

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 890**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08K 5/54** (2006.01)

**C08L 75/08** (2006.01)

**C09K 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2021 PCT/US2021/015189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2021 WO21154789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2021 E 21706132 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023 EP 4097159**

54 Título: **Espumas de poliuretano para aplicaciones de bienestar**

30 Prioridad:

**31.01.2020 US 202062968185 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.05.2024**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2211 H.H. Dow Way  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**SRIVASTAVA, YASMIN;  
KOONCE, WILLIAM A.;  
SHERIDAN, PHILIP H. y  
GAMBOA, ROGELIO**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 967 890 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 de poliuretano para aplicaciones de bienestar

5 Esta invención se refiere a espumas de poliuretano flexibles que son útiles en aplicaciones de bienestar tales como almohadas, colchones, cubrecolchones y cojines de asiento.

10 Las espumas de poliuretano se utilizan en cantidades muy grandes para fabricar materiales de acolchado, en particular para ropa de cama y asiento. Un problema con estas espumas es que no conducen el calor de manera muy efectiva. Por lo tanto, el calor administrado por un usuario queda atrapado por la espuma en las regiones estrechamente adyacentes al cuerpo del usuario. Esto da como resultado un aumento de temperatura localizado que el usuario a menudo percibe como incómodo.

15 Se han propuesto varias formas de abordar este problema. Aumentar la porosidad de la espuma para que el aire entre y salga más fácilmente ayuda considerablemente. Hacer que la espuma sea más hidrófila permite que la humedad, tal como la transpiración, se absorba del cuerpo del usuario de manera más efectiva y, por lo tanto, contribuye a una mayor percepción de comodidad. La llamada "tecnología de gel" se utiliza para impartir una sensación de frescura al tacto, que es importante en el punto de venta.

20 Ninguno de estos enfoques ha sido completamente satisfactorio. Las espumas que son altamente porosas y tienen altos flujos de aire son "transpirables", pero pueden carecer de las características de soporte de carga necesarias. Las espumas hidrófilas tienden a tener malas deformaciones permanentes por compresión. Esto hace que la espuma se deforme permanentemente durante el uso regular, se hunda o forme depresiones. Las modificaciones de la formulación para reducir las deformaciones permanentes por compresión tienden a reducir el flujo de aire. Las espumas hidrófilas también carecen de la característica de "tacto fresco" que se desea en el punto de venta.

30 A menudo se utilizan materiales de cambio de fase o "geles" para impartir la característica de "tacto fresco". Estos materiales tienen una temperatura de fusión o de transición de fase de aproximadamente la temperatura ambiente o ligeramente superior. Absorben eficazmente el calor corporal cuando se tocan a medida que el material experimenta su cambio de fase. Esto provoca la sensación de frescor cuando se tocan por primera vez.

35 Los geles se utilizan como recubrimientos superficiales o se infunden dentro de las espumas. Los geles no son transpirables y, por lo tanto, no transfieren el calor de manera efectiva. Una vez que los geles se calientan a la temperatura corporal, tienden a atrapar el calor en lugar de disiparlo. También tienden a ser pegajosos, por lo que comúnmente se encapsulan dentro de películas de polímero. Esto reduce aún más su transpirabilidad, empeorando el problema.

40 El documento WO2019125896 proporciona espumas de poliuretano flexibles que son útiles en aplicaciones de comodidad tales como: almohadas, colchones y cojines de asiento. Las espumas son el producto de reacción de cuasi-prepolímeros con funcionalidad isocianato, preparados a partir de diisocianato de difenilmetano y poliéteres, tales como el polietilenglicol Carbowax™ 1000.

45 El documento US6037382 describe espumas de poliuretano flexibles que son útiles como material de acolchado en asientos de automóviles. Dichas espumas de poliuretano flexibles se preparan a partir de composiciones que comprenden prepolímeros de MDI en una mezcla con TDI.

El documento CN107090070 describe espumas de poliuretano hidrófilas que se producen a base de prepolímeros de poliuretano hidrófilos de TDI-MDI. 2.

50 Se necesita una espuma de poliuretano que muestre una buena absorción de la humedad junto con una baja deformación permanente por compresión para su uso en ropa de cama y otras aplicaciones de comodidad. Idealmente, la espuma también presenta un alto flujo de aire y una sensación de frescor al tacto.

55 Esta invención, en un aspecto, es una espuma de poliuretano flexible que comprende un producto de reacción de una mezcla de reacción que comprende

a) una mezcla de isocianato que comprende

60 a-1) un primer prepolímero con funcionalidad isocianato, primer prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y opcionalmente un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo y/o un extensor de cadena con funcionalidad hidroxilo con un exceso de diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilmetano del cual al menos 50 % en peso es diisocianato de 4,4'-difenilmetano,

65 a-2) opcionalmente diisocianato de difenilmetano, donde los componentes a-1) y a-2) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto

al peso combinado de los componentes a-1) y a-2), y los componentes a-1) y a-2) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato,

a-3) un segundo prepolímero con funcionalidad isocianato, segundo prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250 g/equivalente con un exceso de diisocianato de tolueno, y

a-4) opcionalmente diisocianato de tolueno, donde a-3) y a-4) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades oxietileno, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4) y de 2 a 5 % en peso de residuos del agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4); los componentes a-3) y a-4) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato; y los componentes a-1), a-2), a-3) y a-4) juntos constituyen el peso total de la mezcla de isocianato;

b) agua;

c) al menos un poliol polimérico que comprende partículas poliméricas dispersas en al menos un poliol base, siendo el poliol base un poliéter que tiene al menos 50 % en peso de unidades de oxipropileno y un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 3000 g/equivalente;

d) opcionalmente un poli(óxido de etileno), siendo el poli(óxido de etileno) un homopolímero de homopolímero de óxido de etileno o un copolímero aleatorio y/o de bloques de al menos 80 % en peso de óxido de etileno y hasta 20 % en peso de otro óxido de alquileno, teniendo el poli(óxido de etileno) un peso molecular promedio en número de 400 a 1200 g/mol;

al menos uno de e) y f), donde e) es al menos un tensioactivo de silicona; y f) es al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior, conteniendo el copolímero de bloques de 40 a 90 % en peso de unidades de oxietileno y teniendo un peso molecular promedio en número de 1500 a 12.000 g/mol; y opcionalmente

g) al menos un material de cambio de fase que tiene una temperatura de fusión o de transición vítrea de 25 a 37 °C y que no contiene grupos isocianato o grupos reactivos con isocianato;

en donde

i) la mezcla de isocianato constituye de 40 a 65 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

ii) el agua constituye de 15 a 41 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

iii) el al menos un poliol polimérico constituye de 8 a 20 % de los pesos combinados de los componentes a-g y las partículas poliméricas constituyen de 0,5 a 10 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

iv) el poli(óxido de etileno), cuando está presente, constituye hasta 5 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

v) el al menos un tensioactivo de silicona constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

vi) el al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

vii) el al menos un material de cambio de fase constituye hasta 15 % de los pesos combinados de los componentes a-g y

viii) los componentes a-g constituyen al menos 95 % del peso de la mezcla de reacción.

Las espumas de poliuretano flexibles producidas según la invención tienen una combinación inusual de propiedades que hacen que las espumas sean particularmente deseables para su uso en ropa de cama, asientos y otras aplicaciones de "comodidad", en las que la espuma queda expuesta al calor corporal y/o al vapor de agua que se evapora del cuerpo de un usuario humano. Estas propiedades incluyen una deformación permanente por compresión muy baja, un buen comportamiento de absorción de la humedad y una densidad adecuada. También presentan un buen flujo de aire y/o un calor latente distinto de cero en el intervalo de temperatura de 25 a 37 °C. El buen flujo de aire y el calor latente no nulo dan lugar a una característica de "tacto fresco" de la espuma. En dichas aplicaciones, la espuma o un artículo que contiene la espuma puede soportar al menos una parte del peso de un usuario humano.

La invención también es un método para preparar una espuma de poliuretano flexible, que comprende

A. formar una mezcla de reacción mezclando:

a) una mezcla de isocianato que comprende

5 a-1) un primer prepolímero con funcionalidad isocianato, primer prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y opcionalmente un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo y/o un extensor de cadena con funcionalidad hidroxilo con un exceso de diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilmetano del cual al menos 50 % en peso es diisocianato de 4,4'-difenilmetano,

10 a-2) opcionalmente diisocianato de difenilmetano, donde los componentes a-1) y a-2) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado de los componentes a-1) y a-2), y los componentes a-1) y a-2) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato,

15 a-3) un segundo prepolímero con funcionalidad isocianato, segundo prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250 g/equivalente con un exceso de diisocianato de tolueno, y

20 a-4) opcionalmente diisocianato de tolueno, donde a-3) y a-4) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4) y de 2 a 5 % en peso de residuos del agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4); los componentes a-3) y a-4) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato; y los componentes a-1), a-2), a-3) y a-4) juntos constituyen el peso total de la mezcla de isocianato;

b) agua;

30 c) al menos un polioliol polimérico que comprende partículas poliméricas dispersas en al menos un polioliol base, siendo el polioliol base un poliéter que tiene al menos 50 % en peso de unidades de oxipropileno y un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 3000 g/equivalente;

35 d) opcionalmente un poli(óxido de etileno), siendo el poli(óxido de etileno) un homopolímero de homopolímero de óxido de etileno o un copolímero aleatorio y/o de bloques de al menos 80 % en peso de óxido de etileno y hasta 20 % en peso de otro óxido de alquileno, teniendo el poli(óxido de etileno) un peso molecular promedio en número de 400 a 1200 g/mol;

40 al menos uno de e) y f), donde e) es al menos un tensioactivo de silicona; y f) es al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior, conteniendo el copolímero de bloques de 40 a 90 % en peso de unidades de oxietileno y teniendo un peso molecular promedio en número de 1500 a 12.000 g/mol; y opcionalmente

45 g) al menos un material de cambio de fase que tiene una temperatura de fusión o de transición vítrea de 25 a 37 °C y que no contiene grupos isocianato o grupos reactivos con isocianato;

en donde

i) la mezcla de isocianato constituye de 40 a 65 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

50 ii) el agua constituye de 15 a 41 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

iii) el al menos un polioliol polimérico constituye de 8 a 20 % de los pesos combinados de los componentes a-g y las partículas poliméricas constituyen de 0,5 a 10 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

55 iv) el poli(óxido de etileno), cuando está presente, constituye hasta 5 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

v) el al menos un tensioactivo de silicona constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

60 vi) el al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

vii) el al menos un material de cambio de fase constituye hasta 15 % de los pesos combinados de los componentes a-g y

65 viii) los componentes a-g constituyen al menos 95 % del peso de la mezcla de reacción y

B. hacer reaccionar la mezcla de reacción para producir la espuma.

5 El componente a-1) de la mezcla de isocianato es un primer prepolímero terminado en isocianato, que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y opcionalmente un agente de ramificación que contiene hidroxilo y/o extensor de cadena con un exceso de diisocianato de difenilmetano (MDI). Al menos 50 % del peso del MDI es el isómero 4,4'. En algunas realizaciones, el isómero 4,4' constituye al menos 60 o al menos 70 % del peso del diisocianato de difenilmetano utilizado para preparar el prepolímero. Hasta el 100 % del diisocianato de difenilmetano puede ser el isómero 4,4'. El isómero 2,4', si está presente, puede constituir al menos 5 %, al menos 10 %  
10 o al menos 15 % del peso del diisocianato de difenilmetano. El isómero 2,2', si está presente, puede constituir hasta 5 %, o hasta 2 % del peso del diisocianato de difenilmetano utilizado para preparar el prepolímero.

15 El polímero de óxido de etileno es convenientemente un homopolímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno o un copolímero aleatorio o de bloques terminado en hidroxilo de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. El poliéter puede contener, por ejemplo, al menos 50 % o al menos 60 % en peso de grupos oxietileno y hasta 100 % en peso de grupos oxietileno. Un poliéter de particular interés es un homopolímero de poli(óxido de etileno). Otro es un copolímero aleatorio o de bloques de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno que contiene de 50 a 99 %, preferiblemente de 60 a 95 %, de grupos oxietileno y correspondientemente de 5 a 50 %, preferiblemente de 5 a 40 %, de grupos metiloxietileno (oxipropileno).

20 El poliéter puede contener nominalmente, por ejemplo, un promedio numérico de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula. Una funcionalidad de hidroxilo promedio nominal preferida es de 2 a 3 y una funcionalidad de hidroxilo promedio nominal más preferida es de 2 a 2,5 o de 2 a 2,25. La funcionalidad nominal se refiere al número de grupos oxialquilables en el compuesto iniciador utilizado en la producción del poliéter o poliéteres. Se considera que un grupo amino primario contiene 2 sitios oxialquilables para los fines de esta invención.  
25

30 El peso equivalente de hidroxilo del poliéter es preferiblemente de al menos 300 o al menos 450, y puede ser, por ejemplo, de hasta 6000, hasta 3000 o hasta 2000 g/equivalente. Un intervalo de peso equivalente especialmente preferido es de 500 a 1800 g/equivalente. Todos los pesos de equivalentes de hidroxilo en la presente descripción se determinan mediante métodos de valoración volumétrica tales como ASTM D4274-99.

Se puede usar una mezcla de dos o más poliéteres como se ha descrito anteriormente para preparar el primer prepolímero terminado en isocianato.

35 El primer prepolímero con funcionalidad isocianato se prepara convenientemente mezclando el MDI con el(los) poliéter(es) y sometiendo la mezcla a condiciones en las que una parte de los grupos isocianato reacciona con grupos hidroxilo del o de los poliéteres para formar enlaces uretano. Un agente de ramificación que contiene hidroxilo y/o extensor de cadena está opcionalmente presente cuando se forma el primer prepolímero con funcionalidad isocianato. Dicho agente de ramificación o extensor de cadena puede tener un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250 o hasta 125, y puede tener al menos 3 (preferiblemente 3-8, 3-6 o 3-4) grupos hidroxilo por molécula en el caso de un agente de ramificación y exactamente dos grupos hidroxilo por molécula en el caso de un extensor de cadena. Si estos están presentes en su totalidad, están presentes adecuadamente en una cantidad de hasta 5, preferiblemente hasta 2, partes en peso por 100 partes en peso del poliéter o poliéteres.  
40

45 La reacción de formación de prepolímero se realiza convenientemente a una temperatura elevada (tal como de 60 a 180 °C) y preferiblemente en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, helio o argón. Se proporciona un exceso de grupos isocianato sobre grupos hidroxilo; en algunas realizaciones, el MDI, el(los) poliéter(es) y agente de ramificación opcional y/o extensor de cadena se combinan en una relación de 0,95 a 1,5, especialmente de 0,95 a 1,25 moles del(de los) poliisocianato(s) por equivalente de grupos hidroxilo. La reacción generalmente continúa hasta que el prepolímero alcanza un contenido constante de isocianato, lo que indica el consumo de esencialmente todos los grupos hidroxilo del poliéter.  
50

55 El primer prepolímero terminado en isocianato se prepara preferiblemente en ausencia sustancial de un catalizador de uretano, es decir, un catalizador para la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo para formar un uretano. En particular, la mezcla de reacción para formar el primer prepolímero con funcionalidad isocianato contiene preferiblemente no más de 1 parte por millón en peso de metales y no más de 100 partes por millón en peso de compuestos de amina. Por consiguiente, el primer prepolímero terminado en isocianato resultante contiene cantidades igualmente pequeñas de dichos materiales (si los hay). Preferiblemente, el poliéter o poliéteres no se inician en amina y no contienen de otro modo grupos amina que presenten actividad como catalizadores de uretano.  
60

65 El producto de la reacción de formación de prepolímero puede contener cierta cantidad de MDI sin reaccionar, MDI sin reaccionar que, cuando está presente, forma todo o parte del componente a-2) de la mezcla de isocianato. El MDI se puede combinar por separado con el primer prepolímero con funcionalidad isocianato y/o con los otros ingredientes de la mezcla de isocianato, si se desea.

El primer prepolímero con funcionalidad isocianato y todo MDI que pueda haber libre en la mezcla de isocianato juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 %, con respecto al peso combinado del primer prepolímero con funcionalidad isocianato y el MDI libre. El contenido de isocianato puede ser de al menos 6 % o al menos 7 % en peso y puede ser, por ejemplo, de hasta 12 % o hasta 10 % en peso sobre la misma base. El contenido de isocianato se puede determinar usando métodos de valoración volumétrica bien conocidos.

El primer prepolímero con funcionalidad isocianato y todo MDI que pueda haber libre en la mezcla de isocianato juntos contienen de 30 a 70 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado del primer prepolímero con funcionalidad isocianato y el MDI libre. El contenido de unidades de oxietileno puede ser de al menos 40 por ciento en peso, al menos 50 por ciento en peso o al menos 55 por ciento en peso y hasta 70 por ciento en peso o hasta 65 por ciento en peso, sobre la misma base. El porcentaje de unidades de oxietileno es un valor calculado, determinado utilizando la relación:

$$\% \text{oxietileno}_{a1,a2} = \frac{\% \text{oxietileno}_{pe} \times \text{peso}_{pe}}{\text{peso}_{pe} + \text{peso}_{br,ce} + \text{peso}_{MDI}}$$

donde  $\% \text{oxietileno}_{a1,a2}$  es el porcentaje en peso de grupos oxietileno en los componentes a-1 y a-2 de la mezcla de isocianato,  $\% \text{oxietileno}_{pe}$  es el porcentaje en peso de grupos oxietileno en el(los) poliéter(es) utilizado(s) para preparar el primer prepolímero con funcionalidad isocianato,  $\text{peso}_{pe}$  es el peso del(de los) poliéter(es) utilizado(s) para preparar el primer prepolímero con funcionalidad isocianato,  $\text{peso}_{br,ce}$  es el peso de todos los agentes de ramificación y extensores de cadena utilizados para preparar el primer prepolímero con funcionalidad isocianato y  $\text{peso}_{MDI}$  es el peso del MDI utilizado para preparar el primer prepolímero con funcionalidad isocianato más cualquier otro MDI presente en la mezcla de isocianato.

El componente a-3) de la mezcla de isocianato es un segundo prepolímero terminado en isocianato, que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y un agente de ramificación que contiene hidroxilo con un exceso de diisocianato de tolueno (TDI). El TDI puede ser el isómero 2,4, 2,5 o 2,6, o una mezcla de dos o más de estos. El TDI en algunas realizaciones es una mezcla de 50 a 85 % del isómero 2,4, siendo el resto el isómero 2,6.

El polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno es como se ha descrito anteriormente en relación con el primer prepolímero con funcionalidad isocianato.

El agente de ramificación es generalmente como se describe con respecto al primer prepolímero con funcionalidad isocianato. Tiene al menos 3 grupos hidroxilo por molécula y en algunas realizaciones tiene 3-8, 3-6 o 3-4 grupos hidroxilo por molécula. Su peso equivalente de hidroxilo puede ser de hasta 250, hasta 125 o hasta 80. Los ejemplos incluyen glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, sorbitol, manitol, sacarosa, pentaeritritol, eritritol, trietanolamina y alcoholatos de uno cualquiera o más de los anteriores que tienen el peso equivalente de hidroxilo mencionado anteriormente.

La cantidad de agente de ramificación se selecciona de modo que los residuos del agente de ramificación constituyan de 2 a 5 %, preferiblemente de 3 a 5 %, del peso combinado de los componentes a-3) y a-4). El peso de los residuos se calcula a partir de los pesos de los materiales de partida utilizados en la fabricación de los componentes a-3) y a-4), de la siguiente manera:

$$\text{Peso} - \% \text{ agente de ramificación} = \frac{\text{Peso}_{br}}{\text{Peso}_{br} + \text{Peso}_{pe} + \text{Peso}_{ce} + \text{Peso}_{TDI}} \times 100\%$$

donde  $\text{Peso}_{br}$  es el peso de los agentes de ramificación utilizados para preparar el componente a-3),  $\text{Peso}_{pe}$  es el peso del poliéter utilizado para preparar el componente a-3),  $\text{Peso}_{ce}$  es el peso de todo extensor de cadena utilizado para preparar el componente a-3) y  $\text{Peso}_{TDI}$  es el peso combinado del TDI utilizado para preparar el componente a-3) más el peso del componente a-4) (si está presente).

El segundo prepolímero con funcionalidad isocianato se prepara convenientemente de una manera análoga a la descrita anteriormente para fabricar el primer prepolímero con funcionalidad isocianato, sustituyendo TDI por MDI. El segundo prepolímero terminado en isocianato también se prepara preferiblemente en ausencia sustancial de un catalizador de uretano, es decir, un catalizador para la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo para formar un uretano. En particular, la mezcla de reacción para formar el segundo prepolímero con funcionalidad isocianato contiene preferiblemente no más de 1 parte por millón en peso de metales y no más de 100 partes por millón en peso de compuestos de amina. Por consiguiente, el segundo prepolímero con funcionalidad isocianato resultante contiene cantidades igualmente pequeñas de dichos materiales (si es que los hay). Como antes, el(los) poliéter(es) preferiblemente no son iniciados por amina y no contienen de otro modo grupos amina que muestren actividad como catalizadores de uretano.

El producto de la reacción de formación de prepolímero puede contener cierta cantidad de TDI sin reaccionar, TDI sin reaccionar que, cuando está presente, forma todo o parte del componente a-4) de la mezcla de isocianato. El TDI se puede combinar por separado con el segundo prepolímero con funcionalidad isocianato y/o con los otros ingredientes de la mezcla de isocianato, si se desea.

5 El segundo prepolímero con funcionalidad isocianato y cualquier TDI que pueda haber libre en la mezcla de isocianato juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 %, con respecto al peso combinado del segundo prepolímero con funcionalidad isocianato y el TDI libre. El contenido de isocianato puede ser de al menos 6 % o al menos 7 % en peso y puede ser, por ejemplo, de hasta 12 % o hasta 10 % en peso sobre la misma base.

10 El segundo prepolímero con funcionalidad isocianato y cualquier TDI que pueda haber libre en la mezcla de isocianato juntos contienen de 30 a 70 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado del segundo prepolímero con funcionalidad isocianato y el TDI libre. El contenido de unidades de oxietileno puede ser de al menos 40 por ciento en peso o al menos 50 por ciento en peso, sobre la misma base. El porcentaje de unidades de oxietileno es un valor calculado, que se calcula de manera análoga a la descrita anteriormente, sustituyendo el peso de TDI por el peso de MDI.

15 La mezcla de isocianato constituye de 40 a 65 % de los pesos combinados de los componentes a-g. La mezcla de isocianato en algunas realizaciones constituye al menos 45 % de los pesos combinados de los componentes a-g y hasta 62,5 %, hasta 60 % o hasta 55 % de los mismos.

El agua (componente b)) constituye 15-41 % de los pesos combinados de los componentes a-g. El agua puede constituir al menos 17 %, al menos 19 % o al menos 20 % de la misma y puede constituir hasta 35 % o hasta 30 % de la misma.

20 El poliol polimérico (componente c)) es una dispersión de partículas poliméricas en un poliol base líquido, formando el poliol base una fase continua. Algunas o todas las partículas de polímero pueden injertarse en el poliol base. El poliol polimérico también puede incluir uno o más estabilizadores, a los que se pueden injertar algunas o todas las partículas de polímero.

25 El poliol base es uno o más poliéteres que tienen un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 3000 g/equivalente. El peso equivalente de hidroxilo puede ser de al menos 800, al menos 1000 o al menos 1200 y puede ser, por ejemplo, de hasta 2500, hasta 2000 o hasta 1800 g/equivalente. El poliol base es un polímero o copolímero de óxido de propileno que contiene al menos 50 % en peso de unidades de oxipropileno. Los homopolímeros de óxido de propileno y los copolímeros aleatorios y/o de bloques de 50 a 99 % en peso de óxido de propileno y de 1 a 50 % de óxido de etileno son polioles base particularmente útiles.

30 El poliol base puede tener una funcionalidad nominal de 2 a 6, especialmente de 2 a 4 y con máxima preferencia de 2 a 3. La funcionalidad real puede ser algo menor que la funcionalidad nominal en algunos casos.

35 Un tipo especialmente preferido de poliol base se prepara homopolimerizando óxido de propileno o copolimerizando aleatoriamente 75-99,9 por ciento en peso de óxido de propileno y correspondientemente de 0,1 a 25 por ciento en peso de óxido de etileno sobre un iniciador di- o trifuncional, y opcionalmente protegiendo el poliéter resultante en su extremo terminal con hasta 30 % en peso (con respecto al peso total del producto) de óxido de etileno para formar un poliol base que tiene principalmente grupos hidroxilo primarios.

40 Las partículas de polímero dispersas pueden constituir, por ejemplo, al menos 1, al menos 5 o al menos 10 por ciento del peso total del poliol polimérico y pueden constituir, por ejemplo, hasta 60 por ciento, hasta 50 %, hasta 40 %, hasta 30 % o hasta 20 % del peso total del mismo.

45 Las partículas de polímero dispersas en algunas realizaciones tienen tamaños de partícula de 100 nm a 25 µm, más típicamente de 250 nm a 10 µm. Preferiblemente, al menos 90 % en volumen de las partículas de polímero dispersas tienen tamaños dentro de estos intervalos. Los tamaños de partícula se toman como diámetros de esferas que tienen un volumen equivalente. Las mediciones del tamaño de partícula pueden obtenerse mediante métodos de difracción láser, utilizando equipos tales como un analizador de tamaño de partícula por difracción láser Beckman-Coulter LX 13320.

50 Las partículas de polímero dispersadas pueden ser, por ejemplo, poliurea, poliuretano y/o polihidrazida, y/o un polímero de uno o más monómeros de vinilo. Los monómeros de vinilo útiles incluyen, por ejemplo, diversas poliolefinas (tales como polímeros y copolímeros de etileno), diversos poliésteres, diversas poliamidas, diversos policarbonatos, diversos polímeros y copolímeros de ésteres acrílicos y/o metacrílicos, un homopolímero o copolímero de estireno, un homopolímero o copolímero de acrilonitrilo.

55 En algunas realizaciones, las partículas dispersas son partículas de copolímero de estireno-acrilonitrilo.

60 Al menos una parte de las partículas de polímero dispersas se injertan preferiblemente en al menos una parte de un estabilizador y/o las moléculas de poliol base que forman la fase continua.

65

Las dispersiones de partículas de poliurea pueden prepararse haciendo reaccionar una amina primaria o secundaria con un poliisocianato en presencia del poliol base. Los métodos para producir dispersiones de poliurea se describen, por ejemplo, en WO 2012/154831.

5 Las dispersiones de partículas de poliuretano pueden prepararse haciendo reaccionar un poliol de bajo peso equivalente o aminoalcohol con un poliisocianato en presencia del poliol base. Los métodos para producir dichas dispersiones se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.305.857, WO 94/20558 y WO 2012/154820.

10 Las dispersiones de monómeros vinílicos polimerizados pueden prepararse mediante la polimerización *in situ* de dichos monómeros en el poliol base. Dichos métodos se describen, por ejemplo, USP 4.513.124, USP 4.588.830, USP 4.640.935 y USP 5.854.386. De forma alternativa, las dispersiones de este tipo pueden formarse en un proceso de dispersión de masa fundida, en el que un polímero vinílico formado previamente se funde y dispersa en el poliol base. Los métodos de este tipo se describen en USP 6.613.827 y WO 2009/155427.

15 El poliol o polioles poliméricos constituyen al menos 8 por ciento de los pesos combinados de los componentes a-g. En algunas realizaciones, el poliol o polioles poliméricos constituyen al menos 9 por ciento del mismo. El poliol o polioles poliméricos constituyen hasta 20 % de los pesos combinados de los componentes a-e y pueden constituir hasta 18 %, hasta 15 % o hasta 12 % del mismo.

20 Las partículas de polímero dispersadas constituyen de 0,5 a 10 % de los pesos combinados de los componentes a-g. Las partículas poliméricas dispersas pueden constituir al menos 1 %, al menos 2 % o al menos 4 % de las mismas y hasta 8 % de las mismas.

25 El poliol polimérico contiene preferiblemente no más de 5 partes por millón en peso o no más de 1 parte por millón en peso de metales y no más de 100 partes por millón de compuestos de amina. El poliol o polioles base preferiblemente no se inician en amina y no contienen de otro modo grupos amina que presenten actividad como catalizadores de uretano.

30 El poli(óxido de etileno) (componente d) es un homopolímero de óxido de etileno o un copolímero aleatorio y/o de bloques de óxidos de alquileno, óxidos de alquileno de los cuales al menos 80 % en peso es óxido de etileno y hasta 20 % en peso es uno o más de otros óxidos de alquileno. El otro óxido de alquileno, cuando está presente, puede incluir o ser óxido de 1,2-propileno. El poli(óxido de etileno) puede tener un peso molecular de 400 a 1200 g/mol por GPC. Preferiblemente contiene al menos 1 grupo hidroxilo por molécula. Más preferiblemente, contiene nominalmente al menos 2 grupos hidroxilo por molécula y hasta 6, hasta 4 o hasta 3 grupos hidroxilo por molécula.

35 Los tensioactivos de silicona útiles (componente e) son autodispersables y/o solubles en agua. Entre los tensioactivos de silicona útiles se incluyen copolímeros en bloque que tienen al menos un bloque de polisiloxano y al menos un bloque de poliéter. Dichos copolímeros en bloque pueden ser, por ejemplo, copolímeros de tipo A-B o B-A-B en donde A representa el bloque de polisiloxano y cada B representa un bloque de poliéter. Dicho copolímero en bloque puede ser una estructura de tipo injerto colgante en la que múltiples bloques de poliéter dependen de un bloque de polisiloxano. Cada bloque de poliéter es preferiblemente un homopolímero o copolímero de óxido de etileno. Un copolímero de óxido de etileno puede ser un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno.

45 El tensioactivo de silicona puede contener, por ejemplo, de 20 a 80 % en peso de polisiloxano, de 20 a 75 % en peso de óxido de etileno polimerizado y de 0 a 50 % en peso de óxido de propileno polimerizado, con respecto al peso total del tensioactivo de silicona. Un tensioactivo de silicona más preferido contiene de 20 a 80 % en peso de polisiloxano, de 20 a 75 % en peso de óxido de etileno polimerizado y de 0 a 20 % en peso de óxido de propileno polimerizado. Un tensioactivo de silicona aún más preferido contiene de 25 a 50 % en peso de polisiloxano, de 50 a 75 % en peso de óxido de etileno polimerizado y de 0 a 10 % en peso de óxido de propileno polimerizado.

50 Los tensioactivos de silicona adecuados están comercialmente disponibles e incluyen, por ejemplo, tensioactivos solubles en agua vendidos por Momentive Performance Products bajo la designación de producto Silwet®. Esto incluye, por ejemplo, los tensioactivos Silwet® L-7002, L-7200, L-7230, L-7600, L-7604, L-7605 y L7657.

55 El(Los) tensioactivo(s) de silicona constituyen de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g. El(Los) tensioactivo(s) de silicona pueden constituir al menos 0,5 %, al menos 0,75 % o al menos 1 % de los mismos y pueden constituir hasta 2,5 % o 2 % de los mismos.

60 El copolímero de bloques de óxido de etileno y un óxido de alquileno superior (componente f) contiene uno o más bloques de oxietileno y uno o más bloques de un óxido de alquileno superior polimerizado. El óxido de alquileno superior puede ser, por ejemplo, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno o una mezcla de los mismos. Dichos copolímeros de bloques pueden contener, por ejemplo, de 40 a 90 % en peso de unidades de oxietileno y tener pesos moleculares promedio en número de 1500 a 12.000 g/mol (por cromatografía de permeación en gel contra estándares de poliestireno). Dichos copolímeros de bloques pueden tener uno o más grupos hidroxilo, tales como de 1 a 4 grupos hidroxilo o de 2 a 4 grupos hidroxilo. Ejemplos de copolímeros en bloque adecuados incluyen los comercializados por the Dow Chemical Company con el nombre comercial Tergitol™, y los comercializados por BASF con el nombre comercial Pluronic™.

- 5 El copolímero de bloques de óxido de etileno y un óxido de alquileno superior contiene preferiblemente no más de 5 partes por millón en peso o no más de 1 parte por millón en peso de metales y no más de 100 partes por millón de compuestos de amina. Preferiblemente no se inicia con amina.
- 10 El copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de alquileno superior puede constituir de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g. Puede constituir al menos 0,5 %, al menos 0,75 % o al menos 1 % del mismo y puede constituir hasta 2,5 % o hasta 2 % del mismo.
- 15 El material de cambio de fase (componente g)) es uno o más materiales que tienen una temperatura de fusión o de transición vítrea de 25 a 37 °C y que no contienen grupos isocianato o grupos reactivos con isocianato. El material de cambio de fase puede ser o contener, por ejemplo, una cualquiera o más de una cera natural o sintética tal como una cera de polietileno, cera de abejas, lanolina, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de uricuri, cera de caña de azúcar, cera de jojoba, cera epicuticular, cera de coco, cera de petróleo o cera de parafina. El material de cambio de fase tiene preferiblemente una temperatura de fusión de 25 a 32 °C, especialmente de 28 a 32 °C.
- 20 El material de cambio de fase preferiblemente no está encapsulado, es decir, no está contenido dentro de una película u otro recipiente que forme una barrera física entre el material de cambio de fase y los ingredientes restantes de la mezcla de reacción.
- 25 El material de cambio de fase, cuando está presente, constituye hasta 15 % de los pesos combinados de los componentes a-g. En algunas realizaciones constituye al menos 1 %, al menos 2 % o al menos 2,5 % del mismo y en alguna realización constituye hasta 12,5 o hasta 10 % del mismo.
- 30 La mezcla de reacción puede contener uno o más ingredientes opcionales además de los componentes a-g como se ha descrito anteriormente. Dichos ingredientes opcionales, si están presentes, juntos no constituyen más de 5 % del peso de la mezcla de reacción.
- 35 Entre los ingredientes opcionales adecuados se encuentran uno o más agentes de ramificación y/o extensores de cadena como se ha descrito anteriormente en relación con la preparación de los cuasi-prepolímeros, pero estos pueden omitirse.
- 40 La mezcla de reacción también puede contener diversos ingredientes tales como colorantes, antioxidantes, conservantes, biocidas, fragancias, agentes espesantes (tales como goma xantano, diversos éteres de celulosa solubles en agua o poliacrilamida), adyuvantes de mezcla, agentes humectantes (cuando están presentes cargas). Si están presentes, estos constituyen preferiblemente hasta 10 % o hasta 5 % del peso total de la mezcla de reacción.
- 45 La mezcla de reacción para preparar la espuma de poliuretano preferiblemente está esencialmente desprovista de un catalizador de curado, es decir, un catalizador para la reacción de grupos isocianato hacia agua y/o grupos alcohol. En particular, la mezcla de reacción contiene preferiblemente no más de 5 partes por millón, preferiblemente no más de 1 parte por millón, en peso de metales y no más de 100 partes por millón en peso de compuestos de amina.
- 50 La mezcla de reacción puede contener, además de los componentes a-g, uno o más componentes sólidos tales como cargas y materiales de refuerzo. Ejemplos de cargas incluyen arcillas, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, wollastonita, partículas de polímero molido, harina de madera, harina de corcho, vidrio u otras partículas cerámicas, y diversos tipos de fibras naturales y sintéticas, fibras que pueden tejerse, tricotarse o entrelazarse si se desea.
- 55 La espuma de poliuretano se elabora combinando los ingredientes para formar una mezcla de reacción y sometiendo la mezcla de reacción resultante a condiciones en las que el cuasi-prepolímero con funcionalidad isocianato y uno o más de los componentes b-g reaccionan para formar la espuma de poliuretano flexible.
- 60 Los ingredientes a-g se pueden combinar en cualquier orden, aunque se prefiere añadir la mezcla de poliisocianato al final o simultáneamente con los otros ingredientes para evitar una reacción prematura antes de que se pueda añadir el resto de los ingredientes. Por lo tanto, por ejemplo, los componentes b-g se pueden combinar primero, seguido de la adición de la mezcla de poliisocianato. Alternativamente, los componentes a-g se pueden combinar todos a la vez. También es posible formar los componentes b-e en diversas subcombinaciones que se combinan cuando se añade la mezcla de poliisocianato. Los ingredientes opcionales que son reactivos con isocianato o solubles en agua pueden añadirse junto con el agua o por separado.
- 65 El curado se produce espontáneamente al mezclar el agua con la mezcla de poliisocianato, por lo que es adecuada una amplia gama de condiciones para realizar la reacción. La temperatura de curado puede ser de solo 0 °C o de hasta, por ejemplo, 100 °C. Las temperaturas cercanas a la temperatura ambiente o temperaturas ligeramente elevadas son totalmente adecuadas y generalmente preferidas. Por lo tanto, la temperatura de curado puede ser de al menos 15 °C o al menos 20 °C y hasta 50 °C, hasta 40 °C o hasta 35 °C. La reacción de curado produce dióxido de carbono gaseoso que forma las células y expande la mezcla de reacción a medida que tiene lugar el curado.

La etapa de curado puede realizarse en un recipiente abierto, en el que la espuma ascendente se expande contra el peso de la atmósfera y/o el peso de una película delgada. Dicho proceso de ascenso libre puede realizarse dispensando la mezcla de reacción en una cubeta donde asciende y se produce el curado.

- 5 La etapa de curado puede realizarse en su lugar en un recipiente cerrado tal como un molde cerrado, en el que la expansión está limitada por las dimensiones internas de la cavidad para producir una espuma que tiene un tamaño y una forma correspondientes a la de la cavidad del molde.

10 La cantidad de agua en la mezcla de reacción es muy superior a la cantidad de grupos isocianato de la mezcla de isocianato. Debido a esto, la espuma curada contiene frecuentemente una cantidad significativa de humedad que puede estar al menos parcialmente en forma de un líquido contenido en las células de la espuma. Puede realizarse una etapa de secado para eliminar parte o la totalidad de este exceso de agua.

15 Dicha etapa de secado puede realizarse, por ejemplo, haciendo pasar un gas seco a través de la espuma, permitiendo que la espuma se asiente bajo una atmósfera seca y/o calentando la espuma a una temperatura de, por ejemplo, 50 a 150 °C. El secado puede realizarse hasta que se logre cualquier contenido de humedad deseable. En algunas realizaciones, el secado se realiza hasta que se logra un peso de espuma constante, lo que indica la eliminación de todo el agua residual de la espuma.

20 La espuma de la invención puede tener una densidad de espuma después del secado de, por ejemplo, 40 a 144 kg/m<sup>3</sup>, medida según ASTM D3574. Una ventaja significativa de esta invención es que se obtienen fácilmente densidades de espuma de 80 kg/m<sup>3</sup> e inferiores. En algunas realizaciones, la densidad de la espuma es de 48 a 80 kg/m<sup>3</sup>.

25 Cuando se seca, la espuma de la invención presenta una baja deformación por compresión además de una baja densidad de espuma. La deformación permanente por compresión se mide según ASTM D-3774:D en muestras sin piel de 5 × 5 × 2,54 cm. Los espesores de las muestras se miden con un micrómetro. Después, las muestras se colocan entre placas de acero, se comprimen en un 90 % de su espesor original y se envejecen bajo compresión a 70 °C durante 22 horas. A continuación, se retiran las muestras del aparato de ensayo y se les permite recuperarse a temperatura ambiente durante 30 minutos antes de volver a medir sus espesores. La deformación por compresión se calcula como  $[100 \% \times (\text{espesor original} - \text{espesor final})] \div \text{espesor original}$ . La deformación permanente por compresión es típicamente inferior a 10 %. La deformación permanente por compresión en las realizaciones preferidas puede ser de 8 % o menos, de 6 % o menos o incluso de 5 % o menos.

35 La espuma de la invención que contiene un material de cambio de fase (componente g)), cuando se seca hasta un peso constante como se ha descrito anteriormente, puede presentar un calor latente a 27 °C, medido por calorimetría diferencial de barrido, de al menos 2,5 J/g. Su calor latente puede ser de al menos 4 J/g, al menos 8 J/g, al menos 10 J/g o al menos 14 J/g a esa temperatura. En algunas realizaciones, el calor latente puede ser de hasta 25 J/g o hasta 30 J/g a esa temperatura, o incluso mayor.

40 La espuma de la invención puede presentar un flujo de aire de al menos 0,8 L/s medido según la prueba G de ASTM D3574. El flujo de aire puede ser de al menos 1,2 L/s o al menos 1,4 L/s y puede ser, por ejemplo, de hasta 5 L/s o hasta 4 L/s.

45 En algunas realizaciones, la espuma presenta un tiempo de absorción de humedad de 5 segundos o menos, preferiblemente de 4 segundos o menos. El tiempo de absorción de la humedad se mide en muestras sin piel de 5 × 5 × 2,54 cm que se secan a peso constante. Se dejan caer lentamente 3 ml de agua a temperatura ambiente sobre la superficie superior de la muestra de espuma desde una pipeta y la cantidad de tiempo requerido para que la espuma absorba el agua se registra como el tiempo de absorción.

50 La espuma de la invención es útil para ropa de cama, asientos y otras aplicaciones de “bienestar”. Las aplicaciones de bienestar incluyen aquellas en las que durante el uso la espuma queda expuesta al calor corporal o al vapor de agua que se evapora del cuerpo de un usuario humano. La espuma o un artículo que contiene la espuma en dichas aplicaciones a menudo soporta al menos una parte del peso de un usuario humano y se comprime durante el uso. Ejemplos de dichas aplicaciones de bienestar incluyen almohadas; cubrecolchones, colchones, edredones, muebles y/o asientos para automóviles; acolchado; ropa aislada. Otra aplicación de interés es el relleno de las extremidades protésicas.

55 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

60 El poliisocianato 1 se prepara precalentando primero una mezcla de 57,9 partes de un homopolímero de poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio en número de 1000 g/mol y 3,8 partes de trimetilolpropano a 80 °C. Por separado, se calientan 33,8 partes de una mezcla 80/20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) a 40 °C. Se añaden 0,004 partes de cloruro de benzoilo al TDI. La mezcla de poliol se añade al TDI y la mezcla de reacción resultante se calienta a 74 °C hasta que se logra un contenido constante de isocianato de 8 %. Se mezclan 4,4 partes adicionales del TDI.

65 El producto resultante se enfría por debajo de 60 °C. El contenido de isocianato se mide como 9,45-10,3 % en peso según ASTM D5155. La viscosidad se mide como 18.000-21.000 mPa-s a 25 °C según ASTM D4065. El poliisocianato

## ES 2 967 890 T3

1 contiene aproximadamente 95,6 por ciento en peso de un prepolímero de TDI y los polioles, aproximadamente 3,8 por ciento en peso de residuos del agente de ramificación (trimetilolpropano) y aproximadamente 4,4 por ciento en peso de TDI libre. El poliisocianato 1 contiene 57,9 % de unidades de oxietileno por cálculo.

5 El poliisocianato 2 se prepara precalentando primero a 80 °C una mezcla de 32 partes de un homopolímero de poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio en número de 1000 g/mol y 13 partes de un copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de 5000 g/mol de peso molecular promedio en número de óxido de propileno y óxido de etileno, que contiene 75 % de unidades de oxietileno. Por separado, se calientan 35 partes de una mezcla 79/21 de diisocianato de 4,4'- y 2,4'-difencilmetano (MDI) a 55 °C. Se añaden 0,003 partes de cloruro de benzoílo al MDI. La  
10 mezcla de polioles y MDI se combinan y la mezcla de reacción resultante se calienta a 75 °C hasta que se logra un contenido constante de isocianato. El producto resultante se enfría por debajo de 60 °C. El contenido de isocianato se mide como 7 % en peso según ASTM D5155. El poliisocianato 2 contiene un prepolímero de MDI y los polioles y una pequeña cantidad de MDI libre. El poliisocianato 2 contiene 61,75 % de unidades de oxietileno por cálculo. La viscosidad del poliisocianato 2 es de aproximadamente 20.000 cps a 25 °C.

15 El poliisocianato 3 se prepara precalentando primero una mezcla de 71,1 partes de un homopolímero de poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio en número de 1000 y 1,1 partes de trimetilolpropano a 80 °C. Por separado, se calientan 27,8 partes de una mezcla 80/20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) a 40 °C. Se añaden 0,007 partes de cloruro de benzoílo al TDI. La mezcla de polioliol se añade al TDI y la mezcla de reacción resultante se calienta a  
20 74 °C hasta que se logra un contenido constante de isocianato de 6,25 %. El producto resultante se enfría por debajo de 60 °C. El poliisocianato 3 contiene un prepolímero de TDI y los polioles. Puede estar presente una pequeña cantidad de TDI libre. El poliisocianato 3 contiene 66,2 % de unidades de oxietileno y aproximadamente 1,1 por ciento en peso de residuos del agente de ramificación.

25 El poliisocianato 4 se prepara precalentando primero una mezcla de 66,2 partes de un homopolímero de poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio en número de 1000 y 2,4 partes de trimetilolpropano a 80 °C. Por separado, se calientan 30,4 partes de una mezcla 80/20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) a 40 °C. Se añaden 0,05 partes de benzo-4,4-tiobis (6-terc-butil-m-cresol) al TDI. La mezcla de polioliol se añade al TDI y la mezcla de reacción resultante se calienta a 74 °C hasta que se logra un contenido constante de isocianato. Se mezcla una parte de  
30 dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato. El producto resultante se enfría por debajo de 60 °C. El contenido de isocianato se mide como 6,8 % en peso según ASTM D5155. El poliisocianato 4 contiene un prepolímero de TDI y los polioles, y puede contener una pequeña cantidad de TDI libre y/o una pequeña cantidad de dicitclohexilmetano-4-4'-diisocianato libre. El poliisocianato 4 contiene aproximadamente 66,2 % en peso de unidades de oxietileno y aproximadamente 2,4 % de residuos del agente de ramificación.

35 El poliisocianato 5 se prepara precalentando primero un homopolímero de óxido de propileno nominalmente difuncional de 1000 de peso equivalente a 80 °C. Por separado, se calientan 35 partes de una mezcla 69/31 de diisocianato de 4,4'- y 2,4'-difencilmetano (MDI) a 55 °C. Se añaden 0,003 partes de cloruro de benzoílo al MDI. La mezcla de polioles y MDI se combinan y la mezcla de reacción resultante se calienta a 75 °C hasta que se logra un contenido constante  
40 de isocianato de 7 %. El producto resultante se enfría por debajo de 60 °C. El poliisocianato 5 contiene un prepolímero de MDI y los polioles, y MDI libre. El poliisocianato 5 no contiene unidades de oxietileno.

El tensioactivo A es un tensioactivo de organosilicona comercializado por Momentive Performance Materials con el nombre comercial Silwet®.

45 El tensioactivo B es un copolímero tribloque de óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de etileno. El bloque central de poli(óxido de propileno) del copolímero tiene un peso molecular de 1750. Los bloques externos de poli(óxido de etileno) constituyen el 80 % del peso total del copolímero. El copolímero tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2.

50 El PCM (material de cambio de fase) es una cera de parafina no encapsulada que tiene una temperatura de fusión de 28 °C.

El CPP es un polioliol polimérico que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 22. El polioliol base es un copolímero de índice de hidroxilo 36,5 nominalmente trifuncional de óxido de propileno y óxido de etileno, siendo el contenido de oxietileno del polioliol base de aproximadamente 20 % en peso. La fase dispersa son partículas de estireno-acrilonitrilo.  
55 El contenido de sólidos (peso de partículas de estireno-acrilonitrilo) es de aproximadamente 40 % en peso.

El Poli(EO) es un homopolímero de óxido de etileno nominalmente trifuncional iniciado con glicerina que tiene un índice de hidroxilo de 270 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número de 624 g/mol.

60 Las espumas de poliuretano se preparan usando los ingredientes como se indica a continuación en las Tablas 1-4. El poliisocianato en cada caso se combina a temperatura ambiente con los ingredientes restantes en un mezclador de laboratorio de alta velocidad durante 20 segundos. La mezcla de reacción resultante se vierte en un molde abierto revestido con una lámina de polietileno. Las espumas suben y se curan en el molde. Cuando son dimensionalmente estables, las espumas se desmoldean y curan en condiciones ambientales durante al menos 24 horas. Las pieles se  
65 retiran de las espumas antes de tomar muestras para realizar pruebas de propiedades.

## ES 2 967 890 T3

El tiempo de absorción de la humedad se mide en muestras sin piel de 5 × 5 × 2,54 cm que se secan a peso constante. Se dejan caer lentamente 3 mL de agua a temperatura ambiente sobre la superficie superior de la muestra de espuma con una pipeta.

5 La densidad de la espuma se mide según ASTM D3574A.

10 La deformación permanente por compresión se determina utilizando tres muestras de núcleo de 2" × 2" × 1" (5,08 cm × 5,08 cm × 2,54 cm). Las muestras se miden con un micrómetro Litematic para determinar el espesor y se colocan entre placas de acero con espaciadores de 0,1" (2,54 mm) para medir una desviación del 90 %. Las espumas se envejecen en un horno a 70 °C durante 22 horas. Después de 22 horas, las muestras se retiran y se dejan recuperar durante 30 minutos antes de tomar la medición final según ASTM D3574: D.

El flujo de aire se mide en muestras de espuma triturada según ASTM D3574: G.

15 El calor latente se mide mediante calorimetría diferencial de barrido.

El factor K se mide utilizando un medidor de flujo de calor láser comp. a una temperatura media de prueba de 75 °F y un diferencial de temperatura de prueba de 40 °F.

20 Muestras comparativas A-E

Las muestras comparativas A-E se elaboran con las recetas expuestas en la Tabla 1. Los resultados de las pruebas de espuma de estas muestras son como se indica en la Tabla 1.

25 Tabla 1

Ingrediente	Partes en peso				
	Comp. A*	Comp. B*	Comp. C*	Comp. D*	Comp. E*
Agua	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Tensioactivo A	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Tensioactivo B	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
CPP	17	17	17	17	17
MCF	0	0	0	0	0
Poli(EO)	0	0	0	0	0
Poliisocianato 1	0	15	0	0	25
Poliisocianato 2	50	35	25	25	0
Poliisocianato 3	0	0	25	0	0
Poliisocianato 4	0	0	0	25	0
Poliisocianato 5	0	0	0	0	25
Resultados de los ensayos					
Absorción de humedad, s	4	4	4	4	4
Densidad, lb/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	5,05 (80,8)	4,85 (77,6)	5,40 (86,4)	5,35 (85,6)	7,40 (118,4)
Flujo de aire, scfm (L/s)	1,63 (0,77)	2,43 (1,14)	2,09 (0,98)	1,57 (0,74)	3,46 (1,63)
Deformación permanente por compresión de 90 %, %	88,8	31,2	84,6	57,4	86,3
Calor latente a 27 °C (J/g)	0	0	0	0	0
Factor k	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
*No es un ejemplo de la invención.					

Estas espumas se elaboran sin material de cambio de fase para simplificar las formulaciones y para aislar los efectos de las composiciones de poliisocianato variables. El calor latente a 27 °C de cero en cada caso refleja la ausencia de un material de cambio de fase. Como muestran los datos de la Tabla 1, las propiedades de la espuma dependen en gran medida de la selección de poliisocianato, de formas impredecibles.

El Poliisocianato 2 (Comp. A) por sí mismo da como resultado una espuma que tiene una deformación permanente por compresión extremadamente alto. Cuando los Poliisocianatos 1 y 2 se usan juntos en una relación 30/70 (Comp. B), la deformación permanente por compresión mejora, aunque la deformación permanente por compresión de 31,2 % es demasiado alta para que esta espuma sea útil en aplicaciones de ropa de cama.

Una mezcla 50/50 de Poliisocianato 2 con Poliisocianato 3 (Comp. C) o Poliisocianato 4 (Comp. D) da lugar a deformaciones permanentes por compresión elevadas; el flujo de aire del Comp. D también disminuye. Una mezcla 50/50 de Poliisocianato 1 y Poliisocianato 5 (Comp. E) produce una deformación permanente por compresión muy mala. Tomados en conjunto, estos resultados demuestran una gran variabilidad en las propiedades de espuma debido a cambios en el poliisocianato, sin que ninguno de los poliisocianatos sea útil para lograr una deformación permanente por compresión baja.

Ejemplos 1-3

Las muestras comparativas 1-3 se elaboran a partir de las recetas expuestas en la Tabla 2. Los resultados de las pruebas de espuma de estas muestras son como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

Ingrediente	Partes en peso		
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Agua	29,5	31,25	31,25
Tensioactivo A	1,75	0	1,75
Tensioactivo B	1,75	1,75	0
CPP	17	17	17
MCF	0	0	0
Poli(EO)	0	0	0
Poliisocianato 1	25	25	25
Poliisocianato 2	25	25	25
Resultados			
Absorción de humedad, s	4	4	4
Densidad, lb/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	4,61 (73,8)	4,58 (73,3)	4,78 (76,5)
Flujo de aire, scfm (L/s)	3,04 (1,43)	0,3 (0,14)	1,09 (0,51)
Deformación permanente por compresión de 90 %, %	9,7	9,2	7,2
Calor latente a 27 °C (J/g)	0	0	0
Factor-k	0,3	0,3	0,3

Estos resultados demuestran el efecto del uso de una mezcla 50/50 de Poliisocianatos 1 y 2, junto con tres paquetes de tensioactivos diferentes. Ej. 1 es una comparación directa con la muestra comp. C (Tabla 1), siendo la diferencia un mayor nivel de ramificación en el prepolímero TDI del Ejemplo 1 (Prepolímero 1, 3,8 % en peso de agente de ramificación) en comparación con el prepolímero TDI de la muestra comparativa C (Prepolímero 3, 1,1 % en peso de agente de ramificación). El Prepolímero 1 más altamente ramificado da lugar a una reducción muy importante en la deformación permanente por compresión (9,7 % vs. 84,6 % para la muestra comp. C).

El Ejemplo 1 en comparación con la muestra comp. B demuestra el efecto de la relación de los componentes a-1) más a-2) a los componentes a-3) más a-4). Una cantidad demasiado alta de los componentes a-3) más a-4) da lugar a un gran aumento en la deformación permanente por compresión (31,2 para la muestra comp. B frente a solo 9,7 % para el Ejemplo 1.

5 Los Ejemplos 2 y 3 muestran el efecto de usar solo uno de los Tensioactivos A y B. Se obtienen deformaciones permanentes por compresión muy bajas en todos los Ejemplos 1-3, pero los flujos de aire son mucho menores cuando solo está presente uno de los tensioactivos, como en los Ejemplos 2 y 3. Los calores latentes a 27 °C son cero debido a la falta de un material de cambio de fase.

Muestras comparativas F y G

10 Las muestras comparativas F y G se elaboran a partir de las recetas expuestas en la Tabla 3. Los resultados de las pruebas de espuma de estas muestras son como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3

Ingrediente	Partes en peso	
	Comp. F*	Comp. G*
Agua	29,5	29,5
Tensioactivo A	1,75	1,75
Tensioactivo B	1,75	1,75
CPP	25	5
MCF	0	0
Poli(EO)	0	0
Poliisocianato 1	25	25
Poliisocianato 2	25	25
<b>Resultados</b>		
Absorción de humedad, s	4	4
Densidad, lb/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	4,77 (76,3)	4,95 (79,2)
Flujo de aire, scfm (L/s)	3,94 (1,85)	8,4 (3,95)
Deformación permanente por compresión de 90 %, %	14,7	84,6
Calor latente a 27 °C (J/g)	0	0
Factor-k	0,3	0,3
*No es un ejemplo de la invención.		

15 Comp. Los ejemplos F y G ilustran el efecto de aumentar (Comp. F) o disminuir (Comp. G) la cantidad de polioli polimérico junto con la mezcla 50/50 de poliisocianatos 1 y 2, en comparación con el Ej. 1 (Tabla 2). La deformación permanente por compresión aumenta un poco para la muestra comp. F. Incluso a este nivel moderadamente aumentado, la deformación permanente por compresión es más alta de lo que se desea para las aplicaciones de ropa de cama. La deformación permanente por compresión se vuelve extremadamente alta en la muestra comp. G. De nuevo, el calor latente es cero en todos los casos debido a la falta de material de cambio de fase.

Ejemplos 4-8

20 Los Ejemplos 4-8 se elaboran a partir de las recetas expuestas en la Tabla 4. Los resultados de las pruebas de espuma de estas muestras son como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4

25

Ingrediente	Partes en peso				
	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Agua	24,5	29,5	27,0	22,5	24,5

Ingrediente	Partes en peso				
	Tensioactivo A	1,75	1,75	1,75	1,75
Tensioactivo B	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
CPP	17	17	15	13	15
MCF	5	0	2,5	10	5
Poli(EO)	0	5	2	2	2
Poliisocianato 1	25	25	25	25	25
Poliisocianato 2	25	25	25	25	25
<b>Resultados</b>					
Absorción de humedad, s	4	4	4	4	4
Densidad, lb/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	4,14 (66,2)	4,07 (65,1)	4,27 (68,3)	4,52 (72,3)	4,93 (78,9)
Flujo de aire, scfm (L/s)	1,55 (0,73)	5,3 (2,49)	4,28 (2,01)	1,84 (2,01)	3,05 (1,43)
Deformación permanente por compresión de 90 %, %	2,7	3,8	2,8	2,8	4,2
Calor latente a 27 °C (J/g)	14,9	0	4,7	4,7	14,1
Factor-k	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
*No es un ejemplo de la invención.					

Todos los Ejemplos 4-8 presentan deformaciones permanentes por compresión muy bajas.

5 La presencia del material de cambio de fase en el Ejemplo 4 tiene tres efectos, como se muestra en comparación con el Ejemplo 1. La deformación permanente por compresión se vuelve incluso más baja que en el Ejemplo 1, y se observa un calor latente positivo a 27 °C. Se observa cierta pérdida de flujo de aire.

10 El Ejemplo 5 muestra el efecto de incluir el componente f) en la mezcla de reacción, en ausencia de un material de cambio de fase. En comparación con el Ejemplo 1, la deformación permanente por compresión es significativamente menor y se obtiene un mayor flujo de aire. El calor latente a 27 °C es cero debido a la falta de un material de cambio de fase.

15 Los Ejemplos 6-8 muestran el efecto de incluir tanto el componente f) como el material de cambio de fase. Las deformaciones permanentes por compresión son extremadamente bajas y los flujos de aire mejoran con respecto al Ejemplo 4, que tiene el material de cambio de fase pero no el componente f). Esto se observa incluso a un nivel muy alto de material de cambio de fase (Ej. 7). Los flujos de aire para los Ejemplos 6 y 8 son comparables o superiores a los del Ejemplo 1, a pesar de la presencia del material de cambio de fase.

20

## REIVINDICACIONES

1. Una espuma de poliuretano flexible que comprende un producto de reacción de una mezcla de reacción que comprende

5

a) una mezcla de isocianato que comprende

a-1) un primer prepolímero con funcionalidad isocianato, primer prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y opcionalmente un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo y/o un extensor de cadena con funcionalidad hidroxilo con un exceso de diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilmetano del cual al menos 50 % en peso es diisocianato de 4,4'-difenilmetano,

10

a-2) opcionalmente diisocianato de difenilmetano, donde los componentes a-1) y a-2) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado de los componentes a-1) y a-2), y los

15

componentes a-1) y a-2) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato, a-3) un segundo prepolímero con funcionalidad isocianato, segundo prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250 g/equivalente con un exceso de diisocianato de tolueno, y

20

a-4) opcionalmente diisocianato de tolueno, donde a-3) y a-4) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4) y de 2 a 5 % en peso de residuos del agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4); los componentes a-3) y a-4) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato; y los componentes a-1), a-2), a-3) y a-4) juntos constituyen el peso total de la mezcla de isocianato;

25

b) agua;

30

c) al menos un poliol polimérico que comprende partículas poliméricas dispersas en al menos un poliol base, siendo el poliol base un poliéter que tiene al menos 50 % en peso de unidades de oxipropileno y un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 3000 g/equivalente;

35

d) opcionalmente un poli(óxido de etileno), siendo el poli(óxido de etileno) un homopolímero de homopolímero de óxido de etileno o un copolímero aleatorio y/o de bloques de al menos 80 % en peso de óxido de etileno y hasta 20 % en peso de otro óxido de alquileo, teniendo el poli(óxido de etileno) un peso molecular promedio en número de 400 a 1200 g/mol;

35

al menos uno de e) y f), donde e) es al menos un tensioactivo de silicona; y f) es al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileo superior, conteniendo el copolímero de bloques de 40 a 90 % en peso de unidades de oxietileno y teniendo un peso molecular promedio en número de 1500 a 12.000 g/mol; y opcionalmente

40

g) al menos un material de cambio de fase que tiene una temperatura de fusión o de transición vítrea de 25 a 37 °C y que no contiene grupos isocianato o grupos reactivos con isocianato;

en donde

45

i) la mezcla de isocianato constituye de 40 a 65 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

ii) el agua constituye de 15 a 41 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

50

iii) el al menos un poliol polimérico constituye de 8 a 20 % de los pesos combinados de los componentes a-g y las partículas poliméricas constituyen de 0,5 a 10 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

iv) el poli(óxido de etileno), cuando está presente, constituye hasta 5 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

55

v) el al menos un tensioactivo de silicona constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

vi) el al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileo superior constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;

vii) el al menos un material de cambio de fase constituye hasta 15 % de los pesos combinados de los componentes a-g y

60

viii) los componentes a-g constituyen al menos 95 % del peso de la mezcla de reacción.

2. La espuma de poliuretano flexible de la reivindicación 1 donde el material de cambio de fase comprende una cualquiera o más de una cera natural o sintética tal como una cera de polietileno, cera de abejas, lanolina, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de uricuri, cera de caña de azúcar, cera de jojoba, cera epicuticular, cera de coco, cera de petróleo o cera de parafina.

65

3. La espuma de poliuretano flexible de la reivindicación 1 o 2 donde el material de cambio de fase constituye de 2,5 a 10 por ciento del peso total de los componentes a-g.
- 5 4. La espuma de poliuretano flexible de cualquier reivindicación anterior donde los componentes a-1) y a-2) juntos constituyen de 45 a 55 % del peso de la mezcla de isocianato y los componentes a-3) y a-4) juntos constituyen correspondientemente de 55 a 45 % del peso de la mezcla de isocianato.
- 10 5. La espuma de poliuretano flexible de cualquier reivindicación anterior donde el tensioactivo de silicona y el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior constituyen cada uno de 0,5 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g.
- 15 6. La espuma de poliuretano flexible de cualquier reivindicación anterior donde el tensioactivo de silicona contiene de 25 a 70 % en peso de polisiloxano, de 10 a 75 % en peso de óxido de etileno polimerizado y de 0 a 10 % en peso de óxido de propileno polimerizado, con respecto al peso del tensioactivo de silicona.
- 20 7. La espuma de poliuretano flexible de cualquier reivindicación anterior donde el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior contiene de 40 a 90 % de unidades de oxietileno y tiene un peso molecular promedio en número de 1500 a 12.000.
- 25 8. La espuma de poliuretano flexible de cualquier reivindicación anterior donde el poli(óxido de etileno) constituye de 0,5 a 5 % de los pesos combinados de los componentes a-g.
9. Un método para preparar una espuma de poliuretano flexible, que comprende
- 30 A.formar una mezcla de reacción mezclando:
- a) una mezcla de isocianato que comprende
- 35 a-1)un primer prepolímero con funcionalidad isocianato, primer prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y opcionalmente un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo y/o un extensor de cadena con funcionalidad hidroxilo con un exceso de diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilmetano del cual al menos 50 % en peso es diisocianato de 4,4'-difenilmetano,
- 40 a-2)opcionalmente diisocianato de difenilmetano, donde los componentes a-1) y a-2) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado de los componentes a-1) y a-2), y los componentes a-1) y a-2) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato,
- 45 a-3)un segundo prepolímero con funcionalidad isocianato, segundo prepolímero con funcionalidad isocianato que es un producto de reacción de al menos un polímero terminado en hidroxilo de óxido de etileno y un agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250 g/equivalente con un exceso de diisocianato de tolueno, y
- 50 a-4)opcionalmente diisocianato de tolueno, donde a-3) y a-4) juntos tienen un contenido de isocianato de 5 a 15 % en peso y contienen de 30 a 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4) y de 2 a 5 % en peso de residuos del agente de ramificación con funcionalidad hidroxilo, con respecto al peso combinado de los componentes a-3) y a-4); los componentes a-3) y a-4) juntos constituyen de 40 a 60 % del peso total de la mezcla de isocianato; y los componentes a-1), a-2), a-3) y a-4) juntos constituyen el peso total de la mezcla de isocianato;
- 55 b)agua;
- c)al menos un poliol polimérico que comprende partículas poliméricas dispersas en al menos un poliol base, siendo el poliol base un poliéter que tiene al menos 50 % en peso de unidades de oxipropileno y un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 3000 g/equivalente;
- 60 d)opcionalmente un poli(óxido de etileno), siendo el poli(óxido de etileno) un homopolímero de homopolímero de óxido de etileno o un copolímero aleatorio y/o de bloques de al menos 80 % en peso de óxido de etileno y hasta 20 % en peso de otro óxido de alquileno, teniendo el poli(óxido de etileno) un peso molecular promedio en número de 400 a 1200 g/mol; al menos uno de e) y f), donde e) es al menos un tensioactivo de silicona; y f) es al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior, conteniendo el copolímero de bloques de 40 a 90 % en peso de unidades de oxietileno y teniendo un peso molecular promedio en número de 1500 a 12.000 g/mol; y opcionalmente
- 65 g)al menos un material de cambio de fase que tiene una temperatura de fusión o de transición vítrea de 25 a 37 °C y que no contiene grupos isocianato o grupos reactivos con isocianato; en donde

- 5 i) la mezcla de isocianato constituye de 40 a 65 % de los pesos combinados de los componentes a-g;
- ii) el agua constituye de 15 a 41 % de los pesos combinados de los componentes a-g;
- iii) el al menos un polirol polimérico constituye de 8 a 20 % de los pesos combinados de los componentes a-g y las partículas poliméricas constituyen de 0,5 a 10 % de los pesos combinados de los componentes a-g;
- 10 iv) el poli(óxido de etileno), cuando está presente, constituye hasta 5 % de los pesos combinados de los componentes a-g;
- v) el al menos un tensioactivo de silicona constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;
- vi) el al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior constituye de 0 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g;
- 15 vii) el al menos un material de cambio de fase constituye hasta 15 % de los pesos combinados de los componentes a-g y
- viii) los componentes a-g constituyen al menos 95 % del peso de la mezcla de reacción

y

20 B. hacer reaccionar la mezcla de reacción para producir la espuma.

- 10. El método de la reivindicación 9 donde el material de cambio de fase constituye de 2,5 a 10 por ciento del peso total de los componentes a-g y el material de cambio de fase comprende una cualquiera o más de una
  - 25 cera natural o sintética tal como una cera de polietileno, cera de abejas, lanolina, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de uricuri, cera de caña de azúcar, cera de jojoba, cera epicuticular, cera de coco, cera de petróleo o cera de parafina.
- 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-10 donde el tensioactivo de silicona y el copolímero de
  - 30 bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior constituyen cada uno de 0,5 a 3 % de los pesos combinados de los componentes a-g, el tensioactivo de silicona contiene de 25 a 70 % en peso de polisiloxano, de 10 a 75 % en peso de óxido de etileno polimerizado y de 0 a 10 % en peso de óxido de propileno polimerizado, con respecto al peso del tensioactivo de silicona y el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno superior contiene de 40 a 90 % de unidades de oxietileno y tiene un peso molecular promedio en número de 1500 a 12.000.
- 35 12. Un cojín que comprende una espuma de poliuretano flexible de cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 13. El cojín de la reivindicación 12, que es una almohada, cubrecolchones, colchón, edredón, asiento o respaldo de muebles, asiento o respaldo para automóviles; colcha o artículo de ropa aislada, o una almohadilla para
  - 40 una extremidad protésica.
- 14. El cojín de la reivindicación 12 o 13, donde la espuma de poliuretano flexible, cuando se seca hasta un peso constante, tiene una densidad de 48 a 80 kg/m<sup>3</sup>, medida según ASTM D3574A, y una deformación permanente por compresión del 10 % o menos, medida según ASTM D3574: D.
  - 45
- 15. El cojín de cualquiera de las reivindicaciones 12-14 donde la espuma de poliuretano flexible, cuando se seca hasta un peso constante, presenta un calor latente de al menos 2,5 J/g a 27 °C, medido por calorimetría diferencial de barrido, y un tiempo de absorción de humedad de 5 segundos o menos, medido como se describe en la descripción.
  - 50