

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 686**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2018 PCT/EP2018/066178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019 WO19002013**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2018 E 18733824 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3645593**

54 Título: **Espumas flexibles de poliuretano con permeabilidad mejorada al aire**

30 Prioridad:

27.06.2017 EP 17178122

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

24.10.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OTERO MARTINEZ, IRAN;
RAETH, ALEXANDER;
WEISS, PATRICK;
FRERICKS, ANSGAR y
ALTMEPPEN, SONJA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 951 686 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 permeabilidad mejorada al aire

5 La presente invención se refiere a mezclas de polioli que contienen (b1) por lo menos un polieterpoliol 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 polieterpoliol 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, así como (b3) por lo menos un polieterpoliol 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.

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, las espumas flexibles de poliuretano así obtenibles así como el uso de las espumas flexibles de poliuretano así obtenibles, como colchones o almohadas, como elementos de tapizado para muebles o como elementos de asiento.

Las espumas flexibles de poliuretano son usadas en particular para la fabricación de muebles y colchones así como para asientos para autos y alfombras para autos.

15 Las propiedades básicas importantes para estas aplicaciones son parámetros como dureza, elasticidad, elongación y resistencia a la tracción. Para la mayoría de aplicaciones, como por ejemplo, acolchados para asientos o colchones, existen sólidos lineamientos para la dureza. Un rasgo particular de comodidad de las espumas flexibles de poliuretano es una elevada elasticidad, para una dureza dada. Las espumas flexibles con por lo menos 30 % de resiliencia de rebote pueden ser denominadas al respecto como elásticas, las espumas flexibles con una resiliencia de rebote de menos de 30 %, como viscoelásticas.

20 Otro parámetro importante para las espumas flexibles de poliuretano es su densidad. Al respecto, el empeño es disminuir la densidad por motivos de costes y peso, para usar tan poco material como sea posible. No obstante, una disminución de la densidad, con la misma dureza, conduce a una disminución de la elasticidad.

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

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

El documento EP2331597 A1 describe la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, a base de polieterpolioles 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 polieterpolioles 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.

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

35 El documento DE 10 2007 061 883 A1 divulga una composición de polieterpoliol para la fabricación de espumas viscoelásticas de poliuretano, que comprende diferentes polieterpolioles y una dispersión de un polímero en un polieterpoliol.

40 El documento EP 2 599 810 A1 divulga un procedimiento para la fabricación de espumas flexibles viscoelásticas de poliuretano con una permeabilidad al aire de por lo menos 1 dm³/s, en las cuales se mezclan (a) poliisocianato con (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, (c) dado el caso agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento, (d) dado el caso compuestos con sólo un grupo reactivo frente a isocianatos con un índice de hidroxilo de 100 a 500 mg KOH/g, (e) catalizador, (f) agente propelente así como dado el caso (g) aditivos, hasta dar una mezcla de reacción, y se hacen reaccionar hasta dar espumas flexibles de poliuretano.

45 Incluso se conocen espumas flexibles de poliuretano con una resistencia a la 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 por lo menos 100 % de acuerdo con DIN EN ISO 1798 y una elevada resiliencia de rebote.

50 Sin embargo, las espumas flexibles de poliuretano conocidas, requieren mejoramiento respecto a sus rasgos de comodidad, en particular la permeabilidad al aire, y sus propiedades de uso a largo plazo, en particular la pérdida de dureza en la prueba de fatiga dinámica de acuerdo con DIN EN ISO 3385.

Por ello, existió el objetivo de evitar las desventajas mencionadas anteriormente. En particular la invención debería hacer accesibles espumas flexibles de poliuretano, que exhibiesen convenientes propiedades de uso a largo plazo y convenientes propiedades de comodidad en el ámbito de aplicación de muebles para sentarse y tenderse.

En particular, fue objetivo de la presente invención hacer accesibles espumas flexibles de poliuretano con una elevada permeabilidad al aire y una baja pérdida de dureza en la prueba de fatiga dinámica.

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

5 Además, fue objetivo de la presente invención suministrar tales espumas flexibles de poliuretano, que muestran un amplio intervalo de procesamiento y pueden ser fabricadas como materiales de espumas flexibles en bloque o materiales de espuma en molde.

10 De acuerdo con ello, 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 este modo.

La presente invención se refiere a mezclas b) que contienen los siguientes componentes b1) a b3) así como, dado el caso b4) y b5):

15 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 de OH mayor que 2 y una proporción de óxido de etileno de 50 a 100 % en peso, referida al contenido de óxido de alquileno,

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 de OH mayor que 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 componente b2),

20 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 de OH mayor que 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 componente b3),

25 referidos en cada caso a la totalidad de la cantidad en peso de los componentes b1) a b3), que da como resultado 100 % en peso,

así como

b4) de 0 a 10 otras partes en peso de por lo menos otro polieterpoliol, el cual se diferencia de los componentes b1) a b3), referido a 100 partes en peso del componentes b1) a b3) y

30 b5) de 0 a 30 otras partes en peso de materiales de relleno, referido a 100 partes en peso del componentes b1) a b3), dado el caso presentes como componente un polioli injerto a base de uno o varios de los componentes b1) a b3).

En las reivindicaciones y la descripción se encuentran 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 formas preferidas de realización.

35 En el marco de la presente invención, se entiende 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 los grupos NCO reactivos por molécula.

40 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 de la funcionalidad de los compuestos individuales, de modo que siempre se entiende por funcionalidad, el promedio aritmético de la funcionalidad.

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

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

50 En el marco de la invención, se entiende 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 a 40 % de compresión de acuerdo con DIN EN ISO 3386 de 15 kPa y menos, de modo particular preferiblemente de 1 a 14 kPa y en particular 2 a 14 kPa. Las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la

invención disponen de una apertura de celda de acuerdo con DIN EN ISO 7231 de preferiblemente mayor que 2,5 dm³/s, de modo particular preferiblemente mayor que 3,0 dm³/s, en particular mayor que 3,5 dm³/s. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 5 se encuentran otros detalles de las espumas flexibles de poliuretano.

- 5 De acuerdo con la invención, las mezclas contienen de 75 a 94 % en peso (referido a la totalidad de la cantidad 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 60 mg de KOH/g, una funcionalidad de OH mayor que 2 y una proporción de óxido de etileno de 50 a 100 % en peso, referida al contenido de óxido de alquileno.

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

15 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.

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.

20 La funcionalidad de OH de los polieterpolioles del componente b1) es preferiblemente máximo 8. La funcionalidad de OH de los polieterpolioles es mayor que 2. La funcionalidad de 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.

25 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 %, referido 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 está presente 100 % de grupos terminales primarios, en donde como óxido de alquileno se usa exclusivamente óxido de etileno.

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.

30 Para la fabricación de los polieterpolioles del componente b1), los compuestos de partida usados tienen preferiblemente funcionalidad hidroxilo o funcionalidad amino. Los compuestos de partida adecuados son 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.

35 De modo particular preferiblemente, la fabricación de los polieterpolioles del componente b1) ocurre a base de iniciadores trifuncionales, en particular glicerina.

40 La proporción de óxido de etileno en la totalidad de la cantidad en peso óxido de alquileno 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 de realización preferida, como óxido de alquileno se usa exclusivamente óxido de etileno.

45 En otra forma de realización preferida se usa óxido de etileno en mezcla con por lo menos otro óxido de alquileno. Son otros óxidos de alquileno adecuados por ejemplo, óxido de propileno, óxido de 1,2 butileno u óxido de 2,3 butileno y óxido de estireno. El otro óxido de alquileno preferido es óxido de propileno.

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

55 De acuerdo con la invención, las mezclas contienen b2) 3 a 20 % en peso (referido a la totalidad de la cantidad 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 de OH mayor que 2, una proporción de óxido de

ES 2 951 686 T3

etileno de 2 a 30 % en peso, referida 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).

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.

- 5 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.

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).

- 10 La funcionalidad de OH de los polieterpolioles del componente b2) es mayor que 2, de modo particular preferiblemente por lo menos 2,4 y en particular por lo menos 2,6. La funcionalidad de 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 en una primera forma de realización una funcionalidad de OH mayor que 2 y máximo 4, de modo particular preferiblemente de 2,4 a 4, en particular de 2,6 a 3,3.

- 15 En otra forma de realización, en el componente b2) se usan preferiblemente polieterpolioles altamente funcionales con una funcionalidad de OH mayor que 4 y máximo 8, de modo particular preferiblemente mayor que 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 iniciador.

- 20 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 más detalle un modo de fabricación tal.

- 25 Para la fabricación de polieterpolioles del componente b2), los compuestos iniciadores adecuados son idénticos a los mencionados bajo el componente b1).

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

- 30 La proporción de óxido de etileno en la totalidad de la cantidad en peso de 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 u óxido de 2,3 butileno y óxido de estireno. Preferiblemente el otro óxido de alquileo es óxido de propileno.

- 35 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 todos 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.

- 40 En una forma de realización preferida, se usa el componente b2 total o parcialmente en forma de polioles injertos, es decir, en combinación con el componente b5, para formar la mezcla b. Esta forma de realización es ilustrada en más detalle posteriormente en el marco del componente b5).

- 45 De acuerdo con la invención, las mezclas b3) contienen de 3 a 20 % en peso (referido a la totalidad de la cantidad 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 de OH mayor que 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).

- 50 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 particular preferiblemente de 5 a 14 % en peso.

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 particular preferiblemente de 35 a 65 mg de KOH/g.

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 %, referida al número total de los grupos OH en componente b3).

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

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

10 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 alquileno con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileno. Tales procedimientos de fabricación son descritos en detalle por ejemplo, en el documento DE4318120 y
15 WO2006/034800.

Para la fabricación de los polieterpolioles del componente b3) los compuestos iniciadores adecuados son realizados de manera idéntica a los del componente b1).

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

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

25 En otra forma de realización preferida se usa óxido de propileno en mezcla con por lo menos otro óxido de alquileno. Otros óxidos de alquileno 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 alquileno es óxido de etileno.

La proporción de óxido de etileno en la totalidad de la cantidad en peso óxido de alquileno 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.

30 Preferiblemente, a la mezcla de reacción se añaden óxido de propileno y óxido de etileno individualmente, en la mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileno son dosificados sucesivamente, entonces los productos fabricados contienen cadenas de poliéter con estructuras de bloque. La adición de óxido de propileno puro o mezclas de óxido de alquileno 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.

35 En una forma de realización preferida se añade una parte del componente b3) en forma de polioles injertos, es decir, en combinación con el componente b5), para formar la mezcla b de acuerdo con la invención. Esta forma de realización es ilustrada en más detalle posteriormente.

40 Las mezclas b de acuerdo con la invención contienen opcionalmente como componente b4), de 0 a 10 otras partes en peso (referidas a 100 partes en peso del componentes b1 a b3) de por lo menos un polieterpoliol, que se diferencia de los componentes b1) a b3).

45 En una primera forma de realización preferida, las mezclas b de acuerdo con la invención no contienen otros polieterpolioles de acuerdo con el componente b4). En una segunda forma de realización preferida, las mezclas b de acuerdo con la invención contienen de 0,01 a 10 de otras partes en peso (referidas a 100 partes en peso de los componentes b1 a b3) de por lo menos otro polieterpoliol, el cual se diferencia de los componentes b1) a b3), de modo particular preferiblemente de 1 a 10 otras partes en peso, en particular de 1 a 5 otras partes en peso.

Las mezclas b) de acuerdo con la invención contienen opcionalmente como componente b5) de 0 a 30 otras partes en peso materiales de relleno, referidas a 100 partes en peso del 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 del componentes b2) y/o b3).

50 En una primera forma de realización preferida, las mezclas de acuerdo con la invención no contienen materiales de relleno de acuerdo con los componentes b5). En una segunda forma de realización preferida, las mezclas b) de acuerdo con la invención contienen de 0,01 a 30 de otras partes en peso de materiales de relleno, referidas a 100 partes en peso de los componentes b1) a b3), de modo particular preferiblemente de 0,2 a 25 de otras partes en peso,

en particular de 0,3 a 10 de otras partes en peso, de modo muy particular preferiblemente de 0,5 a 8 de otras partes en peso.

5 En una forma de realización preferida, 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 una mejor 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.

10 Como material de relleno se prefieren de modo especial partículas de SAN (partículas de estireno-acrilonitrilo). Como polioles injertos son adecuados además polieterpolioles modificados con polímero, preferiblemente polieterpolioles injertos, en particular aquellos a base de estireno y/o acrilonitrilo, que son fabricados mediante polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la relación de peso 90:10 a 10:90, preferiblemente 70:30 a 30:70, convenientemente 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 poliureas, polihidrazidas, poliuretanos que contienen unidos grupos amino terciarios y/o melamina. Tales procedimientos de fabricación son descritos en detalle por ejemplo, en "Dow Polyurethanes Flexible Foams", 2ª edición 1997, capítulo 2º.

20 Alternativamente, pueden obtenerse los materiales de relleno que están presentes preferiblemente como partículas dispersas de material de relleno, también en el denominado procedimiento de emulsión en estado fundido. En el documento WO2009/138379 se describe este procedimiento. 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 termoplástico, se homogeneiza, 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 de realización preferida, en el procedimiento de emulsión en estado fundido se usa el polímero termoplástico, consistente en poliestireno acrilonitrilo.

30 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). Las mezclas b) preferidas de modo particular contienen de 80 a 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). 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 la espuma flexible de poliuretano:

35 a) por lo menos un poliisocianato, en donde está presente por lo menos un poliisocianato a base de difenilmetanodiisocianato (MDI),
 b) una mezcla b de acuerdo con la invención,
 c) dado el caso agente de alargamiento de cadena- y/o de entrecruzamiento,
 d) por lo menos un catalizador, y
 40 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).

45 Para la fabricación de las espumas flexibles de poliuretano se combinan 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, también se fabrican poliuretanos frecuentemente en forma de bloques, que a continuación son cortados para dar la forma deseada.

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

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

En el marco de la presente invención se entiende por poliisocianato un isocianato polifuncional. Los poliisocianatos adecuados son en particular aquellos a base de difenilmetanodiisocianato (MDI) y toluilendiisocianato (TDI).

55 En el procedimiento de acuerdo con la invención, como componente a) reacciona por lo menos un poliisocianato, en donde el componente a) contiene por lo menos un poliisocianato a base de difenilmetanodiisocianato (MDI). Preferiblemente, el componente a) consiste en por lo menos un poliisocianato a base de MDI.

Los poliisocianatos a base de MDI son al respecto 2,2'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato así como difenilmetanodiisocianato polinuclear (MDI polinuclear, es decir, con 3 o más

núcleos), que también es denominado como polifenilpolimetilenoisocianato o MDI oligomérico, o mezclas de dos o varios de los compuestos mencionados anteriormente, o MDI crudo, el cual surge durante la fabricación de MDI.

5 En una forma de realización, los poliisocianatos mencionados anteriormente a base de MDI son usados en mezclas con otros poliisocianatos, en particular otros poliisocianatos aromáticos, preferiblemente toluendiisocianato (TDI). En otra forma de realización preferida, reaccionan exclusivamente poliisocianatos a base de MDI.

Como poliisocianato a base de MDI se prefiere particularmente el 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 del MDI con una funcionalidad mayor que 2, en particular 3 o 4 o 5. Usualmente se utiliza MDI oligomérico en mezcla con MDI monomérico.

10 El componente a) contiene preferiblemente 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).

15 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).

20 Una composición correspondiente del componente a) conduce a unas elevadas resistencia a la compresión y elongación de ruptura, con simultánea elevada resiliencia de rebote y buenas propiedades de uso a largo plazo, sin perjudicar la permeabilidad al aire.

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.

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

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.

30 La viscosidad del componente a) usado puede variar en un 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.

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

35 Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles mediante reacción de los poliisocianatos descritos anteriormente de acuerdo con el componente a), total o parcialmente ante todo 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 a aproximadamente 80 °C. El uso de prepolímeros de poliisocianato mejora la resistencia a la tracción y la resiliencia de rebote de las espumas flexibles de poliuretano obtenibles de acuerdo con la invención.

40 Los compuestos poliméricos adecuados con grupos reactivos frente a los 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.

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

Los prepolímeros adecuados son declarados por ejemplo, en el documento DE 10314762.

50 Los compuestos poliméricos preferidos con grupos reactivos frente a los 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.

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 acuerdo con ASTM D-5155-96 A).

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

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

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

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

- 20 Los catalizadores d) aceleran fuertemente la reacción de los polioles b) y dado el caso agente de alargamiento de cadena y de entrecruzamiento c) y el agente e) propelente con el componente a).

- En una forma de realización, el componente d) contiene catalizadores de amina que pueden ser incorporados. Éstos exhiben por lo menos un, preferiblemente 1 a 8 y de modo particular preferiblemente 1 a 2 grupos reactivos frente a isocianatos, como grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, amidas o grupos urea, preferiblemente grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo. Los catalizadores de amina que pueden ser incorporados son usados normalmente para la fabricación de poliuretanos bajos en emisiones, que son usados en particular en el ámbito del interior de automóviles. Tales catalizadores son conocidos y son descritos por ejemplo, en el documento EP1888664. Éstos comprenden compuestos que, aparte del o de los grupos reactivos frente a los isocianatos, exhiben preferiblemente uno o varios grupos amino terciarios. Preferiblemente, por lo menos uno de los grupos amino terciarios del catalizador que puede ser incorporado porta por lo menos dos radicales alifáticos de hidrocarburo, preferiblemente con 1 a 10 átomos de carbono en cada radical, de modo particular preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono en cada radical. De modo particular preferiblemente, los grupos amino terciarios portan dos radicales, elegidos independientemente de entre radical metilo y radical etilo, así como otro radical orgánico. Los ejemplos de catalizadores utilizables que pueden ser incorporados son por ejemplo, bis(dimetilaminopropil)urea, bis(N,N-dimetilamino-etoxietil)carbamato, dimetilaminopropilurea, N,N,N-trimetil-N-hidroxi-etil-bis(aminopropiléter), N,N,N-trimetil-N-hidroxi-etilbis(aminoetiléter), dietiletanolamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, dimetilaminopropilamina, 3-dimetilaminopropil-N,N-dimetilpropano-1,3-diamina, dimetil-2-(2-aminoetoxietanol) y (1,3-bis(dimetilamino)-propan-2-ol), N,N-bis-(3-dimetilamino-propil)-N-isopropanolamina, bis-(dimetilaminopropil)-2-hidroxi-etil-amina, N,N,N-trimetil-N-(3-aminopropil)-bis(aminoetiléter), 3-dimetilaminoisopropil-diisopropanolamina o mezclas de ellos.

- 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-ciclohexil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 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, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dietiletanolamina. Así mismo entran en consideración compuestos organometálicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquil estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dibutil estaño diacetato, dibutil estaño dilaurato, estaño ricinolato, dibutil estaño -maleato y dioctil estaño -diacetato, así como carboxilatos de zinc como ricinolato de zinc y carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos. Los compuestos organometálicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas.

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

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

Aparte de agua, pueden usarse básicamente todos los agentes propelentes conocidos para la fabricación de poliuretanos. Éstos pueden contener agentes propelentes químicos y/o físicos. Tales agentes propelentes son descritos por ejemplo, en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.5. Entre los agentes propelentes químicos se entiende al respecto aquellos compuestos que por reacción con isocianato forman productos gaseosos. Ejemplos de tales agentes propelentes son, aparte de agua, también ácidos carboxílicos. Entre los agentes propelentes físicos se entiende al respecto aquellos compuestos, que se disuelven o emulsifican en los aditivos de fabricación de poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación del poliuretano. Al respecto, se trata por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorhexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales y/o dióxido de carbono líquido. Al respecto el agente propelente puede ser usado en cualquier cantidad.

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

Preferiblemente se usa el agente propelente en una cantidad de modo que la espuma resultante de poliuretano 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 con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, agentes de separación, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático. Tales sustancias son conocidas y son descritas por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.

Entran en consideración por ejemplo, sustancias con actividad superficial que sirven para soportar la homogenización de las sustancias de partida y, dado el caso, son adecuadas también para regular la estructura de celda de la espuma. Se mencionan a modo de ejemplo polimerizados mixtos de siloxano-oxialquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ésteres de ácido ricinoleico, que son usados en cantidades de 0,2 a 8, preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del componente b).

Como agentes ignífugos son adecuados por ejemplo, compuestos que contienen átomos de fósforo y/o de halógeno, como por ejemplo tricresilfosfato, tris-2-cloroetilfosfato, tris-cloropropilfosfato, 2,2-bis(clorometil)trimetilen-bis(bis(2-cloroetil)fosfato), compuestos organofosforados oligoméricos (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 dar carácter ignífugo a las espumas de poliuretano.

En general ha probado ser ventajoso usar 5 a 50 partes en peso, preferiblemente 5 a 35 partes en peso de los agentes ignífugos mencionados, referido a 100 partes en peso componente b).

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

Otro objetivo de la presente invención son las espumas flexibles de poliuretano obtenibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Las espumas flexibles de poliuretano obtenibles de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente una resiliencia de rebote de acuerdo con DIN EN ISO 8307 de por lo menos 30 %, preferiblemente por lo menos 40 %, en particular por lo menos 45 %, y muestran una permeabilidad al aire de acuerdo con DIN EN ISO 7231 de por lo menos 3,0 dm³/s, preferiblemente por lo menos 3,5 dm³/s, de modo particular preferiblemente por lo menos 4,0 dm³/s y en particular por lo menos 4,5 dm³/s.

La densidad 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 20 a 100 g/l, de modo particular preferiblemente de 25 a 80 g/l y en particular de 25 a 60 g/l.

La resistencia a la compresión a 40 % de acuerdo con DIN EN ISO 3386 de las espumas de poliuretano obtenibles de acuerdo con la invención es preferiblemente de 2 a 10 kPa, de modo particular preferiblemente de 2,2 a 6,5 kPa.

Además, son objetivo de la presente invención las aplicaciones de las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención, como colchones o almohadas, como elementos de tapizado para muebles o como elementos de asiento,

en particular en medios de transporte como por ejemplo autobuses, trenes y aviones o en edificios como por ejemplo, cines, teatros, oficinas, estadios.

De modo particular preferiblemente, las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención son usadas para colchones y almohadas. Las espumas usadas de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, de acuerdo con el procedimiento de espuma de bloque y de acuerdo con el procedimiento de espuma en molde.

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 permeabilidad sobresaliente al aire y con ello un buen microclima para el uso como colchones o almohadas, así como buenas propiedades de uso a largo plazo y con ello una elevada duración de vida del producto.

A continuación se explica la invención en virtud de ejemplos.

Ejemplos

Los componentes citados en las Tablas 2, 3, 5 y 7 fueron convertidos en espuma, con agua como agente propelente, hasta dar espuma flexible de poliuretano.

Para ello, se preparó un componente de polioliol mediante mezcla, a partir de los polieterpolioliol, catalizadores y aditivos indicados. El componente de polioliol fue mezclado con los poliisocianatos indicados en un índice de 100 y añadido en un molde abierto.

Las propiedades de las espumas flexibles de poliuretano así obtenidas son indicadas en las siguientes Tablas 4, 6 y 8.

Materiales de partida usados:

Poliol A:	Índice de OH 42 mg de KOH/g, polieterpolioliol con 77 % de grupos OH primarios a base de óxido de propileno y de etileno (72 % en peso), glicerina como iniciador. El promedio de funcionalidad es de 2,7.
Poliol B:	Índice de OH 35 mg de KOH/g, polieterpolioliol con 72 % de grupos OH primarios a base de óxido de propileno y de etileno (13 % en peso), glicerina como iniciador. El promedio de funcionalidad es de 2,7.
Poliol C:	Índice de OH 48 mg de KOH/g, polieterpolioliol con menos de 5 % de grupos OH primarios a base de óxido de propileno y de etileno (10 % en peso), iniciador de glicerina, etilenglicol. El promedio de funcionalidad es de 2,5.
Poliol D:	Índice de OH 20 mg de KOH/g, polioliol injerto con 45 % de contenido de sólidos (estireno acrilnitrilo) en polioliol B como polioliol de soporte. El promedio de funcionalidad es de 2,7.
Poliol E:	Índice de OH 29 mg de KOH/g, polieterpolioliol con 79 % de grupos OH primarios a base de óxido de propileno y de etileno (16 % en peso), glicerina como iniciador. El promedio de funcionalidad es de 2,7.
DEOA	- Dietanolamina 80 % en agua
DABCO® 33 LV	- Catalizador de gel en dipropilenglicol (Air Products)
Niax® A1	- Catalizador propelente (Momentive)
DABCO® NE 300	-Catalizador propelente (Air Products)
Tegostab® B 4900	- Estabilizante de silicona (Evonik)

ES 2 951 686 T3

Tegostab® B8783 LF2	- Estabilizante de silicona (Evonik)
Isocianato A:	Contenido de NCO 31,5 % en peso, mezcla de MDI di- y polinucleares 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
Densidad	kg/m ³	DIN EN ISO 845
Resistencia a la 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
Res. a la propagación del desgarre	N/mm	DIN EN ISO 34-1, B(b)
Permeabilidad al aire ²	dm ³ /s	DIN EN ISO 7231
Resiliencia de rebote	%	DIN EN ISO 8307
DSV ¹ - pérdida de dureza	%	DIN EN ISO 3385
¹ DSV - prueba de fatiga dinámica ² medida después de abatanar la espuma para alcanzar una completa abertura de celda		

Tabla 2:

Composición de los componentes A usados (isocianatos A, B y C así como polieterpoliol A) en partes en peso. A partir de ello, se calculó la composición del componente a) en % en peso.							
La cantidad faltante hasta 100 % en peso es en cada caso 2,2'-MDI.							
	Iso	Iso ABC	Iso	Polieterpoliol A	4,4' MDI [% en peso]	2,4' MDI [% en peso]	MDI polinuclear [% en peso]
Isocianato 1	37,5	20,4	42,1	-	54,8	22,4	21,8
Isocianato 2	30,0	36,3	33,7	-	63,5	18,2	17,5
Isocianato 3	35,2	35,2	17,1	12,5	64,3	11,8	23,4

ES 2 951 686 T3

Composición de los componentes A usados (isocianatos A, B y C así como polieterpoliol A) en partes en peso. A partir de ello, se calculó la composición del componente a) en % en peso.							
La cantidad faltante hasta 100 % en peso es en cada caso 2,2'-MDI.							
	Iso	Iso ABC	Iso	Polieterpoliol A	4,4' MDI [% en peso]	2,4' MDI [% en peso]	MDI polinuclear [% en peso]
Isocianato 4	26,3	44,3	29,5	-	68,0	16,1	15,3
Isocianato 5	40,0	50,0	-	10,0	71,4	2,7	25,9
Isocianato 6	31,3	53,5	15,2	-	71,9	9,5	18,2
Isocianato 7	28,2	48,2	13,7	10,0	71,9	9,5	18,2
Isocianato 8	24,6	54,6	12,0	8,8	75,6	8,4	15,7
Isocianato 9	29,0	61,0	-	10,0	78,9	2,3	18,8

Tabla 3:

Cantidades de uso de las espumas flexibles de poliuretano fabricadas libremente (peso total de los componentes de isocianato, polioles y aditivos usados, aproximadamente ca. 2,5 kg). Todos los datos en partes en peso.										
Ejemplo	V1	V2	V3	V4	V5	V6	1	2	3	4
Poliol A	65,0	70,0	80,0	80,0	80,0	80,0	75,0	80,0	80,0	80
Poliol B	15,0	10,0	-	-	7,0	-	5,0	-	-	13,0
Poliol C	7,0	7,0	20,0	-	-	2,0	7,0	12,0	7,0	7,0
Poliol D	13,0	13,0	-	20,0	13,0	18,0	13,0	8,0	13,0	-
Isoc. 7	49,7	49,8	50,6	49,4	49,6	49,5	49,8	50,3	49,9	50,3
33 LV	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,1
NE 300	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,3
B 4900	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Agua	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
Índice	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
% en peso poliol A' (Comp. b1)	69,0	74,3	80,0	87,9	85,0	87,1	79,7	83,0	85,0	80,0
% en peso poliol B' (Comp. b2)	23,5	18,2	-	12,1	15,0	10,8	12,9	4,6	7,6	13,0
% en peso poliol C' (Comp. b3)	7,5	7,5	20,0	-	-	2,1	7,4	12,4	7,4	7,0

ES 2 951 686 T3

Cantidades de uso de las espumas flexibles de poliuretano fabricadas libremente (peso total de los componentes de isocianato, polioles y aditivos usados, aproximadamente ca. 2,5 kg). Todos los datos en partes en peso.										
Ejemplo	V1	V2	V3	V4	V5	V6	1	2	3	4
Otras partes en peso de material de relleno SAN' (Comp. b5)	5,9	5,9	-	9,0	5,9	8,1	5,9	3,6	5,9	-
Las cantidades en peso indicadas con A', B', C' son % en peso y totalizan 100 % en peso. Las cantidades indicadas con SAN' son otras partes en peso adicionales a 100 partes en peso del componentes A', B' y C'.										

Una espuma con 50 partes de polioliol A, 30 partes de polioliol B, 7 partes de polioliol C y 13 partes de polioliol D colapsó y no pudo ser caracterizada.

Tabla 4:

propiedades mecánicas de las espumas flexibles obtenidas.										
Ejemplo	V1	V2	V3	V4	V5	V6	1	2	3	4
Densidad (kg/m ³)	42,4	42,3	42,3	41,4	41,8	41,6	41,7	41,4	41,6	43,0
Resistencia a la compresión 40 % (kPa)	2,6	2,7	2,5	4,4	3,6	3,5	2,7	2,4	3,0	3,5
Histéresis (%)	26,5	26,1	24,2	24,8	22,5	23,7	24,1	23,7	23,5	24,7
Resistencia a la tracción (kPa)	98	85	35	34	38	37	68	61	72	37
Elongación de ruptura (%)	176	168	102	55	75	71	145	136	152	93
Res. a la propagación del desgarre (N/mm)	0,75	0,73	0,44	0,30	0,33	0,33	0,68	0,62	0,58	0,40
Permeabilidad al aire ² (dm ³ /s)	2,0	2,9	6,4	2,0	2,5	2,6	3,8	6,0	4,8	3,9
Resiliencia de rebote (%)	45	46	47	47	50	48	47	48	49	48
DSV ¹ - pérdida de dureza (%)	16,7	16,3	21,1	22,2	17,3	16,7	14,2	15,2	14,9	15,6
¹ DSV - prueba de fatiga dinámica ² medida después de abatanar la espuma, para alcanzar una total abertura de celda										

5

Tabla 5:

Componentes de las espumas flexibles de poliuretano fabricadas libremente (peso total de los componentes isocianato, polieterpolioles y aditivos usados, aproximadamente 2,5 kg). Todos los datos en partes en peso.									
Ejemplo	5	6	7	8	9	10	3	11	12
Polioliol A	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0

ES 2 951 686 T3

Componentes de las espumas flexibles de poliuretano fabricadas libremente (peso total de los componentes isocianato, polieterpolioles y aditivos usados, aproximadamente 2,5 kg). Todos los datos en partes en peso.									
Ejemplo	5	6	7	8	9	10	3	11	12
Poliol C	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Poliol D	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
Iso #	Iso 1	Iso 2	Iso 3	Iso 4	Iso 5	Iso 6	Iso 7	Iso 8	Iso 9
Partes	44,3	44,1	51,9	44,0	49,4	44,1	49,9	49,0	49,0
33 LV	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
NE 300	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
B 4900	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Agua	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
Índice	100	100	100	100	100	100	100	100	100
% en peso de polioliol A' (Comp. b1)	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
% en peso de polioliol B' (Comp. b2)	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
% en peso de polioliol C' (Comp. b3)	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Otras partes en peso de material de relleno SAN' (Comp. b5)	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Las cantidades en peso indicadas con A', B', C' son % en peso y totalizan 100 % en peso. Las cantidades indicadas con SAN' son otras partes en peso adicionalmente a 100 partes en peso de los componentes A', B' y C'.									

Tabla 6:

Propiedades mecánicas de las espumas flexibles obtenidas.									
Ejemplo	5	6	7	8	9	10	3	11	12
Densidad (kg/m ³)	39,8	38,8	42,2	39,6	42,1	40,4	41,6	41,8	42,1
Resistencia a la compresión 40 % (kPa)	1,1	1,9	1,4	2,9	2,5	3,1	3,0	3,2	3,2
Histéresis (%)	19,3	23,1	16,7	26,2	21,7	25,1	23,5	22,6	21,1
Resistencia a la tracción (kPa)	48	55	54	56	67	55	72	54	59
Elongación de ruptura (%)	142	152	134	127	139	115	152	107	124

ES 2 951 686 T3

Propiedades mecánicas de las espumas flexibles obtenidas.									
Ejemplo	5	6	7	8	9	10	3	11	12
Res. a la propagación del desgarre (N/mm)	0,54	0,61	0,45	0,60	0,52	0,51	0,58	0,45	0,44
Permeabilidad al aire ² (dm ³ /s)	4,7	4,8	5,0	4,4	4,5	4,5	4,8	4,6	5,0
Resiliencia de rebote (%)	33	42	35	48	45	46	49	52	54
DSV ¹ - pérdida de dureza (%)	12,5	12,0	12,3	16,4	12,1	15,4	14,9	15,7	15,0
¹ DSV - prueba de fatiga dinámica ² medida después de abatanar la espuma, para alcanzar una total abertura de celda									

Tabla 7:

Componentes de las espumas flexibles de poliuretano fabricadas libremente (peso total de los componentes isocianato, poliols y aditivos usados, aproximadamente 2.5 Kg). Todos los datos en partes en peso.					
Ejemplo	V7	V8*	V9	V10*	3
Poliol A	-	-	1,0	1,0	80,0
Poliol B	17,6	17,6	-	-	-
Poliol C	-	-	-	-	7,0
Poliol D	10,2	10,2	-	-	13,0
Poliol E	72,5	72,5	99,0	99,0	-
DEOA	1,2	1,2	1,2	1,2	-
Iso #	Iso 1	Iso 7	Iso1	Iso 7	Iso 7
Partes	49,7	56,0	51,1	56,8	49,9
33 LV	0,25	0,25	0,25	0,25	0,1
NE 300	0,15	0,15	-	-	0,3
Niax A1	-	-	0,05	0,05	-
B 8783 LF2	0,35	0,35	0,35	0,35	-
B 4900	-	-	-	-	1,00
Agua	2,75	2,75	3,25	3,25	2,45
Índice	100	100	90	90	100
*Las espumas V8 y V10 colapsaron y no pudieron ser caracterizadas					

Tabla 8:

Propiedades mecánicas de las espumas flexibles obtenidas.			
Ejemplo	V7	V9	3
Densidad (kg/m ³)	45,3	39,0	41,6
Resistencia a la compresión 40 % (kPa)	4,5	2,8	3,0
Histéresis (%)	28,3	26,6	23,5
Resistencia a la tracción (kPa)	74	85	72
Elongación de ruptura (%)	92	124	152
Res. a la propagación del desgarre (N/mm)	0,34	0,45	0,58
Permeabilidad al aire ² (dm ³ /s)	0,8	1,0	4,8
Resiliencia de rebote (%)	56	60	49
DSV ¹ - pérdida de dureza (%)	28,0	29,9	14,9
¹ DSV - prueba de fatiga dinámica ² medida después de abatanar la espuma, para alcanzar una total abertura de celda			

REIVINDICACIONES

1. Mezcla b que contienen 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 de OH mayor que 2 y una proporción de óxido de etileno de 50 a 100 % en peso, referida al contenido de óxido de alquileno,
- 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 de OH mayor que 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 componente b2),
- 10 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 de OH mayor que 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 componente b3),
- referidos en cada caso a la totalidad de la cantidad en peso de los componentes b1) a b3), que da como resultado 100 % en peso,
- 15 así como
- b4) de 0 a 10 de otras partes en peso de por lo menos otro polieterpoliol, que se diferencia de los componentes b1) a b3), referido a 100 partes en peso del componentes b1) a b3) y
- 20 b5) de 0 a 30 de otras partes en peso materiales de relleno, referido a 100 partes en peso del componentes b1) a b3), dado el caso presentes como componente un polioli injerto a base de uno o varios de los componentes b1) a b3).
2. Mezcla 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 componente b2).
3. Mezcla 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).
- 25 4. Mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente b2) exhibe una funcionalidad de OH de por lo menos 2,4.
5. Mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente b3) exhibe una funcionalidad de OH de 2,4 a 3.
- 30 6. Mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente b1) exhibe una funcionalidad de OH de por lo menos 2,4.
7. 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).
8. Mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 que contiene de 80 a 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).
- 35 9. Mezcla de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el componente b) contiene de 0,5 a 8 partes en peso material de relleno, como componente de un polioli injerto a base de uno o varios de los componentes b1) a b3), referido a 100 partes en peso del componente b1) a b3).
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 una espuma flexible de poliuretano:
- 40 a) por lo menos un poliisocianato, en donde está presente por lo menos un poliisocianato a base de difenilmetanodiisocianato,
- b) una mezcla b de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9,
- c) dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento,
- d) por lo menos un catalizador, y
- 45 e) por lo menos un agente propelente que contiene agua, así como dado el caso
- f) uno o varios aditivos.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el componente a) contiene de 60 a 100 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, referido al peso total del componente a).
12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 11, 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).
- 5
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, 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).
- 10
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 13, en donde se usa agua como único agente e) propelente.
15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la densidad de acuerdo con DIN EN ISO 845 de la espuma de poliuretano es de 25 a 60 kg/m³.
- 15
16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 15, en donde la resistencia a la compresión a 40 % de acuerdo con DIN EN ISO 3386 es de 2 a 10 kPa.
17. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 16, en donde la resiliencia de rebote de acuerdo con DIN EN ISO 8307 de la espuma flexible poliuretano es por lo menos 45 %.
18. Espuma flexible de poliuretano obtenible acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 17.
- 20
19. Uso de una espuma flexible de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 18, como colchones o almohadas o como elementos de tapizado para muebles o como elementos de asiento.