizador de uretano de carboxilato de cinc. No hay ningún catalizador de estaño presente. La viscosidad del HR PIPA 20 % es de aproximadamente 2500 mPa\*s (20 °C) y el 90 % de las partículas, en volumen, son menores de 5 µm.

Los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos (EC) A a E se preparan usando procedimientos de laboratorio según las formulaciones en las tablas 1 a 3, a continuación. Los componentes de las formulaciones de las tablas 1 a 3 se

5 pesan con precisión en recipientes de capacidad adecuada y el isocianato se pesa por separado. Todos los componentes se mantienen a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) durante el pesaje y el procesamiento. Se utiliza un mezclador estático de mesa para preparar las muestras. El dispositivo de medición FOAMAT registra características clave del procesamiento de espuma, tales como la altura de elevación de la espuma, la temperatura de reacción y la presión de aumento. Se utilizaron cajas estándar de 30 cm × 30 cm × 25 cm. Específicamente, las espumas se produjeron según un procedimiento de mezcla manual estandarizado realizado en tres etapas. En la primera etapa, todos los ingredientes con excepción del diisocianato de tolueno (TDI) y el catalizador SO de estaño se agitaron con un mezclador de hélice durante 30 segundos (s) a 2500 rotaciones por minuto. En la segunda etapa, se añadió el catalizador SO de estaño y se continuó agitando durante 10 s más. En una tercera etapa, se añadió el TDI para formar una mezcla de reacción (la formación de la mezcla formadora de reacción se considera el momento en que comienza la reacción, es decir, tiempo = 0 s) y se agitó durante 10 s más. Luego se vertió la mezcla de reacción en la caja y se dejó crecer para formar muestras de espuma. Se midieron el tiempo de subida y la sedimentación. Después de terminar el procesamiento de la espuma, la espuma preparada se curó posteriormente en el horno con circulación de aire caliente a 413 Kelvin durante 5 minutos. Finalmente, se comprimieron las espumas y se registraron los datos relacionados con su estanqueidad.

20 Posteriormente, el ensayo de las muestras de espuma incluye medir las propiedades de las muestras de espuma resultantes, como se analiza más adelante. La prueba de inflamabilidad Crib 5 (BS 5852:2006 fuente V) utiliza un conjunto de madera como fuente de ignición y se utiliza para determinar la inflamabilidad de los ejemplos. Al realizar la prueba, los criterios de pasa/falla son: (i) no más de 60 gramos de pérdida de peso por muestra, (ii) autoextinguible dentro de los 10 minutos posteriores a la ignición de la muestra (iii) la llama no puede penetrar todo el espesor de la muestra, y (iv) no más de 10 cm de daño a cada lado de la fuente de ignición (medido como no más de 25 cm de daño en una dirección a lo ancho, en la que se supone que la estructura del cedazo que tiene un ancho de 5 cm es el centro, ya que existe una tendencia a que la estructura del cedazo colapse al realizar la prueba). Para la prueba de inflamabilidad Crib 5, se prepara el cedazo de madera utilizando 18 palos de madera de 40 mm × 6,5 mm × 6,5 mm con una masa total de 17 gramos y, para iniciar la prueba, se añade a la pelusa 1,4 ml de propan-2-ol.

30 Las muestras de espuma producidas para los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos anteriores tienen valores de propiedades físicas que se muestran a continuación en las tablas 1 a 3. Las propiedades de la espuma observadas en las tablas 1 a 3 se midieron mediante las normas ISO o ASTM enumeradas en las mismas. Las muestras de espuma producidas para los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos anteriores tienen valores de resiliencia superiores al 50 % y deformaciones por compresión en seco inferiores al 20 %.

35 Los datos de las tablas 1 a 3 ilustran los resultados inesperados de que el uso de un ácido carboxílico junto con polioli PIPA tiene un efecto positivo en el comportamiento de la espuma ante el fuego en la prueba de inflamabilidad Crib 5.

Tabla 1

En los siguientes ejemplos, el ácido se añadió directamente al polioli PIPA		
COMPONENTES	Ejemplo comparativo (EC) A	Ejemplo 1 (Invención)
VORALUX HF 505	34	34
VORANOL CP 1421	1	1
HR PIPA 20 %	65	65
Melamina	8	8
Ácido glicólico **		0,104*
NIAX A-1	0,06	0,06
DABCO 33LV	0,12	0,12
DEOA (85 %)	0,5	0,5
Ortegol 204	0,5	0,5
Kosmos 54	0,2	0,2
Tegostab B8783 LF2	0,3	0,3
SO	0,07	0,07
Agua total	2,95	2,92
Índice TDI	100	100

## ES 2 985 765 T3

En los siguientes ejemplos, el ácido se añadió directamente al polioli PIPA		
COMPONENTES	Ejemplo comparativo (EC) A	Ejemplo 1 (Invención)
Densidad [kg/m <sup>3</sup> ] ISO845-88	33,1	31,3
CFD 40 % [kPa] ISO3386-1	4,4	4,0
Resiliencia [%] ASTM-D3574-11	51	51
Flujo de aire comprimido [dm <sup>3</sup> /s] ISO7231	2,4	2,2
Deformación por compresión 75 % [%] ISO1856	12	12
Deformación por compresión 90 % [%] ISO1856	14	11
RESULTADOS DE INFLAMABILIDAD		
Crib 5, pérdida de peso [g] BS 5852	>72	47
Crib 5, autoextinguible BS 5852	NO	SÍ
Crib 5, tiempo de extinción [s] BS 5852	>360	182
Crib 5 [pasa/falla] BS 5852	FALLA	PASA

Estos datos muestran que la adición de ácido glicólico permite que la espuma inventiva pase la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5) con un nivel muy bajo de melamina. No hubo diferencias en el flujo de aire de la espuma.

Tabla 2

Los siguientes datos muestran los efectos de añadir el ácido directamente antes de la formación de espuma o 24 horas antes. En ambos casos, esto permite pasar la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5) con un efecto mínimo en las deformaciones por compresión de espuma y flujos de aire de espuma similares.				
COMPONENTES	EC B	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
VORANOL 6150	59	59	59	59
VORANOL CP 1421	1	1	1	1
HR PIPA 20 %	40	40	40	40
Melamina	30	30	28	28
Ácido salicílico *		0,117		
Ácido glicólico **			0,064**	0,064
NIAX A-1	0,04	0,04	0,04	0,04
DABCO 33LV	0,12	0,12	0,12	0,12
DEOA (85 %)	2,4	2,4	2,4	2,4
Tegostab B8783 LF2	0,2	0,2	0,2	0,2
SO	0,08	0,08	0,08	0,08
Agua total	3,59	3,59	3,61	3,61
Índice TDI	85	85	95	95
Densidad [kg/m <sup>3</sup> ] ISO845-88	34,5	33,9	32,7	32,2
CFD 40 % [kPa] ISO3386-1	2,7	2,6	3,5	3,3

## ES 2 985 765 T3

Los siguientes datos muestran los efectos de añadir el ácido directamente antes de la formación de espuma o 24 horas antes. En ambos casos, esto permite pasar la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5) con un efecto mínimo en las deformaciones por compresión de espuma y flujos de aire de espuma similares.

5	COMPONENTES	EC B	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
	Resiliencia [%] ASTM-D3574-11	58	60	55	57
	Flujo de aire comprimido [dm <sup>3</sup> /s] ISO7231	2,1	2,9	3,1	3,3
10	Deformación por compresión 75 % [%] ISO1856	7,8	7,9	9,1	8,9
	Deformación por compresión 90 % [%] ISO1856	15,7	17,5	14,1	11,9
	RESULTADOS DE INFLAMABILIDAD				
15	Crib 5, pérdida de peso [g] BS 5852	67	38	30	31
	Crib 5, autoextinguible BS 5852	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
	Crib 5, tiempo de extinción [s] BS 5852	308	492	182	260
20	Crib 5 [pasa/falla] BS 5852	FALLA	PASA	PASA	PASA
	* Solución de etanol al 30 % ** Solución de agua al 30 % *** Premezclado con polioli PIPA durante 24 horas antes de formar espuma				

25 Tabla 3

	COMPONENTES	ECC	Ej. 5	Ej. 6	EC E	EC D
	VORANOL 6150	59	59	59	59	59
30	VORANOL CP 1421	1	1	1	1	1
	HR PIPA 20 %	40	40	40	40	40
	Melamina	30	28	28	28	28
35	Niax A-300		0,12***	0,12		
	Dabco 8154				0,12	
	NIAX A-1	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
40	DABCO 33LV	0,12				0,12
	DEOA (85 %)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	Tegostab B8783 LF2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
45	SO	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	Agua total	3,61	3,61	3,61	3,57	3,61
	Índice TDI	85	95	95	95	95
50						
	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ] ISO845-88	34,5	32,7	32,0	32,4	31,9
	Deflexión de la fuerza de compresión (CFD) 40 % [kPa] ISO3386-1	2,7	3,3	3,1	2,9	3,0
55	Resiliencia [%] ASTM-D3574-11	58	57	58	59	59
	Flujo de aire comprimido [dm <sup>3</sup> /s] ISO7231	2,1	3,2	3,0	3,1	3,0
	Deformación por compresión 75 % [%] ISO1856	7,8	7,9	8,2	7,6	8
60	Deformación por compresión 90 % [%] ISO1856	15,7	15,0	12,9	14,3	12,0
65	RESULTADOS DE INFLAMABILIDAD: Resultados Crib 5 a continuación					

## ES 2 985 765 T3

	COMPONENTES	ECC	Ej. 5	Ej. 6	EC E	EC D
5	Crib 5, pérdida de peso [g] BS 5852	67	28	32	30	79
	Crib 5, autoextinguible BS 5852	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
	Crib 5, tiempo de extinción [s] BS 5852	308	206	206	193	240
	Crib 5 [pasa/falla] BS 5852	FALLA	PASA	PASA	PASA	FALLA
10	* Solución de etanol al 30 % ** Solución de agua al 30 % *** Premezclado con poliol durante 24 horas					

15 Se sabe que Dabco 8154 (amina bloqueada con ácido fórmico) es corrosivo para el metal. Por tanto, el ácido fórmico no es un ácido preferido. Estos datos muestran que la espuma comparativa (sin ácido) no pasa la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5) al tener una pérdida de peso de más de 60 g, mientras que las espumas de la presente descripción con ácido pasan la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 55) con tiempos de extinción más cortos y un nivel reducido de melamina.

## REIVINDICACIONES

1. Método para formar una espuma de poliuretano flexible que pasa la prueba BS 5852:2006 fuente V (Crib 5), que comprende:
- 5 proporcionar un polioliol de poliadición de poliisocianato modificado (PIPA) formado poniendo en contacto una dispersión de polioliol PIPA con al menos un ácido carboxílico que tiene un punto de fusión superior a cero grados Celsius y está presente en un disolvente portador, en donde la dispersión de polioliol PIPA tiene un contenido en fase líquida de polioliol del 60 % en peso al 90 % en peso y un contenido en fase de partículas sólidas del 10 % en peso al 40 % en peso con respecto al peso total de la dispersión de polioliol PIPA, y en donde el al menos un ácido carboxílico contiene un grupo OH;
- 10 combinar del 10 por ciento en peso (% en peso) al 80 % en peso del polioliol PIPA modificado con del 90 % en peso al 20 % en peso de al menos otro poliéter polioliol con respecto a un peso total de una mezcla de polioliol del polioliol PIPA y el al menos otro poliéter polioliol, en donde el poliéter polioliol está formado con óxido de propileno y óxido de etileno y tiene un peso equivalente de 1000 a 2000 y una funcionalidad de 3 a 6; y
- 15 hacer reaccionar la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con un poliisocianato y un agente de soplado para formar la espuma de poliuretano flexible.
- 20 2. Método de la reivindicación 1, en donde la dispersión de polioliol PIPA se produce haciendo reaccionar una lamina con un poliisocianato en un polioliol; o
- 25 en donde la espuma de poliuretano flexible no incluye un aditivo de base halogenado; o en donde la espuma de poliuretano flexible no incluye un aditivo a base de fósforo; o en donde la espuma de poliuretano flexible tiene una densidad de 25 kg/m<sup>3</sup> a 60 kg/m<sup>3</sup> y se produce de forma continua, discontinua, en un molde o en placas de crecimiento libre; o en donde la fase líquida de polioliol es un polioliol formado con óxido de propileno y óxido de etileno (EO) y tiene una funcionalidad de 3 a 6 y un contenido en EO del 10 % en peso al 30 % en peso con respecto al peso total del polioliol, en donde el polioliol se protege con EO; o
- 30 en donde el disolvente portador para el al menos un ácido carboxílico es metanol, etanol, isopropanol, glicerina, propilenglicol, dipropilenglicol, acetona, trietanolamina o agua.
- 35 3. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la combinación del contenido en fase líquida de polioliol y el contenido en fase de partículas sólidas suman un total del 100 % en peso de la dispersión de polioliol PIPA.
- 40 4. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde al menos el 90 % en peso de las partículas sólidas en la fase de partículas sólidas tiene un diámetro de partícula inferior a 5 micrómetros (µm).
- 45 5. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la reacción de la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con el poliisocianato y el agente de soplado incluye además del 1 % en peso al 5 % en peso de un polioliol con alto contenido en óxido de etileno (EO) formado con al menos un 50 % en peso de EO, en donde el % en peso se basa en el peso total de la combinación para formar la espuma de poliuretano flexible.
- 50 6. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el agente de soplado es agua usada de 1,0 a 6 partes por cien partes de polioliol; o en donde el isocianato es un poliisocianato aromático.
- 55 7. Método de la reivindicación 6, en donde el poliisocianato aromático tiene al menos dos grupos isocianato y es diisocianato de tolueno (TDI) 80/20; o en donde el poliisocianato aromático usado para formar la espuma de poliuretano flexible tiene un índice de isocianato de 70 a 120.
- 60 8. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que incluye además un reticulante, basado en una alcanolamina, en una cantidad de 0,05 a 5 partes por cien partes de polioliol, y opcionalmente urea; o que incluye además al menos un catalizador basado en amina terciaria a un nivel de 0,05 partes por cien partes de polioliol (PHP) a 2 PHP.
- 65 9. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la reacción de la combinación del polioliol PIPA modificado y el poliéter polioliol con el poliisocianato y el agente de soplado incluye además un segundo polioliol PIPA, al menos un catalizador basado en amina terciaria y un ácido carboxílico que porta un grupo OH con agua como disolvente portador.
10. Método de la reivindicación 9, en donde el ácido carboxílico que lleva el grupo OH está presente en un nivel de 0,02 PHP a 1,5 PHP.

## ES 2 985 765 T3

- 5 11. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde poner en contacto la dispersión de poliol PIPA con al menos un ácido carboxílico presente en el disolvente portador incluye añadir el al menos un ácido carboxílico presente en el disolvente portador a la dispersión de poliol PIPA en un punto en el tiempo seleccionado entre después de un proceso de fabricación, durante el almacenamiento o como componente de la fórmula de espuma.
- 10 12. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la reacción de la combinación del poliol PIPA modificado y el poliéter poliol con el poliisocianato y el agente de soplado incluye además de 0,02 PHP a 2 PHP de un catalizador a base de metal seleccionado entre octoato estannoso, ricinoleato de cinc o una combinación de los mismos y donde no está presente dilaurato de dibutilestaño (DBTDL).
- 15 13. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la reacción de la combinación del poliol PIPA modificado y el poliéter poliol con el poliisocianato y el agente de soplado incluye además de 0,02 PHP a 2 PHP de un tensioactivo a base de silicona; o en donde la reacción de la combinación del poliol PIPA y el poliéter poliol con el poliisocianato y el agente de soplado incluye además ácido glicólico, ácido salicílico o ácido ricinoleico.
- 20 14. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la espuma de poliuretano flexible incluye de 5 PHP a 40 PHP de melamina como único agente resistente al fuego.
15. Espuma de poliuretano flexible formada usando el método de cualquiera de las reivindicaciones 1-14.