

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 682**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/63** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)  
**C08G 18/20** (2006.01)  
**C08G 18/40** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2019 PCT/EP2019/084134**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20126586**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2019 E 19813868 (7)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023 EP 3898745**

54 Título: **Espumas flexibles de poliuretano con propiedades mejoradas de uso de largo plazo**

30 Prioridad:

**19.12.2018 EP 18213997**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.04.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OTERO MARTINEZ, IRAN;  
 RAETH, ALEXANDER;  
 SDRUJKOWSKI, WALDEMAR y  
 FRISCHE, BIANCA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 965 682 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**

Espumas flexibles de poliuretano con propiedades mejoradas de uso de largo plazo

5 La presente invención se refiere al uso de mezclas de polioli en una espuma flexible de poliuretano, en donde las mezclas de polioli contienen (b1) por lo menos un polieterpolioli con un Índice de hidroxilo de 10 a 60 mg de KOH/g con una elevada proporción de óxido de etileno, (b2) por lo menos un polieterpolioli con un Índice de hidroxilo de 10 a 100 mg de KOH/g, una baja proporción de óxido de etileno y por lo menos 40 % de grupos OH primarios, (b3) por lo menos un polieterpolioli con un Índice de hidroxilo de 10 a 100 mg de KOH/g, una baja proporción de óxido de etileno y máximo 30 % de grupos OH primarios, así como (b5) poliurea.

10 Además, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, mediante el uso de las mezclas de acuerdo con la invención, a las espumas flexibles de poliuretano así obtenibles así como al uso de las espumas flexibles de poliuretano así obtenibles, como elemento de tapizado para muebles o como elemento de asiento, por ejemplo, en asientos para automóviles, asientos para aviones o asientos para trenes.

15 Las espumas flexibles de poliuretano son usadas en particular para la fabricación de muebles y colchones así como para asientos de automóviles y alfombras de automóviles. Dependiendo del ámbito de aplicación, se diferencian claramente sin embargo las propiedades físicas que las espumas flexibles de poliuretano.

20 Las propiedades básicas importantes para esas aplicaciones son las variables mecánicas características como dureza, elasticidad, elongación y resistencia a la tracción. Para la mayoría de las aplicaciones, como por ejemplo tapizados para asientos o alfombras, existen lineamientos para la dureza. De este modo, por ejemplo, las durezas de alfombras están en el intervalo de 2-4 kPa. Por el contrario, para aplicaciones en asientos se requieren espumas más duras de > 4.0 kPa. Un rasgo particular de comodidad de espumas flexibles de poliuretano es, para una dureza dada, una elevada elasticidad. Al respecto, las espumas flexibles con por lo menos 30 % de elasticidad de recuperación pueden ser denominadas como elásticas, las espumas flexibles con una elasticidad de recuperación de menos de 30 %, como viscoelásticas.

25 Otro parámetro importante para espumas flexibles de poliuretano es su densidad. Al respecto, se busca disminuir la densidad por motivos de coste y peso, para usar tan poco material como sea posible. No obstante, una disminución de la densidad, para dureza constante, conduce a una disminución de la elasticidad.

Otro parámetro importante para las propiedades de comodidad de espumas flexibles de poliuretano en muebles para sentarse, es una elevada permeabilidad al aire.

Las espumas flexibles de poliuretano son conocidas a partir del estado de la técnica.

30 El documento EP2331597 A1 describe la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, a base de polieterpolioli con un índice de hidroxilo de 20 a 100 mg de KOH/g con una proporción de óxido de etileno de por lo menos 40 % en peso como polioli que abre las celdas, en combinación con polieterpolioli con un índice de hidroxilo de 20 a 100 mg de KOH/g y una proporción de óxido de etileno de menos de 40 % en peso.

35 El documento WO 2009/003964 A1 divulga mezclas de polieterpolioli, que contienen tanto un polieterpolioli hidrofílico con un índice de hidroxilo de 20 a 200 mg de KOH/g y con por lo menos 50 % en peso de proporción de óxido de etileno, como también un polieterpolioli hidrófobo con un índice de hidroxilo de 20 a 100 mg de KOH/g y con por lo menos 60 % en peso de óxido de propileno, en donde este último exhibe extremos terminales de óxido de etileno, es decir, grupos terminales OH primarios.

A partir de los documentos DE 101 05 558 A1 y EP 1 125 958 A1 se conocen otras espumas flexibles de poliuretano.

40 Incluso se conocen espumas flexibles de poliuretano con una dureza de compresión a 40 % de acuerdo con DIN EN ISO 3386 de claramente más de 2 kPa, una resistencia a la tracción de acuerdo con DIN EN ISO 1798 de por lo menos 50 kPa, una elevada elongación de ruptura de acuerdo con DIN EN ISO 1798 y una elevada elasticidad de recuperación.

45 Sin embargo, las espumas flexibles de poliuretano conocidas requieren mejora respecto a sus rasgos de comodidad, la dureza y sus propiedades de uso de largo plazo, en particular la pérdida de dureza en el ensayo de fatiga dinámica de acuerdo con DIN EN ISO 3385.

El documento DE 10 2008 043 824 A1 divulga la fabricación de poliurea-polioli para sistemas compactos en forma de recubrimientos. Los documentos US 2016/145377 A1 y US 5,977,198 A divulgan la adición de poliurea a composiciones convencionales de espuma flexible.

50 Por ello existió el objetivo de evitar las desventajas mencionadas anteriormente. En particular la invención debería permitir el acceso a espumas flexibles de poliuretano, que exhibiesen propiedades convenientes de uso de largo plazo y propiedades convenientes de comodidad en campos de aplicación como elementos para asientos.

En particular fue objetivo de la presente invención, hacer accesibles espumas flexibles de poliuretano con una dureza de compresión de más de 4.0 kPa, combinada con una baja pérdida de dureza en el ensayo de fatiga dinámica.

5 Las espumas flexibles de poliuretano deberían exhibir simultáneamente unas elevadas resistencia a la tracción y elongación de ruptura, por un lado, y una elevada elasticidad, por otro lado.

Además, fue objetivo de la presente invención entregar tales espumas flexibles de poliuretano, que muestren un amplio intervalo de procesamiento y que puedan ser fabricadas como espumas flexibles de bloque o espumas moldeadas.

10 En consecuencia, se encontraron las mezclas de acuerdo con la invención, el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano y las espumas flexibles de poliuretano obtenibles de esa manera.

La presente invención se refiere al uso de mezclas b) de acuerdo con la reivindicación 1.

De la descripción y las reivindicaciones se toman formas preferidas de realización. Las combinaciones de formas preferidas de realización no abandonan el marco de esta invención. A continuación se ilustran en más detalle las formas preferidas de realización.

15 En el marco de la presente invención debería entenderse por funcionalidad de un compuesto, el número de grupos reactivos por molécula. Al respecto, un compuesto polifuncional exhibe una funcionalidad de por lo menos 2.

En el caso de los polieterpolioles de la mezcla b), la funcionalidad denomina el número de los grupos OH reactivos por molécula. En el caso de los poliisocianatos del componente a), la funcionalidad denomina el número de grupos NCO reactivos por molécula.

20 En caso de que para un determinado componente se usen mezclas de compuestos con diferente funcionalidad, la funcionalidad del componente es el resultado en cada caso del promedio aritmético ponderado de la funcionalidad de los compuestos individuales, de modo que siempre por funcionalidad se entiende el promedio aritmético de funcionalidad.

25 Se entiende por Índice de hidroxilo, en el marco de la presente invención, el Índice de hidroxilo determinado de acuerdo con DIN 53240. Es indicado en mg de KOH/g. El Índice de hidroxilo está vinculado mediante la fórmula  $Mn [g/mol] = (f * 56106 g/mol) / OHZ [mg/g]$  con el peso molar Mn, en donde f es la funcionalidad OH del polieterpoliol.

Las proporciones de grupos OH primarios y secundarios son determinadas preferiblemente a partir de los espectros <sup>1</sup>H-RMN de los polieterpolioles peracetilados de acuerdo con ASTM D-4273-11.

30 En el marco de la invención se entienden por espumas de poliuretano, las espumas de acuerdo con DIN 7726. Al respecto, las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente una tensión de compresión, por compresión de 40 % de acuerdo con DIN EN ISO 3386 de 15 kPa y menos, de modo particular preferiblemente de 4 a 14 kPa y en particular 5 a 14 kPa. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 5 se encuentran otros detalles de las espumas flexibles de poliuretano.

35 De acuerdo con la invención, las mezclas contienen de 75 a 94 % en peso (referido a la cantidad total en peso de los componentes b1) a b3), lo cual da como resultado 100 % en peso) de por lo menos un polieterpoliol con un Índice de hidroxilo de 10 a 60 mg de KOH/g, una funcionalidad OH de por lo menos 2 y una proporción de óxido de etileno de 50 a 100 % en peso, referida el contenido de óxido de alquileño.

40 Tales polieterpolioles pueden ser denominados como polioles de apertura de celda, puesto que por regla general su uso conduce a una apertura de celda elevada de las espumas flexibles de poliuretano. De acuerdo con la invención, los polioles de apertura de celda presentes son conocidos a partir del estado de la técnica. Las cantidades de poliol de apertura de celda usadas en el estado de la técnica, durante la fabricación de espumas elásticas, está por regla general por debajo de 20 % en peso del componente de poliol.

La proporción del componente b1) en la cantidad total de los componentes b1), b2) y b3) es preferiblemente de 78 a 92 % en peso, en particular de 80 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente de 82 a 89 % en peso.

45 El Índice de hidroxilo de los polieterpolioles del componente b1) es preferiblemente de 15 a 58 mg de KOH/g, en particular de 20 a 55 mg de KOH/g, de modo particular preferiblemente de 25 a 50 mg de KOH/g.

La funcionalidad OH de los polieterpolioles del componente b1) es preferiblemente de máximo 8. La funcionalidad OH de los polieterpolioles es además mayor que 2. La funcionalidad OH de los polieterpolioles del componente b1) es de modo particular preferiblemente de 2,2 a 4, de modo muy particular preferiblemente de 2,4 a 3,3.

50 La proporción de los grupos OH primarios de los polieterpolioles del componente b1) es preferiblemente por lo menos 40 %, de modo particular preferiblemente por lo menos 50 %, en particular por lo menos 60 %, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 70 %, referida al número total de los grupos OH, en donde los grupos OH son grupos

OH terminales y al respecto entran en consideración grupos OH primarios y secundarios. En una forma de realización están presentes 100 % de grupos terminales primarios, en donde como óxido de alquileo se usa exclusivamente óxido de etileno.

5 La fabricación de polieterpolioles de acuerdo con el componente b1) es conocida a partir del estado de la técnica. Los polieterpolioles adecuados del componente b1) y su fabricación son descritos en detalle por ejemplo en el documento DE4318120.

10 Los compuestos de partida usados para la fabricación de los polieterpolioles del componente b1) tienen preferiblemente grupo funcional hidroxilo o grupo funcional amino. Son compuestos de partida adecuados por ejemplo propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, catecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados de formaldehído y fenol o melamina o urea que tienen grupos metilol. Preferiblemente, como compuestos de partida se usan glicerina, trimetilolpropano, sacarosa y/o sorbitol.

15 De modo particular, preferiblemente la fabricación de los polieterpolioles del componente b1) ocurre sobre la base de compuestos trifuncionales de partida, en particular glicerina.

La proporción de óxido de etileno en la cantidad total en peso óxido de alquileo en el componente b1) es preferiblemente de 60 a 100 % en peso, en particular de 65 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente de 70 a 85 % en peso. En una primera forma preferida de realización, como óxido de alquileo se usa exclusivamente óxido de etileno.

20 En otra forma preferida de realización, se usa óxido de etileno en mezcla con por lo menos otro óxido de alquileo. Otros óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferiblemente el otro óxido de alquileo es óxido de propileno.

25 Preferiblemente, a la mezcla de reacción se añaden óxido de propileno y óxido de etileno individualmente, en mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileo son dosificados sucesivamente, entonces los productos fabricados contienen cadenas de poliéter con estructuras de bloque. Una elevación del contenido de óxido de etileno en la mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno conduce por regla general a una elevación de la proporción de grupos OH primarios en el polieterpoliol. Se eleva la proporción de grupos OH terminales primarios mediante dosificación posterior óxido de etileno puro. Los productos con bloques terminales de óxido de etileno exhiben una proporción particularmente elevada de grupos OH primarios.

30 De acuerdo con la invención, las mezclas b2) contienen de 3 a 20 % en peso (referido a la cantidad total en peso de los componentes b1) a b3), que da como resultado 100 % en peso) de por lo menos un polieterpoliol con un Índice de hidroxilo de 10 a 100 mg de KOH/g, una funcionalidad OH de por lo menos 2, una proporción de óxido de etileno de 2 a 30 % en peso, referido al contenido de óxido de alquileo, y una proporción de grupos OH primarios de 40 a 100 % referida al número total de los grupos OH en el componente b2).

35 La proporción del componente b2) en la cantidad total de los componentes b1), b2) y b3) es preferiblemente de 3 a 18 % en peso, en particular de 4 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente de 4 a 15 % en peso.

El Índice de hidroxilo de los polieterpolioles del componente b2) es preferiblemente de 15 a 90 mg de KOH/g, en particular de 20 a 80 mg de KOH/g, de modo particular preferiblemente de 25 a 50 mg de KOH/g.

40 La proporción de los grupos OH primarios de los polieterpolioles en el componente b2) es preferiblemente de 50 a 90 %, en particular de 60 a 90 %, de modo particular preferiblemente 70 a 90 %, referida al número total de los grupos OH en el componente b2).

45 La funcionalidad OH de los polieterpolioles del componente b2) es preferiblemente mayor que 2, de modo particular preferiblemente por lo menos 2,4 y en particular por lo menos 2,6. La funcionalidad OH de los polieterpolioles del componente b2) es preferiblemente máximo 8, de modo particular preferiblemente máximo 4 y en particular máximo 3,3.

Los polieterpolioles del componente b2) exhiben una funcionalidad OH de más de 2 y preferiblemente máximo 4, de modo particular preferiblemente de 2,4 a 4, en particular de 2,6 a 3,3.

50 En otra forma preferida hora de realización, se prefiere usar en el componente b2) polieterpolioles de funcionalidad superior con una funcionalidad OH de más de 4 y máximo 8, de modo particular preferiblemente de más de 4 a 6. En esta forma de realización se usa de modo particular preferiblemente sacarosa, sorbitol o mezclas de ellos o mezclas de los compuestos mencionados anteriormente, con glicerina como compuesto de partida.

La fabricación de los polieterpolioles de acuerdo con el componente b2) es conocida a partir del estado de la técnica. Los polieterpolioles adecuados de acuerdo con el componente b2) pueden ser fabricados de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo

hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores. En el documento DE4318120 se describe en detalle un modo de fabricación tal.

5 Los compuestos de partida adecuados para la fabricación de polieterpolioles de los componentes b2) son idénticos a los mencionados bajo el componente b1).

En una forma preferida de realización, la fabricación de los polieterpolioles del componente b2) ocurre sobre la base de compuestos de partida de trifuncionales o con funcionalidad superior, en particular compuestos de partida trifuncionales, de modo muy particular preferiblemente glicerina.

10 La proporción de óxido de etileno en la cantidad total en peso óxido de alquileo en el componente b2 es preferiblemente de 5 a 30 % en peso, en particular de 5 a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente de 8 a 22 % en peso. Con ello, el óxido de etileno es usado en mezcla con por lo menos otro óxido de alquileo.

Otros óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno o óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferiblemente el otro óxido de alquileo es óxido de propileno.

15 Preferiblemente, a la mezcla de reacción se añaden óxido de propileno y óxido de etileno individualmente, en mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileo son dosificados sucesivamente, entonces los productos fabricados contienen cadenas de poliéter con estructuras de bloque. La adición de óxido de etileno puro en el último paso de la alcoxilación da como resultado productos con bloques terminales de óxido de etileno. Tales productos con bloques terminales de óxido de etileno exhiben una proporción particularmente elevada de grupos terminales primarios.

20 En una forma preferida de realización, el componente b2) es usado total o parcialmente en forma de polioles injertos o polioles en dispersión, es decir en combinación con los componentes b5) y / o b6), para formar la mezcla b. Esta forma de realización es ilustrada en detalle posteriormente en el marco de los componentes b5) y b6).

25 De acuerdo con la invención, las mezclas b3) contienen de 3 a 20 % en peso (referido a la cantidad total en peso de los componentes b1) a b3), que da como resultado 100 % en peso) de por lo menos un polieterpoliol con un Índice de hidroxilo de 10 a 100 mg de KOH/g, una funcionalidad OH de por lo menos 2, una proporción de óxido de etileno de 0 a 30 % en peso referida al contenido de óxido de alquileo y una proporción de grupos OH primarios de 0 a 30 %, referida al número total de los grupos OH en el componente b3).

La proporción del componente b3) en la cantidad total de los componentes b1), b2) y b3) es preferiblemente de 4 a 18 % en peso, en particular de 4 a 16 % en peso, de modo particular preferiblemente de 4 a 15 % en peso, de modo muy particular preferiblemente de 5 a 14 % en peso.

30 El Índice de hidroxilo de los polieterpolioles del componente b3) es preferiblemente de 15 a 90 mg de KOH/g, en particular de 20 a 80 mg de KOH/g, de modo particular preferiblemente de 25 a 75 mg de KOH/g, de modo muy particular preferiblemente de 35 a 65 mg de KOH/g.

35 La proporción de grupos OH primarios de los polieterpolioles en el componente b3) es preferiblemente de 0 a 25 %, en particular de 0 a 20 %, de modo muy particular preferiblemente de 0 a 15 %, en particular de 0 a 10 %, en particular preferiblemente de 0 a 5 %, referida al número total de los grupos OH en el componente b3).

La funcionalidad OH de los polieterpolioles del componente b3) es preferiblemente mayor que 2, de modo particular preferiblemente por lo menos 2,2 y en particular por lo menos 2,4. La funcionalidad OH de los polieterpolioles del componente b3) es preferiblemente máximo 4, de modo particular preferiblemente máximo 3 y en particular máximo 2,8.

40 Los polieterpolioles del componente b3) exhiben una funcionalidad OH de más de 2 y preferiblemente máximo 4, de modo particular preferiblemente de 2,2 a 3, en particular de 2,4 a 2,8.

45 La fabricación de polieterpolioles de acuerdo con el componente b3) es conocida a partir del estado de la técnica. Los polioles adecuados son fabricados de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores, o mediante catálisis de cianuro de metal doble de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo. Tales procedimientos de fabricación son descritos en detalle por ejemplo en los documentos DE4318120 y WO2006/034800.

50 Los compuestos de partida adecuados para la fabricación de los polieterpolioles del componente b3) son idénticos a los citados bajo el componente b1).

En una forma preferida de realización, la fabricación de los polieterpolioles del componente b3) ocurre sobre la base de compuestos de partida di-, trifuncionales o con funcionalidad superior, de modo muy particular preferiblemente glicerina, monoetilenglicol y/o dietilenglicol.

Preferiblemente, el óxido de alquileo del componente b3) comprende óxido de propileno. En una primera forma preferida de realización, como óxido de alquileo se usa exclusivamente óxido de propileno.

5 En otra forma preferida de realización se usa óxido de propileno en mezcla con por lo menos otro óxido de alquileo. Otros óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferiblemente el otro óxido de alquileo es óxido de etileno.

La proporción de óxido de etileno en la cantidad total en peso de óxido de alquileo en el componente b3) es preferiblemente de 0 a 20 % en peso, en particular de 0 a 15 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0 a 12 % en peso.

10 A la mezcla de reacción se alimentan preferiblemente óxido de propileno y óxido de etileno individualmente, en mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileo son dosificados sucesivamente, los productos fabricados contienen cadenas de poliéter con estructuras de bloque. La adición de óxido de propileno puro o mezclas de óxido de alquileo que tienen predominantemente óxido de propileno, en el último paso de la alcoxilación da como resultado productos con bloques terminales de óxido de propileno. Los productos con bloques terminales de óxido de propileno exhiben una proporción particularmente elevada de grupos OH secundarios.

15 En una forma preferida de realización, se añade una parte del componente b3) en forma de polioles injertos o polioles en dispersión, es decir, en combinación con los componentes b5) y/o b6), para formar la mezcla b de acuerdo con la invención. Esta forma de realización será ilustrada en detalle posteriormente.

20 De acuerdo con la invención, las mezclas b5) contienen de 0.25 a 10 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), preferiblemente las mezclas b5) contienen de 0.8 a 8 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), de modo particular preferiblemente las mezclas b5) contienen de 1 a 7 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), en particular las mezclas b5) contienen de 1.5 a 6 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), por ejemplo las mezclas b5) contienen 3, 4 o 5 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3).

25 En general, las poliureas son conocidas. Al respecto, se trata de polímeros que surgen por la poliadición de isocianatos y aminas. Estos polímeros poseen un elemento estructural que recuerda a la urea. Estructuralmente las poliureas se cuentan entre los aminoplastos.

30 En general las dispersiones de poliurea son conocidas y al respecto se trata de dispersiones de partículas de poliurea en polioles convencionales. Estos polioles pueden ser fabricados por ejemplo por la reacción de diaminas con diisocianatos, en presencia de polieterpolioles. Las diaminas usadas frecuentemente son hidracina, etilendiamina, 1, 6 hexametildiamina o alcanolaminas. Preferiblemente como diamina se usa hidracina. Como diisocianatos pueden usarse todos los diisocianatos concebibles. Preferiblemente en la síntesis de dispersiones de poliurea pueden aplicarse toluendiisocianato (TDI), metilendifenilisocianato (MDI) o hexametildiisocianato (HDI). Tales procedimientos de fabricación son descritos en detalle por ejemplo en "Dow Polyurethanes Flexible Foams", 2ª edición 1997, capítulo 2.

35 De acuerdo con la invención, en una mezcla b puede usarse como componente b5) cualquier poliurea. Preferiblemente el componente b5) es una dispersión de poliurea con un contenido de sólidos de 10 a 45 % en peso, referido a la masa total de la dispersión, de modo particular preferiblemente una dispersión de poliurea con un contenido de sólidos de 12 a 30 % en peso, referido a la masa total de la dispersión, en particular una dispersión de poliurea con un contenido de sólidos de 15 a 25 % en peso, referido a la masa total de la dispersión, por ejemplo una dispersión de poliurea con un contenido de sólidos de 18 % en peso o 20 % en peso o 22 % en peso o 24 % en peso, referido a la masa total de la dispersión.

40 Al respecto, preferiblemente el componente b5) es una dispersión de poliurea como componente de un polioli en dispersión. En particular una dispersión de poliurea como componente de un polioli en dispersión a base del componente b2).

Una composición correspondiente del componente b5) conduce a una dureza elevada de compresión, con simultánea elevada elasticidad de recuperación y buenas propiedades de uso de largo plazo.

45 Las mezclas b de acuerdo con la invención contienen opcionalmente como componente b4) de 0 a 10 partes en peso adicionales (referidas a 100 partes en peso de los componentes b1 a b3) de por lo menos un polieterpolioli, el cual se diferencia de los componentes b1) a b3).

50 En una primera forma preferida de realización, las mezclas b de acuerdo con la invención no contienen otros polieterpolioles de acuerdo con el componente b4). En una segunda forma preferida de realización las mezclas b de acuerdo con la invención contienen de 0,01 a 10 partes en peso adicionales (referidas a 100 partes en peso de los componentes b1 a b3) de por lo menos otro polieterpolioli, el cual se diferencia de los componentes b1) a b3), de modo particular preferiblemente de 0.5 a 10 partes en peso adicionales, en particular de 0.5 a 5 partes en peso adicionales.

Las mezclas b) de acuerdo con la invención contienen opcionalmente como componente b6) de 0 a 15 partes en peso adicionales de materiales de relleno, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3). En el marco de la presente invención, se entiende por material de relleno, un sólido. Los materiales de relleno están presentes preferiblemente como componente de por lo menos un poliol injerto a base de los componentes b2) y/o b3).

- 5 En una primera forma preferida de realización, las mezclas de acuerdo con la invención no contienen materiales de relleno de acuerdo con el componente b6). En una segunda forma preferida de realización, las mezclas b) de acuerdo con la invención contienen de 0,01 a 15 partes en peso adicionales de material de relleno de acuerdo con el componente b6), referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), de modo particular preferiblemente de 0,3 a 8 partes en peso adicionales, en particular de 0,5 a 6 partes en peso adicionales, de modo muy particular  
10 preferiblemente de 0,7 a 5 partes en peso adicionales.

En una forma preferida de realización, la mezcla b) contiene los materiales de relleno como componente de polioles injertos, es decir, en combinación con polieterpolioles. El uso de polioles injertos conduce a una resistencia mejorada a la tracción. El uso de polioles injertos conduce además a unas mejoradas compatibilidad y estabilidad de largo plazo de las mezclas b. Al respecto, es ventajoso usar como polímero base para los polioles injertos, polieterpolioles de acuerdo con los componentes b2 y/o b3. Tales polioles injertos son conocidos a partir del estado de la técnica o pueden ser fabricados de acuerdo con procedimientos conocidos.

Como materiales de relleno se prefieren particularmente las partículas de SAN (partículas de estireno-acrilonitrilo). como polioles injertos son adecuados además polieterpolioles modificados con polímeros, preferiblemente polieterpolioles injertos, en particular aquellos a base de estireno y/o acrilonitrilo, que son fabricados mediante  
20 polimerización *in situ* de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la relación en peso 90:10 a 10:90, preferiblemente 70:30 a 30:70, de modo adecuado en los polieterpolioles mencionados anteriormente, así como dispersiones de polieterpoliol, que como fase dispersa contienen, usualmente en una cantidad de 1 a 50 % en peso, preferiblemente 2 a 25 % en peso: por ejemplo polihidracidas, poliuretanos y/o melamina que contienen enlazados grupos amino terciarios. Tales procedimientos de fabricación son descritos en más detalle por  
25 ejemplo en "Dow Polyurethanes Flexible Foams", 2ª edición 1997, capítulo 2.

Alternativamente, los materiales de relleno, que están presentes preferiblemente como partículas dispersas de material de relleno, pueden ser obtenidos también en el denominado procedimiento de emulsificación en estado fundido. Este procedimiento es descrito en el documento WO2009/138379. Al respecto, se calienta un polímero termoplástico, dado el caso junto con estabilizante, y poliamina a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero  
30 termoplástico, se homogeniza, por ejemplo con ultrasonido, extrusor o una máquina de dispersión de corona dentada y se enfría a una temperatura por debajo del punto de fusión del polímero termoplástico. Al respecto, en principio pueden usarse todos los polímeros termoplásticos. Preferiblemente se usan los polímeros termoplásticos que pueden ser obtenidos mediante polimerización de los monómeros mencionados anteriormente. Dado el caso, se añade además un emulsificante. Por ejemplo, pueden usarse los estabilizantes y emulsificantes que se describen en el documento WO 2009/138379. En una forma preferida de realización, en el procedimiento de emulsificación en estado fundido se usa el polímero termoplástico consistente en poliestirenoacrilonitrilo.

Las mezclas b) preferidas contienen de 80 a 94 % en peso del componente b1), de 3 a 18 % en peso del componente b2) y de 3 a 16 % en peso del componente b3) y de 0.5 a 10 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3). De modo particular preferiblemente las mezclas b) contienen de 80 a  
40 92 % en peso del componente b1), de 4 a 16 % en peso del componente b2) y de 4 a 15 % en peso del componente b3) y de 1 a 6 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3).

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, en el cual se mezclan los siguientes componentes hasta dar una mezcla de reacción y reaccionan hasta dar espuma flexible de poliuretano:

- 45 a) por lo menos un poliisocianato a base de difenilmetanodiisocianato, en donde el componente a) contiene de 60 a 100 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato referido al peso total del componente a).
- b) una mezcla b de acuerdo con la invención,
- c) dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento,
- d) por lo menos un catalizador, y
- 50 e) por lo menos un agente propelente que contiene agua, así como dado el caso
- f) uno o varios aditivos, que se diferencian de los componentes a) a e).

Para la fabricación de las espumas flexibles de poliuretano se combinan mutuamente preferiblemente dos o varias corrientes de líquido. La mezcla de estas corrientes de líquido inicia la polimerización y la formación de espuma del material que va a ser polimerizado. La polimerización y el moldeo ocurren frecuentemente en un paso, típicamente

mediante moldeo de la mezcla de reacción que aún se encuentra en estado líquido. Aparte de ello, frecuentemente se fabrican poliuretanos también en forma de bloques, que a continuación son cortados en piezas hasta forma deseada.

5 Las dos corrientes de líquido mencionadas anteriormente son preferiblemente el componente a) por un lado y los componentes b), c), d), e) mezclados mutuamente con anterioridad y dado el caso f), por otro lado. Durante la fabricación de las espumas en bloque se combinan mutuamente por regla general más de dos corrientes de líquido.

A continuación se ilustran componentes a), c), d), e) y dado el caso f) preferidos.

En el marco de la presente invención, debería entenderse por poliisocianato un isocianato polifuncional. Son poliisocianatos adecuados en particular aquellos a base de difenilmetanodiisocianato (MDI) y toluilendiisocianato (TDI).

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención como componente a) reacciona por lo menos un poliisocianato, en donde el componente a) es por lo menos un poliisocianato a base de difenilmetanodiisocianato (MDI) y contiene de 60 a 100 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, referido al peso total del componente a).

15 Al respecto, son poliisocianatos a base de MDI, 2,2'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato así como difenilmetanodiisocianato polinuclear (MDI polinuclear, es decir con 3 o más núcleos), que es denominado también como polifenilpolimetilenisocianato o MDI oligomérico, o mezclas de dos o varios de los compuestos mencionados anteriormente, o MDI crudo, que surge durante la fabricación de MDI.

En una forma de realización se usan los poliisocianatos mencionados anteriormente a base de MDI en mezcla con otros poliisocianatos, en particular otros poliisocianatos aromáticos, preferiblemente toluilendiisocianato (TDI). En otra forma preferida de realización reaccionan exclusivamente poliisocianatos a base de MDI.

20 Como poliisocianato a base de MDI, de modo particular se prefiere MDI polinuclear en mezcla con MDI dinuclear, en particular 4,4'-MDI y dado el caso 2,4'-MDI.

El MDI oligomérico contiene uno o varios productos de condensación polinucleares de MDI con una funcionalidad de más de 2, en particular 3 o 4 o 5. Comúnmente se usa MDI oligomérico en mezcla con MDI monomérico.

25 El componente a) contiene de 60 a 100 % en peso de 4,4'-MDI referido al peso total del componente a), en particular de 65 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente de 68 a 80 % en peso, en particular de 70 a 80 % en peso.

El componente a) contiene preferiblemente de 65 a 90 % en peso de 4,4'-MDI, de 0 a 20 % en peso de 2,4'-MDI y de 10 a 30 % en peso de MDI polinuclear, referido en cada caso al peso total del componente a).

30 El componente a) contiene de modo particular preferiblemente de 68 a 90 % en peso, en particular de 70 a 80 % en peso de 4,4'-MDI, de 0 a 20 % en peso, en particular de 1 a 17 % en peso, de modo particular preferiblemente de 1 a 12 % en peso, de modo muy particular preferiblemente de 1 a 10 % en peso de 2,4'-MDI y de 10 a 30 % en peso, en particular de 13 a 28 % en peso de MDI polinuclear, referido en cada caso al peso total del componente a).

Una composición correspondiente del componente a) conduce a una elevada dureza de compresión, con simultáneas elevada elasticidad de recuperación y buenas propiedades de uso de largo plazo.

35 La funcionalidad (promedio aritmético) del componente a) puede variar en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, en particular de 2 a 3, en particular de 2,1 a 2,7.

Los isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI son conocidos y son distribuidos por ejemplo de BASF Polyurethanes GmbH bajo el nombre Lupranat®.

40 Preferiblemente el contenido de grupos isocianato del componente a) es de 5 a 10 mmol/g, en particular de 6 a 9 mmol/g, de modo particular preferiblemente de 7 a 8,5 mmol/g. El experto sabe que el contenido de grupos isocianato en mmol/g y el denominado peso equivalente en g/equivalente están en una relación recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g es el resultado del contenido en % en peso de acuerdo con ASTM D-5155-96 A.

La viscosidad de los componentes a) usados puede variar en intervalo amplio. Preferiblemente, el componente a) exhibe una viscosidad de 10 a 300 mPa.s, de modo particular preferiblemente de 20 a 250 mPa.s a 25 °C.

45 En una forma preferida de realización, el componente a) es usado total o parcialmente en forma de prepolímero de poliisocianato.

50 Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles mediante reacción previa total o parcial de los poliisocianatos descritos anteriormente de acuerdo con el componente a), con compuestos poliméricos reactivos frente a isocianatos, hasta dar el prepolímero de isocianato. La reacción ocurre en exceso del componente a), por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente en aproximadamente 80 °C. El uso de prepolímeros de poliisocianato mejora la resistencia a la tracción y la elasticidad de recuperación de las espumas flexibles de poliuretano obtenibles de acuerdo con la invención.

Los compuestos poliméricos adecuados, con grupos reactivos frente a isocianatos son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a. edición 1993, capítulo 3.1.

5 Como compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a isocianatos entran en consideración básicamente todos los compuestos conocidos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo tales con una funcionalidad de 2 a 8 y un promedio aritmético de peso molecular  $M_n$  de 400 a 15000 g/mol. De este modo, pueden usarse por ejemplo compuestos elegidos de entre el grupo de los polieterpolioles, poliesterpolioles o sus mezclas.

Por ejemplo en el documento DE 10314762 se citan prepolímeros adecuados.

10 Los compuestos poliméricos preferidos con grupos reactivos frente a isocianatos son polieterpolioles de acuerdo con el componente b1), b2) y/o b3), en particular polieterpolioles de acuerdo con el componente b1). Los compuestos poliméricos mencionados anteriormente reaccionan preferiblemente con los poliisocianatos mencionados anteriormente, en donde estos últimos están presentes en exceso.

15 El contenido de NCO de los prepolímeros usados está preferiblemente en el intervalo de 20 a 32,5 %, de modo particular preferiblemente de 25 a 31 %. El contenido de NCO es determinado de acuerdo con ASTM D-5155-96 A).

En una forma preferida de realización, en el procedimiento para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano se usan como componente c) agentes de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento.

20 Como agentes de alargamiento de cadena y agentes de entrecruzamiento c) pueden usarse compuestos con por lo menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, que exhiben un peso molecular inferior a 400 g/mol, en donde moléculas con dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato son denominadas como agentes de alargamiento de cadena y moléculas con más de dos hidrógenos reactivos frente a isocianato son denominados como agentes de entrecruzamiento. Sin embargo, al respecto puede renunciarse también al agente de alargamiento de cadena o agente de entrecruzamiento. Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede probar ser ventajosa sin embargo la adición de agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o dado el caso también mezclas de ellos.

25 Si se usan agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento c), pueden usarse los agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento conocidos para la fabricación de poliuretanos. Estos son preferiblemente compuestos de bajo peso molecular con grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, por ejemplo butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, sorbitol, glicerina, trimetilolpropano, glicoles y diaminas. Otros agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento posibles de bajo peso molecular son indicados por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4 .

30 En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, como componente d) se usa por lo menos un catalizador.

35 Los catalizadores d) aceleran la reacción de los polioles b) y dado el caso agente de alargamiento de cadena y agente de entrecruzamiento c) así como del propelente e), con el componente a).

40 En una forma de realización, el componente d) contiene catalizadores de amina que pueden ser incorporados. Estos exhiben por lo menos uno, preferiblemente 1 a 8 y de modo particular preferiblemente 1 a 2 grupos reactivos frente a los isocianatos, como grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, grupos amida o grupos urea, preferiblemente grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo. Los catalizadores de amina que pueden ser incorporados son utilizados usualmente para la fabricación de poliuretanos con bajas emisiones, que son usados en particular en el campo del interior de automóviles. Tales catalizadores son conocidos y son descritos por ejemplo en el documento EP1888664 . estos comprenden compuestos que, aparte del o de los grupos reactivos frente a isocianatos, exhiben preferiblemente uno o varios grupos amino terciarios. Preferiblemente, por lo menos uno de los grupos amino terciarios de los catalizadores que pueden ser incorporados, porta por lo menos dos radicales hidrocarburo alifáticos, preferiblemente con 1 a 10 átomos de carbono por cada radical, de modo particular preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono por cada radical. De modo particular preferiblemente, los grupos amino terciarios portan dos radicales, elegidos independientemente uno de otro de entre radical metilo y etilo, así como otro radical orgánico. Son ejemplos de catalizadores que pueden ser incorporados utilizables por ejemplo

50 bisdimetilaminopropilurea, bis(N,N-dimetilaminoetoxietil)carbamato, dimetilaminopropilurea, N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminoetiléter), N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminoetiléter), dietiletanolamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, dimetilaminopropilamina, 3-dimetilaminopropil-N,N-dimetilpropan-1,3-diamina, dimetil-2-(2-aminoetoxietanol) y (1,3-bis(dimetilamino)-propano-2-ol), N,N-bis(3-dimetilamino-propil)-N-isopropanolamina, bis-(dimetilaminopropil)-2-hidroxiethyl-amina, N,N,N-trimetil-N-(3 aminopropil)-bis(aminoetiléter), 3-dimetilaminoisopropil-diisopropanolamin o mezclas de ellos.

55 Aparte de los catalizadores de amina que pueden ser incorporados, pueden usarse otros catalizadores comunes para la fabricación de los poliuretanos. Se mencionan por ejemplo amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-

tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametildietilentriammina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperacina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diaza-bicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, trisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Así mismo, entran en consideración compuestos orgánicos metálicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo estaño-(II)-acetato, estaño-(II)-octoato, estaño-(II)-etilhexoato y estaño-(II)-laurato y las sales de dialquilestaño-(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dibutil- estaño diacetato, dibutil estaño dilaurato, estaño-ricinolato, dibutil estaño -maleato y dioctil estaño -diacetato, así como carboxilatos de zinc como ricinolato de zinc así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos. Los compuestos metálicos orgánicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas.

Si se usan catalizadores d), estos pueden ser usados como catalizador o combinación de catalizador por ejemplo en una cantidad de 0,001 a 5 partes en peso, en particular 0,05 a 2 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del componente b).

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa por lo menos un agente propelente e) que contiene agua.

Aparte de agua, pueden usarse básicamente todos los agentes propelentes conocidos para la fabricación de poliuretanos. Estos pueden contener agentes propelentes químicos y/o físicos. Por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.5 se describen tales agentes propelentes. Al respecto, se entiende por agentes propelentes químicos, los compuestos que forman productos gaseosos por reacción con isocianato. Son ejemplos de tales agentes propelentes, aparte de agua, también ácidos carboxílicos. Al respecto, se entiende por agentes propelentes físicos, los compuestos que están disueltos o emulsificados en los materiales de carga de la fabricación del poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales y/o dióxido de carbono líquido. Al respecto, el agente propelente puede ser usado en cualquier cantidad.

Preferiblemente, como único agente propelente e) se usa agua.

Preferiblemente el agente propelente es usado en una cantidad tal que la espuma de poliuretano resultante exhibe una densidad de 10 a 80 g/l, de modo particular preferiblemente 20 a 60 g/l y en particular 25 a 60 g/l.

Además pueden usarse agentes auxiliares y/o aditivos f), que se diferencian de los componentes a) a e). Al respecto, pueden usarse todos los agentes auxiliares y aditivos conocidos para la fabricación de poliuretanos. Se mencionan por ejemplo sustancias tensoactivos, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, desmoldantes, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático. Tales sustancias son conocidas y están descritas, por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.

Por ejemplo entran en consideración sustancias tensoactivas, que sirven para apoyar la homogenización de los materiales de partida y dado el caso son adecuadas también para regular la estructura de celda de la espuma. A modo de ejemplo, se mencionan polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, aceite de ricino o ésteres de aceite de ricino, que se usan en cantidades de 0,2 a 8, preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de del componente b).

Como agentes ignífugos son adecuados por ejemplo compuestos que contienen átomos de fósforo y/o halógeno, como por ejemplo tricresilfosfato, tris-2-cloroetilfosfato, tris-cloropropilfosfato, 2,2-bis(clorometil)trimetilen-bis(bis(2-cloroetil)fosfato), compuestos oligoméricos organofosforados (por ejemplo Fyrol® PNX, Fyrolflex® RDP) y tris-2,3-dibromopropilfosfato.

Aparte de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados, pueden usarse también agentes ignífugos inorgánicos, por ejemplo trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio, grafito expandido y sulfato de calcio, o melamina para hacer ignífugas las espumas de poliuretano.

En general ha probado ser ventajoso usar de 5 a 50 partes en peso, preferiblemente 5 a 35 partes en peso de los mencionados agentes ignífugos, referidas a 100 partes en peso de componente b). Al respecto, también puede usarse cualquier mezcla de los agentes ignífugos individuales, como por ejemplo grafito expandido y polifosfato de amonio o grafito expandido plus y PNX.

En general, para la fabricación de las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención, se hacen reaccionar los poliisocianatos a), los poliols b), los catalizadores d), los agentes propelentes e) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento c) y dado el caso aditivos f) a temperaturas de 0 a 70 °C, preferiblemente 15 a 50 °C en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes b), c) y dado el caso e) y f) es de 0,75 hasta 1,5 a 1, preferiblemente 0,80 hasta 1,25 a 1, de modo particular preferiblemente de 0,9 hasta 1,2 a 1, en particular de 0,95 hasta 1,15 a 1. Al respecto, una relación de 1 a 1 corresponde a un índice de isocianato de 100.

Otro objetivo de la presente invención son las espumas flexibles de poliuretano obtenibles de acuerdo con los procedimientos de acuerdo con la invención.

5 Las espumas flexibles de poliuretano obtenibles de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente una elasticidad de recuperación de acuerdo con DIN EN ISO 8307 de por lo menos 30 %, preferiblemente por lo menos 35 %, en particular por lo menos 38 %.

El peso volumétrico de acuerdo con DIN EN ISO 845 de las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención es preferiblemente menor que 150 g/l, preferiblemente de 25 a 100 g/l, de modo particular preferiblemente de 30 a 80 g/l y en particular de 35 a 60 g/l.

10 La dureza de compresión a 40 % de acuerdo con DIN EN ISO 3386 de las espumas de poliuretano obtenibles de acuerdo con la invención es preferiblemente de 4.0 a 10 kPa, de modo particular preferiblemente de 5 a 8 kPa.

Además, son objetivo de la presente invención las aplicaciones de las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención, como elementos de tapicería para muebles o como elementos de asiento, en particular en medios de transporte como por ejemplo autobuses, trenes y aviones o en edificios como cines, teatros, oficinas o estadios.

15 De modo particular preferiblemente las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención son usadas para elementos de asiento en medios de transporte. Las mezclas usadas de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con el procedimiento de espuma en bloque y de acuerdo con el procedimiento de espuma moldeada.

20 Las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención se distinguen por buenas propiedades mecánicas, en particular elevados valores para la resistencia a la tracción y la elongación de ruptura. Simultáneamente las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben elevadas durezas con baja pérdida de dureza y de altura después de almacenamiento bajo condiciones de humedad y calor, así como después de carga estática. Además, las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben buenas propiedades de uso de largo plazo y con ello una elevada vida útil de los productos.

A continuación, mediante ejemplos debería aclararse la invención.

## 25 Ejemplos

Se formó espuma con los componentes listados en la tabla 3, con agua como agente propelente hasta dar espumas flexibles de poliuretano.

30 Para ello a partir de los polieterpoliols, catalizadores y aditivos indicados, mediante mezcla se fabricó un componente de polioli. Se mezcló el componente de polioli con los poliisocianatos indicados para el índice indicado, y se añadió la mezcla a un molde metálico sellable (14,5 l), donde curó hasta dar la espuma flexible en el molde cerrado. El molde metálico tenía una temperatura de 50 °C, el tiempo de desmolde fue de 5 minutos.

En la siguiente tabla 4 se indican las propiedades de las espumas flexibles de poliuretano así obtenidas.

Materiales de partida utilizados:

Poliol A:	Índice de OH 42 mg de KOH/g, polieterpolioli con 77 % de grupos OH primarios a base de óxido de propileno y de etileno (72 % en peso), iniciador glicerina. La funcionalidad media es de 2,7.
Poliol B:	Índice de OH 35 mg de KOH/g, polieterpolioli con 72 % de grupos OH primarios a base de óxido de propileno y de etileno (13 % en peso), iniciador glicerina. La funcionalidad media es de 2,7.
Poliol C:	Índice de OH 48 mg de KOH/g, polieterpolioli con menos de 5 % de grupos OH primarios a base de óxido de propileno y de etileno (10 % en peso), iniciador glicerina, etilenglicol. La funcionalidad media es de 2,5.
Poliol D:	Índice de OH 20 mg de KOH/g, polioli injerto con contenido de sólidos (estireno acrilonitrilo) de 45 % en 55 % de polioli C como polioli de soporte. La funcionalidad media es de 2,7.
Poliol E:	Índice de OH 28 mg de KOH/g, dispersión de poliurea en polioli con contenido de sólidos de 20 % en 80 % polieterpolioli reactivo como polioli de soporte. El polieterpolioli reactivo corresponde a b2).

## ES 2 965 682 T3

DABCO® 33 LV	- catalizador de gel en dipropilenglicol (Air Products)
DABCO® NE 300	- catalizador propelente (Air Products)
Tegostab® BF 2370	- estabilizante de silicona (Evonic)

Isocianato A:	Es un MDI polimérico y contiene 37,5 % de 4,4-MDI y 4,3 % de 2,4'-MDI, contenido de NCO 31,5 % en peso, mezcla de MDI di- y polivalente con una funcionalidad de 2,7
Isocianato B:	contenido de NCO 33,5 % en peso, 4,4'-MDI (-99 %)
Isocianato C:	contenido de NCO 33,5 % en peso, mezcla de isómeros 4,4'-MDI (-50 %), 2,4'-MDI (-50 %)

Tabla 1:

Normas usadas para las pruebas de espuma		
Propiedad	unidad	Norma
Peso volumétrico	kg/m <sup>3</sup>	DIN EN ISO 845
Dureza de compresión 40 %	kPa	DIN EN ISO 3386
Histéresis	%	DIN EN ISO 3386
Resistencia a la tracción	kPa	DIN EN ISO 1798
Elongación de ruptura	%	DIN EN ISO 1798
Elasticidad de recuperación	%	DIN EN ISO 8307
DSV <sup>1</sup> - pérdida de dureza	%	DIN EN ISO 3385
<sup>1</sup> DSV - ensayo de fatiga dinámica pérdida de dureza después de la prueba de compresión en húmedo		

- 5 Se colocaron los cuerpos de prueba en dirección ascendente con las dimensiones 50 mm x 50 mm x 25 mm (A x L x H) entre dos placas de presión y mediante dispositivo de sujeción se comprimieron juntos en su altura, lo cual dentro de la medición de dureza de referencia (DIN EN ISO 3386) dio como resultado una carga correspondiente de presión de 8 kPa. Se almacenan los cuerpos de prueba entonces en la cámara de prueba de clima a 37 °C y 80 % de humedad relativa durante 16 h. Después de 24 horas sin dispositivo de sujeción en el clima estándar, se mide la dureza de compresión de los cuerpos de prueba, de acuerdo con DIN EN ISO 3386. La pérdida relativa de dureza es calculada de modo porcentual.
- 10

## ES 2 965 682 T3

Tabla 2:

Composición del componente A (isocianatos A, B y C) usado en partes en peso. A partir de ella se calculó la composición del componente a) en % en peso. La cantidad faltante hasta 100 % en peso es en cada caso de 2,2'-MDI. Cálculo de ejemplo de isocianato 1: 4,4'-MDI 71,9 % en peso =  $0,375 \cdot 31,3 + 0,986 \cdot 53,5 + 0,49 \cdot 15,2$ , isocianato 2: 4,4'-MDI 54,8 % en peso =  $0,375 \cdot 37,5 + 0,986 \cdot 20,4 + 0,49 \cdot 42,1$

	Iso A	Iso B	Iso C	4,4' MDI [ % en peso]	2,4' MDI [ % en peso]	MDI polinuclear [ % en peso]
Isocianato 1	31,3	53,5	15,2	71,9	9,5	18,2
Isocianato 2	37,5	20,4	42,1	54,8	22,4	21,8

Tabla 3:

Cantidades de uso de las espumas flexibles de poliuretano que forman espuma de modo libre (peso total de los componentes usados isocianato, poliols y aditivos, aproximadamente 2,5 kg). Todos los datos en partes en peso.

Ejemplo	V1	V2	1	2	3
Poliol A	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Poliol B	-	12,0	8,0	4,0	-
Poliol C	5,0	1,3	2,6	3,8	5,0
Poliol D	-	6,7	4,4	2,2	-
Poliol E	15,0	-	5,0	10,0	15,0
Isocianato 2	50,6	-	-	-	-
Isocianato 1	-	50,1	50,4	50,4	50,4
33 LV	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
NE 300	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
BF 2370	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agua	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Índice	105	105	105	105	105
% en peso comp. b1	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5
% en peso comp. b2	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4
% en peso comp. b3	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Otras partes en peso de material de relleno de estireno acrilonitrilo (comp. b6)	-	3,0	2,0	10	-
Otras partes el piso de material de relleno de poliurea (comp. b5)	3,0	-	1,0	2,0	3,0

## ES 2 965 682 T3

Cálculo para componentes b1, b2, b3 de ejemplo 1:

b1: b1 es idéntico en todas las formulaciones (80 partes de b1) puesto que se calcula de 97 partes en 100 partes de polioliol  $80 \times 1,031 = 82,5$  partes de b1

5 b2: b2 es siempre la suma de polioliol B + 80 % de polioliol E: 8 partes de polioliol B +  $0,80 \times 5$  partes de polioliol E = 12 partes de b2, puesto que se calcula de 97 partes en 100 partes de polioliol  $12 \times 1,031 = 12,4$  partes de b2

b3: b3 es siempre la suma de polioliol C + 55 % de polioliol D: 2,6 partes de polioliol C +  $0,55 \times 4,4$  partes de polioliol D = 5,01 partes de b3, puesto que se calcula de 97 partes en 100 partes de polioliol  $5,02 \times 1,031 = 5,1$  partes de b3

10 Las cantidades en peso indicadas con b1, b2, b3 son % en peso y totalizan 100 % en peso. Las cantidades indicadas con estireno acrilonitrilo o poliurea son otras partes en peso adicionales a 100 partes en peso de los componentes b1, b2 y b3.

Tabla 4:

Propiedades mecánicas de las espumas flexibles obtenidas					
Ejemplo	V1	V2	1	2	3
Peso volumétrico (kg/m <sup>3</sup> )	55,0	53,4	53,5	53,5	53,5
Dureza de compresión 40 % (kPa)	3,6	7,0	7,2	7,4	7,5
Histéresis (%)	19,9	22,2	22,3	22,3	22,0
Resistencia a la tracción (kPa)	81	90	88	84	103
Elongación de ruptura (%)	101	86	79	71	89
Elasticidad de recuperación (%)	19	41	41	40	40
WCS <sup>2</sup> - pérdida de dureza (%)	-	14,3	13,9	12,2	12,0
DSV <sup>1</sup> - pérdida de dureza (%)	-	12,7	12,1	11,3	10,9
DSV <sup>1</sup> - pérdida de altura (%)	-	2,0	1,8	1,6	1,4
<sup>1</sup> DSV - ensayo de fatiga dinámica					
<sup>2</sup> conjunto de compresión en húmedo (16 horas, 37 °C, 80 % humedad del aire)					

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de una mezcla b en una espuma flexible de poliuretano, en donde la mezcla b contiene los siguientes componentes:
- 5 b1) 75 a 94 % en peso de por lo menos un polieterpoliol con un Índice de hidroxilo de 10 a 60 mg de KOH/g, una funcionalidad OH de más de 2 y una proporción de óxido de etileno de 50 a 100 % en peso, referida al contenido de óxido de alquileno,
- 10 b2) 3 a 20 % en peso de por lo menos un polieterpoliol con un Índice de hidroxilo de 10 a 100 mg de KOH/g, una funcionalidad OH de más de 2, una proporción de óxido de etileno de 2 a 30 % en peso, referida al contenido de óxido de alquileno y una proporción de grupos OH primarios de 40 a 100 %, referida al número total de los grupos OH en el componente b2),
- b3) 3 a 20 % en peso de por lo menos un polieterpoliol con un Índice de hidroxilo de 10 a 100 mg de KOH/g, una funcionalidad OH de más de 2, una proporción de óxido de etileno de 0 a 30 % en peso, referida al contenido de óxido de alquileno y una proporción de grupos OH primarios de 0 a 30 %, referida al número total de los grupos OH en el componente b3),
- 15 referido en cada caso a la cantidad total en peso de los componentes b1) a b3), que da como resultado 100 % en peso, y
- b5) de 0.25 a 10 partes en peso adicionales de poliurea, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), dado el caso contienen como componente un polioliol en dispersión a base de uno o varios de los componentes b1) a b3).
- 20 así como
- b4) de 0 a 10 partes en peso adicionales de por lo menos otro polieterpoliol, que se diferencia de los componentes b1) a b3), referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3) y
- 25 b6) de 0 a 15 partes en peso adicionales de material de relleno, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), dado el caso contienen como componente un polioliol injerto a base de uno o varios de los componentes b1) a b3).
2. Uso de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la proporción de grupos OH primarios en el componente b2) es de 50 a 100 %, en particular de 70 a 90 %, referida al número total de los grupos OH en el componente b2).
3. Uso de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la proporción de grupos OH primarios en el componente b3) es de 0 a 25 %, en particular de 0 a 15 %, referida al número total de los grupos OH en componente b3).
- 30 4. Uso de la mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente b2) exhibe una funcionalidad OH de por lo menos 2,4.
5. Uso de la mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente b3) exhibe una funcionalidad OH de 2,4 a 3.
- 35 6. Uso de la mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente b1) exhibe una funcionalidad OH de por lo menos 2,4.
7. Uso de la mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente b1) exhibe una proporción de grupos OH primarios de 40 a 100 %, referida al número total de los grupos OH del componente b1).
- 40 8. Uso de la mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente b5) es una dispersión de poliurea con un contenido de sólidos de 10 a 45 % en peso, referido a la masa total de la dispersión a base de los componentes b2).
9. Uso de la mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 que contiene de 80 a 92 % en peso del componente b1), de 3,5 a 16 % en peso del componente b2), de 3,5 a 15 % en peso del componente b3) y de 0,5 a 6 partes en peso del componente b5) poliurea como componente de un polioliol en dispersión a base de uno o varios de los componentes b1) a b3), referido a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3).
- 45 10. Procedimiento para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, en el cual se mezclan los siguientes componentes hasta dar una mezcla de reacción y reaccionan hasta dar la espuma flexible de poliuretano:
- a) por lo menos un poliisocianato a base de difenilmetanodiisocianato, en donde el componente a) contiene de 60 a 100 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, referido al peso total del componente a).
- 50

- b) una mezcla b de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9,
  - c) dado el caso agente de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento,
  - d) por lo menos un catalizador, y
  - e) por lo menos un agente propelente que contiene agua, así como dado el caso
- 5 f) uno o varios aditivos.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el componente a) contiene de 65 a 90 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, de 0 a 20 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y de 10 a 30 % en peso de difenilmetanodiisocianato polinuclear, referido en cada caso al peso total del componente a).
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 11, en donde el componente a) contiene de 68 a 90 % en peso, en particular de 70 a 80 % en peso, de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, de 0 a 20 % en peso, en particular de 1 a 10 % en peso, de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y de 10 a 30 % en peso, en particular de 13 a 28 % en peso, de difenilmetanodiisocianato polinuclear, referido en cada caso al peso total del componente a).
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, en donde se usa agua como único agente e) propelente.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la dureza de compresión a 40 % de acuerdo con DIN EN ISO 3386 es de 4.5 a 10 kPa.
15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la elasticidad de recuperación de acuerdo con DIN EN ISO 8307 de la espuma flexible de poliuretano es por lo menos 35 %.
- 20 16. Espuma flexible de poliuretano, obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 15.
17. Uso de una espuma flexible de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 16 como elemento de tapicería para muebles o como elemento para asiento.