

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 448**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08J 9/02 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05761208 .7**
96 Fecha de presentación: **12.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1758947**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

54 Título: **Espuma de poliuretano flexible**

30 Prioridad:
12.05.2004 CH 841042004
22.04.2005 GB 0508091

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2012

73 Titular/es:
FRITZ NAUER AG
OBERWOLFHAUSERSTRASSE 9
CH-8633 WOLFHAUSEN, CH

72 Inventor/es:
FREI, Hans;
MISPREUVE, Henri;
NAESCHER, Reinold;
SCHOENENBERGER, Kurt y
TENZI, Stefano

74 Agente/Representante:
Aznárez Urbieto, Pablo

ES 2 378 448 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espuma de poliuretano flexible.

La presente invención se refiere a una espuma de poliuretano (PU) flexible.

5 En la técnica se conocen métodos para la producción de espumas de poliuretano flexibles (espumas de PU flexibles), que se describen por ejemplo en las páginas 170 - 235 de *Plastics Manual*, Tomo 7, *Polyurethanes*, Becker/Braun, 2ª edición, publicado por la editorial Carl Hanser.

Tradicionalmente, la espuma de PU flexible se puede producir sometiendo a reacción un poliol con un isocianato multifuncional de modo que los grupos NCO y OH forman enlaces uretano por una reacción de adición, espumándose el poliuretano con dióxido de carbono producido *in situ* mediante la reacción de isocianato con agua.

10 Este proceso convencional se puede llevar a cabo en forma del llamado "proceso en una sola operación", donde el poliol, el isocianato y el agua se mezclan entre sí de modo que el poliuretano se forma y se espuma en el mismo paso.

No obstante, también se conoce un procedimiento consistente en utilizar un proceso en dos pasos, donde, en un primer paso, se somete a reacción el poliol con isocianato para obtener el denominado "prepolímero" y, en un segundo paso, éste se espuma mediante la reacción del isocianato y agua para producir dióxido de carbono.

15 El documento GB 870119 y el documento GB 929371 ambos describen la reacción de un poliol con diisocianato de tolueno (TDI) para obtener un prepolímero viscoso, el cual a continuación se mezcla con agua y catalizadores para producir una espuma.

20 Sin embargo, estas publicaciones anteriores describen prepolímeros que están preparados con una cantidad suficiente de TDI como para reaccionar con todos los grupos OH del poliol disponibles, con lo que el prepolímero resultante está terminado en NCO; se trata del llamado "prepolímero de isocianato", que no tiene grupos OH disponibles. Los grupos NCO del prepolímero están disponibles para su reacción con agua, con lo que se puede producir espuma de PU sin necesidad de añadir más isocianato.

25 En la producción de materiales de PU también se conocen los llamados "prepolímeros de poliol". Tal como se describe en la página 76 de "Polyurethane Handbook", editado por el Dr. Günter Oertel, Editorial Hanser, un prepolímero de poliol es un aducto oligomérico obtenido mediante conversión de poliéterpolioles y poliésterpolioles por reacción con un defecto estequiométrico de isocianato para que queden grupos hidroxilo residuales. De acuerdo con dicha descripción, estos prepolímeros son polioles modificados con uretano que tienen viscosidades mayores que los polioles no modificados y se utilizan en el campo de las lacas, pinturas, revestimientos y selladores. Por ejemplo, se pueden producir revestimientos duros activados térmicamente (revestimientos secados al horno) a partir de prepolímeros de poliol con poliisocianatos enmascarados o bloqueados. El campo de aplicación es diferente del campo de la espuma de PU flexible al que se refiere la presente invención.

30 En el campo de la espuma de PU flexible es sabido que la hidrólisis provoca el envejecimiento, en particular el ablandamiento, de la espuma. En diversas aplicaciones esto no es deseable, ya que altera las características del material utilizado.

35 Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una espuma de PU flexible que presente una mejora considerable de resistencia a la hidrólisis.

40 Por consiguiente y de acuerdo con la presente invención se proporciona un método para producir una espuma de PU a partir de una mezcla de prepolímero e ingredientes espumógenos según la reivindicación 1. También se proporciona un método para producir una espuma de PU a partir de una mezcla de prepolímero e ingredientes espumógenos según la reivindicación 3.

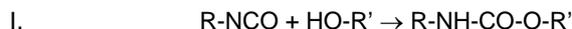
Se ha comprobado que con estos métodos se puede producir una espuma de PU con una resistencia sorprendente al envejecimiento por hidrólisis.

45 Tal como se ha mencionado más arriba, es conocido el uso de un prepolímero de poliol para producir, por ejemplo, revestimientos duros secados al horno, y resulta sorprendente que éste se pueda utilizar para producir una espuma de PU flexible con propiedades ventajosas.

50 Al contrario que el sistema dado a conocer en las publicaciones anteriores arriba mencionadas, que describen la producción de una espuma utilizando un prepolímero terminado en isocianato, la presente invención emplea un prepolímero de isocianato/poliol que presenta grupos OH disponibles y que, en consecuencia, requiere la adición de más isocianato para producir la espuma de PU, comprobándose que esto permite obtener espumas con una resistencia sorprendente a la hidrólisis.

Sin que ello implique ninguna limitación a cualquier mecanismo para esta resistencia a la hidrólisis, se cree que el uso del prepolímero da como resultado una espuma de PU que presenta enlaces urea, menos accesibles para ser atacados por el agua.

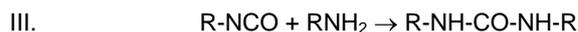
La reacción del isocianato con el polioliol produce enlaces uretano mediante una reacción de adición.



El isocianato reacciona con el agua produciendo una amina y dióxido de carbono.



5 La amina reacciona con el isocianato produciendo enlaces urea.



Los enlaces urea se hidrolizan gradualmente produciendo una amina y dióxido de carbono.



10 La interacción del NCO, el OH, el H₂O producirá cadenas de PU que incorporan enlaces urea como consecuencia del desarrollo simultáneo de las reacciones I, II, III arriba mostradas.

La espuma de PU flexible tiene típicamente una estructura segmentada formada por cadenas de polioliol largas y flexibles unidas por segmentos duros aromáticos de poliuretano y poliurea con enlaces de hidrógeno entre los grupos polares, tales como NH, y los grupos carbonilo de los enlaces urea y uretano.

15 El agua puede atacar la estructura hidrolizando los enlaces urea para provocar el desdoblamiento, es decir, la división de las cadenas de acuerdo con la reacción IV, y también penetrando en la estructura para modificar los enlaces de hidrógeno, lo que provoca un deslizamiento de cadenas dentro de la estructura, causando una modificación las propiedades físicas de la espuma, en particular su ablandamiento.

20 Se cree que el uso de un prepolímero en el que parte de la reacción de isocianato/polioliol ya ha tenido lugar antes de la formación de espuma puede reducir al mínimo la formación de los enlaces urea, ya que se produce una red de cadenas de PU esencialmente sin que haya ocasión de que se formen enlaces urea por la reacción isocianato/agua.

25 También se cree que los enlaces urea que se forman durante el proceso de formación de espuma, cuando el isocianato reacciona tanto con agua como con los grupos OH disponibles, tienen a incorporarse bien, con una mejor 'organización', dentro de la red de cadenas de PU, por lo que están menos accesibles para ser atacados por el agua. Una explicación posible es que los grupos PU sirven como semilla para la formación de urea y de este modo producen un sistema más organizado o heterogéneo donde el agua no puede penetrar tan fácilmente para hidrolizar los enlaces urea y provocar un desdoblamiento o para modificar los enlaces de hidrógeno y provocar un deslizamiento, tal como se describe más arriba. Un incremento del contenido en isocianato del prepolímero puede aumentar el nivel de organización, pero, como se describe más abajo, un incremento del contenido en isocianato provoca un aumento de la viscosidad del prepolímero y puede cambiar las características físicas y químicas de la espuma.

30 Cuando la espuma de PU se produce sometiendo a reacción conjuntamente un isocianato, un polioliol y agua en el llamado "proceso en una sola operación" o sometiendo a reacción un prepolímero terminado en isocianato con agua, los enlaces urea se pueden incorporar en un sistema de dos fases más 'desorganizado', por lo que es más susceptible a una 'reorganización' de la red de cadenas de PU mediante hidrólisis o deslizamiento de cadena. Esta 'reorganización' conduce a un ablandamiento o a la pérdida de dureza.

35 Con la invención, el prepolímero puede ser un material estable al almacenamiento producido mediante reacción del isocianato y el polioliol total o esencialmente en ausencia de agua. En una etapa posterior, el prepolímero se prepara previamente y se espuma mediante exposición a la reacción de isocianato y agua, en la que se produce dióxido de carbono, y esta etapa se puede llevar a cabo poco después de la producción del prepolímero en el mismo aparato o en un aparato diferente, o, en el caso del prepolímero estable al almacenamiento que se prepara o suministra completamente por separado, en una ocasión posterior utilizando un aparato diferente en caso necesario.

45 El término "prepolímero" se utiliza aquí en el sentido convencional para hacer referencia a un polioliol modificado con uretano, es decir, un material polimérico producido mediante reacción de un polioliol con isocianato que presenta enlaces uretano para su uso en la producción del material de poliuretano del producto final. También, tal como se utiliza aquí, la referencia a un "prepolímero no espumado" significa un prepolímero producido esencialmente sin ningún espumado. En la práctica se puede formar la espuma en una medida nimia o insignificante debido a la presencia inevitable de trazas de agua, por ejemplo aquella contenida en el polioliol que constituye la materia prima, que puede reaccionar con el isocianato. No obstante, es preferible no añadir resuelta o intencionadamente agua en la producción del prepolímero, seleccionándose las condiciones de reacción y los ingredientes de modo que se inhiba o se reduzca al mínimo la producción de dióxido de carbono por la reacción isocianato/agua.

50 También se entiende que el proceso de la invención puede implicar el uso de un prepolímero simple, es decir, un material polimérico obtenido mediante la reacción de un único polioliol con un único isocianato multifuncional, o puede implicar el uso de múltiples prepolímeros preparados mediante reacción de cualquier cantidad de polioliol con cualquier

cantidad de isocianatos multifuncionales para obtener múltiples prepolímeros mixtos diferentes y/o uno o más copolímeros.

5 El prepolímero se puede formar mezclando el polioliol, o una mezcla de polioliolos, con el isocianato, o con una mezcla de isocianatos, y posiblemente en presencia de uno o más ingredientes adicionales, por ejemplo catalizadores. Esta mezcla se puede realizar en un proceso por lotes, por ejemplo con agitación, o en un proceso continuo, mediante alimentación a través de un cabezal de mezcla o similar. La mezcla se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y se puede mantener durante cualquier período de tiempo adecuado, por ejemplo 24 horas, aunque también se pueden emplear otras temperaturas y períodos de tiempo, dependiendo de la naturaleza de los reactivos y de cualquier otro ingrediente.

10 En lo que respecta al polioliol, éste puede ser de cualquier tipo adecuado. Para la producción de espuma de PU se utilizan típicamente poliéterpolioliolos y poliésterpolioliolos y, de acuerdo con la presente invención, es preferible que el polioliol consista totalmente, o al menos de forma predominante, en un poliéterpolioliol. Los poliéterpolioliolos producen una espuma de PU que puede ser menos susceptible a la hidrólisis que en el caso de los poliésterpolioliolos. Preferentemente, cuando se utiliza un poliéterpolioliol, éste se deriva total o esencialmente de óxido de propileno (PO), aunque también se puede utilizar óxido de etileno (EO) además de PO o en lugar de éste. El polioliol derivado de EO es más vulnerable a la hidrólisis que el PO. No obstante, también es posible utilizar un poliésterpolioliol o mezclas de poliéterpolioliol y poliésterpolioliol. Polioliolos adecuados pueden tener una funcionalidad OH de 2 a 6, en particular de 2 a 4, y pueden tener un peso molecular (PM) por ejemplo entre 400 y 10.000.

20 En la técnica se conoce el método consistente en utilizar polioliolos mixtos para modificar la reactividad del sistema o para impartir propiedades deseadas a la espuma de PU resultante. En la presente invención, aunque en general es preferible el poliéterpolioliol derivado de PO, también se pueden utilizar otros polioliolos y mezclas de polioliolos en caso necesario.

Por ejemplo, en las páginas 44 - 54 y 75 - 78 de *Plastics Manual*, Tomo 7, *Polyurethanes*, Becker/Braun, 2ª edición, publicado por la editorial Carl Hanser, se describen ejemplos de poliéterpolioliolos.

El polioliol puede ser por ejemplo como sigue:

- 25
- I. Un derivado de PO y propilenglicol con una viscosidad (a 25°C) de 250-350 mPa·s, índice OH 56 ± 3 .
 - II. Un derivado de EO, PO y trimetilolpropano con una viscosidad (a 25°C) de 750-900 mPa·s, índice OH 35 ± 2 .
 - III. Un derivado de PO y trimetilolpropano con una viscosidad de 600-700, índice OH 380 ± 25 .
 - IV. Un derivado de PO y glicerina con una viscosidad de 450-550 y un índice OH 56 ± 3 .

30 Todas las medidas de viscosidad (en mPa·s) se obtienen utilizando un viscosímetro Brookfield. A no ser que se indique otra cosa, la viscosidad se mide a 25°C. El índice OH (índice hidroxilo) es un parámetro convencional que indica la concentración de grupos OH reactivos frente a NCO por unidad de peso en mg KOH/g.

$$\text{Índice hidroxilo (OH)} = \frac{56,1 \times \text{funcionalidad}}{\text{PM del polioliol}} \times 1.000$$

35 También es posible utilizar poliéterpolioliolos que ya tienen catalizadores incorporados, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 03/016373 A1. Del mismo modo, también se pueden utilizar mezclas de los poliéterpolioliolos arriba mencionadas.

Un polioliol preferente es un triol consistente en un aducto de óxido de propileno de glicerina y tiene un peso molecular del orden de 3.000. Como ejemplos comerciales se mencionan: Voranol® 3008 (Dow Chemical Company) y DESMOPHEN® 20WB56 (Bayer).

40 En lo que respecta al isocianato multifuncional, éste consiste preferentemente en un diisocianato, en particular TDI (diisocianato de tolueno). No obstante, también se pueden utilizar otros isocianatos multifuncionales, preferentemente con una funcionalidad de 2 a 5, de forma individual o en cualquier combinación adecuada. El mismo isocianato se puede utilizar tanto para la producción del prepolímero como para la producción posterior de la espuma, pero también se pueden emplear isocianatos diferentes.

Así, el isocianato multifuncional puede ser uno o más de:

- 45
- TDI (todas las mezclas isoméricas de diisocianato de tolueno),
 - MDI (metileno difenil isocianato).

que pueden ser puros o versiones poliméricas (denominados isocianatos aromáticos).

- Más en particular, el isocianato multifuncional es un poliisocianato que contiene dos o más grupos isocianato, empleándose típicamente diisocianatos y/o triisocianatos estándar comerciales. Como ejemplos adecuados se mencionan: isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos tales como mezclas comerciales isoméricas de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (= diisocianato de tolueno TDI), que se venden bajo las marcas Caradate® T80 (Shell) o Voranate® T80 y T65 (Dow Chemicals). También se puede utilizar 4,4'-diisocianatodifenilmetano (= 4,4'-metilen-bis(fenilisocianato); MDI) y mezclas de TDI y MDI. No obstante, también es posible utilizar prepolímeros de isocianato basados en TDI o MDI y polioles. Además se pueden emplear isocianatos modificados o mixtos (por ejemplo Desmodur® MT58 de Bayer). Isocianatos alifáticos son, por ejemplo, diisocianatos o triisocianatos de 1,6-hexametileno, como Desmodur® N100 o N3300 de Bayer.
- 10 Las proporciones relativas del polioliol y el isocianato que reaccionan para formar el prepolímero son tal como se definen en las reivindicaciones 1 y 3, y el PM (peso molecular) del polioliol se puede seleccionar en función de las necesidades. Cuanto mayor es la proporción de isocianato, mayor es la viscosidad, dependiendo su límite superior de los requisitos de manipulación. En la práctica, el índice hidroxilo del prepolímero se puede determinar mediante la siguiente relación

$$OH(\text{prepolímero}) = OH(\text{polioliol}) - \frac{php(NCO) \times 561}{PE(NCO)}$$

- 15 donde OH(polioliol) es el índice hidroxilo del polioliol inicial, que típicamente puede ser igual a 56; php(NCO) es la proporción de NCO en partes en peso por cien partes de polioliol; y PE(NCO) es el peso equivalente de isocianato, que es igual a 87 en el caso del TDI (es decir, el peso molecular dividido por la funcionalidad teórica).

- 20 Puede haber una alta proporción de isocianato y, si así se desea, el PM del polioliol puede ser alto, con lo que el prepolímero puede tener alta viscosidad, por ejemplo 30.000 mPa·s o más. Alternativamente se puede utilizar una proporción más pequeña de isocianato y, si así se desea, el PM del polioliol puede ser más bajo, con lo que hay menos grupos OH que reaccionan y la viscosidad puede ser menor. Un prepolímero de menor viscosidad es más adecuado para la producción continua de espuma de PU. Por consiguiente, la viscosidad puede ser inferior a 20.000 mPa·s y puede ser inferior a 7.000, por ejemplo puede llegar a ser de sólo 700 mPa·s y/o similar o esencialmente idéntica a la viscosidad del polioliol base. El PM del polioliol puede oscilar entre 400 y 10.000.

- 25 Se ha comprobado que se pueden producir espumas ventajosas de acuerdo con la invención, es decir espumas con buena resistencia a la hidrólisis, tanto con un prepolímero de baja viscosidad (en el que sólo una pequeña proporción de grupos OH ha reaccionado con isocianato) como con un prepolímero de alta viscosidad (en el que una mayor proporción de grupos OH ha reaccionado con isocianato). Las espumas producidas con un prepolímero de mayor viscosidad también pueden tener propiedades ventajosas con respecto al control de la estructura celular, cuando esto sea necesario, tal como se describe más abajo.

- Los prepolímeros de mayor viscosidad tienen viscosidades superiores a 7.000 mPa·s, y el límite superior es de 50.000 mPa·s, preferentemente de 35.000 mPa·s. En particular puede resultar ventajoso un intervalo entre 9.000 y 35.000, principalmente entre 15.000 y 35.000 mPa·s.

- 35 Los prepolímeros de menor viscosidad se pueden solapar con el intervalo de mayor viscosidad, y presentan viscosidades por debajo de 20.000 mPa·s.

- 40 La viscosidad está determinada por la proporción de isocianato utilizado en relación con la cantidad teórica de isocianato en peso necesaria para la reacción con todos los grupos hidroxilo disponibles del polioliol y también por la viscosidad original del polioliol o de la mezcla de polioles utilizada para formar el prepolímero. En conjunto, como ya se ha mencionado, la proporción oscila entre el 0,1 y el 99%. El prepolímero de baja viscosidad corresponde a una proporción de entre el 0,1% y el 30% o entre el 0,1% y el 23% o el 25% del isocianato necesario, en particular entre el 0,1 y el 12%, por ejemplo entre el 3% y el 12%, mientras que el prepolímero de alta viscosidad corresponde a una proporción entre el 30% y el 99%, en particular entre el 30% y el 50%.

- 45 Para la reacción de adición de isocianato se puede utilizar cualquier catalizador adecuado. Los catalizadores pueden ser compuestos de estaño como dioctoato de estaño, dilaurato de dibutil-estaño, o aminas terciarias como 1,4-diaza[2,2,2]bicyclooctano, u otras sustancias utilizadas en la técnica, como octoato de zinc, etc. En caso necesario también se pueden utilizar simultáneamente dos o más catalizadores diferentes. Sin embargo, el prepolímero también se puede producir sin catalizadores, en caso necesario recurriendo a calentamiento u otra condición para iniciar la reacción.

- 50 Cualquier catalizador añadido se utilizará típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo del orden de un 0,004% en peso en caso de una sal de estaño tal como dilaurato de dibutil-estaño, octoato de estaño u homólogos superiores, aunque como ya se ha mencionado también se pueden utilizar otros catalizadores. Típicamente, el catalizador se mezclará con el polioliol y después se añadirá lentamente el isocianato, dejando después que la mezcla resultante reaccione por completo antes de la formación de espuma. En consecuencia, la mezcla inicial se puede llevar a cabo durante por ejemplo 15 minutos y después se puede dejar que se desarrolle la reacción posterior durante por ejemplo 24 horas.

También se pueden incorporar otros ingredientes como agentes auxiliares o aditivos para la formación del prepolímero.

Éstos incluyen en particular agentes auxiliares tales como agentes de extensión de cadena, agentes reticulantes y agentes de terminación de cadena.

5 Como agentes de extensión de cadena y/o agentes reticulantes se pueden utilizar, por ejemplo, compuestos difuncionales de bajo peso molecular reactivos con isocianato, tales como dietanolamina o agua; o compuestos de mayor funcionalidad, tales como trietanolamina, glicerina o alcoholes azúcares como sorbitol.

Como agentes de terminación de cadena se pueden utilizar compuestos monofuncionales reactivos con isocianato, tales como alcoholes monohídricos, aminas primarias y secundarias.

10 También se pueden añadir otros agentes auxiliares conocidos en la técnica, tales como agentes retardantes de llama, o pigmentos o materiales de carga.

El prepolímero puede incorporar otras sustancias o se puede mezclar con las mismas antes de la formación de espuma. Por ejemplo, se puede añadir un polioliol sin reaccionar del mismo tipo o de un tipo diferente, por ejemplo para diluir el prepolímero y obtener una menor viscosidad o para modificar la reactividad del sistema o las propiedades de la espuma resultante.

15 El prepolímero se puede espumar de modo convencional utilizando los dispositivos usuales, por ejemplo los descritos en las páginas 171 - 178 de Plastics Manual, Tomo 7, Polyurethanes, Becker/Braun, 2ª edición, publicado por la editorial Carl Hanser, y utilizando formulaciones de espuma convencionales, tales como las descritas, por ejemplo, en las páginas 187 - 193 de Plastics Manual, Tomo 7, Polyurethanes, Becker/Braun, 2ª edición, publicado por la editorial Carl Hanser.

20 Típicamente, para producir espuma, el prepolímero se mezcla con agua y/o con otro agente de hinchamiento, isocianato, uno o más catalizadores y uno o más ingredientes adicionales, tal como un estabilizador de espuma.

El espumado se puede realizar por lotes o de forma continua y la mezcla se puede gasear con nitrógeno.

Más detalladamente, los ingredientes de espumado pueden incluir uno o más de los siguientes:

25 a) Isocianatos tales como isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos. Algunos ejemplos son compuestos comerciales isoméricos de 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (= diisocianato de tolueno TDI). Sus nombres comerciales son Caradate® T80, de Shell, Voranate® T80 y T65, de Dow Chemicals. También se puede utilizar 4,4'-diisocianatodifenilmetano (= 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato); MDI) y mezclas de MDI y TDI.

30 Además se pueden utilizar prepolímeros de isocianato basados en TDI o MDI y polioles. Otra posibilidad consistiría en isocianatos modificados o mixtos (por ejemplo Desmodur® MT58 de Bayer). Isocianatos alifáticos son, por ejemplo, diisocianatos o triisocianatos de 1,6-hexametileno, como Desmodur® N100 o N3300 de Bayer.

El isocianato puede ser igual o diferente al isocianato utilizado para producir el prepolímero.

b) Agua, preferentemente de 0,5 a 10 partes en peso por cien partes en peso de polioliol, prepolímero o mezcla polioliol/prepolímero.

35 c) También se puede utilizar CO₂ líquido como agente de hinchamiento adicional.

40 d) También se pueden utilizar opcionalmente otros aditivos, en particular los conocidos en la técnica del espumado de PU, como catalizadores, en particular una amina tal como DMEA (dimetiletanolamina), DABCO® 33 LV (una amina terciaria de Air Products), y/o compuestos organometálicos tal como catalizadores de estaño, por ejemplo KOSMOS 29 (octoato de estaño), u otros catalizadores como octoato de zinc; estabilizadores de espuma conocidos en la técnica, por ejemplo agentes tensioactivos de silicona tal como la gama Tegostab® de Goldschmidt o la gama Silbyk® de BYK-Chemie; agentes de extensión de cadena y/o agentes reticulantes tales como etanolamina, glicerina, sorbitol; y también retardantes de llama; materiales de carga. Estos aditivos y otros conocidos en la técnica en relación con los procesos de espumado convencionales se pueden utilizar en cualquier combinación.

45 e) Nitrógeno para gasear y controlar la estructura celular (tamaño y distribución por tamaño).

En caso necesario, para el espumado también se puede trabajar bajo presión reducida o con un exceso de presión; las condiciones de procesamiento para ello son tal como se describen, por ejemplo, en el documento US 5.194.453.

50 Cuando se introduce un gas finamente disperso en el material básico previsto para el espumado, por ejemplo el prepolímero o una mezcla líquida de los componentes básicos, se obtienen células muy finas. El gas es preferentemente nitrógeno, o se puede utilizar aire.

Tal como se describe más abajo, el gaseado para controlar la estructura celular es particularmente útil con los prepolímeros de alta viscosidad, por ejemplo un prepolímero con una viscosidad superior a 7.000 mPa-s.

Además del prepolímero también se pueden utilizar mezclas de prepolímero con un poliéterpoliol y/o con un poliésterpoliol u otros polioles. Se pueden emplear de dioles a hexoles con cualquier cantidad de óxido de etileno.

- 5 Como característica secundaria de la invención, se ha comprobado que se pueden controlar los parámetros relativos al recuento de células y la viscosidad del prepolímero para obtener una espuma de PU con propiedades ventajosas, lo que constituye otra ventaja particular del uso del polímero descrito.

10 Por consiguiente, en una realización se produce una espuma de PU flexible que tiene una estructura celular particularmente regular o, en caso apropiado, que también tiene una estructura celular irregular, donde el tamaño de las células puede variar desde células muy finas (recuento de células mayor de 80 ppi) hasta células muy gruesas (recuento de células reducido a 6 ppi). El término "ppi" se refiere a una medida del tamaño de célula (o poro) mediante el recuento de los poros por pulgada lineal (2,54 cm) en la superficie de la espuma. Esta realización posibilita la producción de las espumas de PU flexibles arriba mencionadas con un método que puede aplicarse a gran escala industrial, con un tamaño de célula o recuento de células y/o distribución del tamaño de células deseados predeterminados.

15 A este respecto, la producción de espumas de poliéter-poliuretano flexibles con células muy finas (> 80 ppi) utilizando las materias primas comúnmente disponibles en el mercado ha sido inviable hasta ahora. Por otro lado se sabe que se pueden obtener células muy finas si se espuman poliéster polioles para producir espumas de poliéster-poliuretano.

20 Sin embargo, en el curso de la presente invención se ha demostrado sorprendentemente que es posible procesar poliéterpolioles (que normalmente se consideran materiales de baja viscosidad) para obtener espumas de PUR de células muy finas mediante el uso del prepolímero de la presente invención, preferentemente en el contexto de un prepolímero de alta viscosidad, tal como se describe más abajo.

A no ser que se indique explícitamente otro significado, el concepto "alta viscosidad" se refiere aquí a una viscosidad de un material o de una mezcla de materiales de 7.000 mPa-s o superior.

25 Las espumas flexibles resultantes se distinguen siempre por las siguientes características, que hasta ahora no se podían lograr con el estado actual de la técnica relacionado con las espumas de PU basadas en poliéterpolioles:

- recuento y estructura celular controlados (recuento de células finas/gruesas y estructura regular/irregular) obtenidos mediante la posibilidad de controlar la viscosidad del prepolímero a través del control de su arquitectura;
- 30 – excelentes características de envejecimiento por hidrólisis; y
- una densidad de 10 - 100, preferentemente 14-70 kg/m³.

35 Una ventaja particular del método de producción según la invención consiste en la facilidad para predeterminar intencionadamente tanto el tamaño de las células o el recuento de las mismas como la regularidad o irregularidad del tamaño o la estructura de las células. Esto se logra principalmente variando el gaseado, por ejemplo mediante aire o nitrógeno, para el espumado, en caso necesario en combinación con una mayor o menor desgasificación de los materiales básicos o de al menos de algunos de ellos, dependiendo de la calidad deseada de la espuma.

En este contexto, el concepto "estructura celular" se ha de interpretar como la estructura de la matriz de espuma en términos de tamaño, distribución y cantidad y tipo de células contenidas en la misma. Una estructura celular uniforme o regular significa que la gran mayoría de las células tiene el mismo tamaño o aproximadamente el mismo tamaño.

40 Se supone que, debido a la alta viscosidad que puede ser función del prepolímero dependiendo de su arquitectura, las posibilidades de difusión, y en particular las tasas de difusión de las burbujas de gas, se reducen considerablemente en comparación con las mezclas de reacción de baja viscosidad, pudiendo así las burbujas de gas o las burbujas de vapor de agua unirse para formar estructuras más grandes con más lentitud. En particular, la capacidad de aumentar la viscosidad de los sistemas de espumado basados en poliéterpolioles, que normalmente son sistemas de baja viscosidad, y con ello de controlar y especificar el tamaño de las células, es una característica sorprendente del desarrollo.

45 Sorprendentemente también es posible producir espumas con células muy grandes restringiendo intencionadamente el gaseado para el espumado o, por otro lado, incluso llevando a cabo una desgasificación controlada del isocianato y/o del prepolímero. En este caso, una mayor desgasificación produce un aumento del tamaño de la célula y una reducción del recuento de células en el producto final. La desgasificación se puede llevar a cabo, por ejemplo, bajo vacío en un sistema de circuito cerrado.

Los polímeros de alta viscosidad pueden presentar una viscosidad > 7.000 mPa-s, preferentemente de 15.000 a 35.000 mPa-s o incluso de hasta 50.000 mPa-s.

Para ilustrar mejor la invención, ésta se explica más abajo mediante ejemplos.

Ejemplo 1: Producción de un prepolímero mediante el proceso por lotes

96,24% de un poliéterpoliol [DESMOPHEN 20WB56 (Bayer)], índice hidroxilo: 56, viscosidad: aproximadamente 700 mPa·s a 20°C.

5 3,75% de diisocianatotolueno 80/20 (TDI 80/20).

0,00385% de dilaurato de dibutilestaño (DBTL).

El poliéterpoliol se introduce en un recipiente de mezcla a temperatura ambiente y después se añade dilaurato de dibutilestaño agitando la mezcla. El diisocianatotolueno se añade lentamente a esta mezcla bajo agitación.

10 Aproximadamente 24 horas después, el prepolímero resultante tiene una viscosidad de aproximadamente 30.000 mPa·s a 25°C.

No obstante, el prepolímero también se puede producir similarmente en un proceso continuo.

Ejemplo 2: Producción y características de las espumas según la invención en comparación con productos convencionales conocidos en el estado actual de la técnica

15 Las espumas se produjeron en una planta de planchas de mezcla de espuma flexible comercial estándar (Messrs. Hennecke, Alemania) en un proceso en una sola operación. En este ejemplo, los materiales básicos (materias primas) se dosificaron de acuerdo con la formulación directamente desde los recipientes de almacenamiento hasta una cámara de mezcla mediante bombas (por ejemplo, bombas de émbolo o de engranajes), estando equipada la cámara de mezcla con un agitador y un tubo de descarga.

20 La dosificación y mezcla de las materias primas se llevó a cabo de forma conocida en la técnica. En este ejemplo, la temperatura de las materias primas se ajustó a $25 \pm 3^\circ\text{C}$.

La producción global del prepolímero o polioliol fue de 50 kg/min. En la cámara de mezcla se introdujo gas nitrógeno para llevar a cabo una nucleación adicional (es decir, una nucleación adicional para la formación de burbujas). El espumado se realizó a una velocidad del agitador no superior a 6.000 rpm, preferentemente menor de 6.000 rpm, y una presión en la cámara de mezcla no superior a 2,5 bar, preferentemente inferior a 2,5 bar.

25 Los componentes de acuerdo con la siguiente especificación (Tabla 1) se utilizaron como materiales básicos para el espumado, habiéndose producido los prepolímeros utilizados según la invención conforme al Ejemplo 1 y siendo el poliéterpoliol del ejemplo de referencia idéntico al del Ejemplo 1, con una viscosidad de aproximadamente 700 mPa·s:

Tabla 1

Formulación con el PREPOLÍMERO según la presente invención		Formulación con POLIÉTERPOLIOL (ejp. referencia; estado actual de la técnica)	
100 php*	Prepolímero índice OH 30	100 php	poliéterpoliol índice OH 56
17,8 php	TDI 80/20 (diisocianato-tolueno, mezcla isomérica de 2,4 y 2,6- en relación 80/20)		
17,8 php	TDI 65/35 (diisocianato-tolueno, mezcla de isómeros 2,4 y 2,6- en una relación 65:35)	47,8	TDI 80/20 (diisocianato-tolueno, mezcla de isómeros 2,4 y 2,6- en proporción 80:20)
3,0 php	Agua	3,8 php	Agua
0,05 php	DABCO 33 LV	0,05 php	DABCO 33 LV
0,12 php	NiAx A - 1	0,12 php	NiAx A - 1
0,18 php	dioctoato de estaño 33%	0,20 php	dioctoato de estaño 33%
1,05 php	Estabilizador	1,05 php	Estabilizador
10 litros std/min	Nitrógeno		
*php = partes por cien partes en peso de polioliol (o prepolímero o mezcla prepolímero/polioliol)			

Las espumas de PU flexibles producidas bajo estas condiciones se sometieron a los siguientes ensayos:

- a) reducción de la dureza de compresión por ensayo de envejecimiento acelerado; y
- b) determinación de la estructura celular (ppi).

5 La dureza de compresión se midió en kPa-s antes y después del ensayo de envejecimiento acelerado. La medición se realizó de acuerdo con EN ISO 3386-1 a una deformación de un 40%. El ensayo de envejecimiento acelerado (envejecimiento en húmedo) se llevó a cabo de acuerdo con EN ISO 2440 en autoclave durante 5 horas con vapor saturado a 120°C (un ciclo de envejecimiento).

10 La estructura celular se determinó contando la cantidad de células situadas en una línea recta. Los datos se dan en ppi (poros por pulgada lineal o 2,54 cm).

Tabla 2 Resultados del ensayo

	Dureza de compresión antes y después del ensayo de envejecimiento acelerado		Reducción de la dureza de compresión (%)	Recuento celular (ppi)
	antes [kPa]	después [mPa]		
PREPOLIMERO espumado	3,37	3,37	0%	92
POLIÉTERPOLIOL espumado (ejp. referencia)	3,67	3,41	7,08%	45

15 Como se puede observar en esta comparación (Tabla 2), la espuma de PU flexible producida según la invención, que tiene una densidad de aproximadamente 25 kg/m³, no sólo tiene unas células esencialmente más finas, sino que al mismo tiempo es mucho más resistente al envejecimiento que la espuma producida de acuerdo con un método del estado actual de la técnica formulada para que tenga una densidad similar.

20 Además, todos los productos de espuma diversos producidos hasta ahora mediante el método de acuerdo con la invención tienen una resistencia considerablemente mayor al envejecimiento en húmedo (de acuerdo con los criterios de los ensayos de envejecimiento acelerado arriba mencionados) que las espumas con una formulación idéntica o esencialmente idéntica producidas bajo condiciones comparables mediante métodos conocidos del estado actual de la técnica.

25 Mientras que la reducción de la dureza de compresión en el caso de las espumas producidas de acuerdo con métodos conocidos fue de hasta el 35%, este valor no sobrepasó el 15% en el caso de las espumas producidas de acuerdo con la invención con una formulación idéntica o esencialmente idéntica en lo que respecta a los componentes principales isocianato y polioliol. En el caso de las espumas con un recuento celular > 80 ppi y una densidad de 20 - 30 kg/m³, la reducción de la dureza de compresión se encontraba incluso dentro del rango de tal solo el 0 al 5%.

30 En general, la reducción de la dureza de compresión de los productos producidos de acuerdo con la invención fue del 10 al 50% inferior que en el caso de productos del estado actual de la técnica. Esto demuestra de modo extraordinario la mejora considerable de la resistencia al envejecimiento, en particular la resistencia al envejecimiento en húmedo, de las espumas producidas de acuerdo con la invención.

En este contexto se elige una formulación para un producto de referencia que proporcione unas características de densidad y dureza esencialmente idénticas a las de un producto de la presente invención.

35 Más específicamente, para el producto de referencia se elige una formulación que proporcione una espuma con aproximadamente la misma densidad aparente y dureza, con un margen de tolerancia de ± 10%, que la espuma producida de acuerdo con la invención.

Ejemplo 3: Producción de una espuma flexible de células gruesas mediante reducción de la nucleación de burbujas

40 En otra formulación de reacción de acuerdo con el Ejemplo 2 se produjo una espuma flexible con una densidad de 18 kg/m³ y un recuento celular de 8 ppi a partir de la misma fórmula con el prepolímero mediante la desgasificación del material básico, principalmente el isocianato utilizado.

ES 2 378 448 T3

Estos y otros ejemplos se dan como referencia a la siguiente Tabla 3, en la que las columnas A y B son como en la Tabla 1, la columna C es el Ejemplo 3 arriba descrito y las otras columnas son otros ejemplos en los que se emplean formulaciones y procedimientos idénticos a los de la Tabla 1 excepto en los casos indicados y excepto que, en cada caso, el procesamiento se realiza como mezclas de laboratorio en lugar del mezclado a máquina de la Tabla 1.

5 **Tabla 3A Ejemplos (mezclas basadas en 200 g de polioli), todas las cantidades en php (partes por cien partes en peso de polioli y/o prepolímero)**

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Poliol OH56	100			100				1000		
Prepolímero		100	100		100	100	100		100	100
TDI 80/20	47,8	17,8		24,2	23,2	23,2	22,6	48	47,7	46,9
TDI 65/35		17,8	45,2	24,2	23,2	23,2	22,6			
Agua	3,8	3	4,2	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Dabco 331v	0,05		0,05					0,05	0,05	0,05
Niax A1	0,12		0,12					0,12	0,12	0,12
Octoato de estaño 33%	0,18	0,1	0,1					0,3	0,3	0,3
Tegoamina ZE-1				0,3	0,3	0,3	0,3			
Kosmos EF				1,5	1,5	1,5	1,5			
Tensioac. de silicona	1,05	1,05	1,05	1,5	1,5	1,5	1,5	1,05	1,05	1,05
isocianato prepolímero php	0	3,89	3,89	0	0,5	1	2	0	1	2
Visc. polímero o prepol.mPa	700	30.000	30.000	700	800	1.440	2.000	700	1.450	2.010
Densidad Kg/m ³	24,8	25	18	22,7	22,6	22,5	23	23,6	23,9	26
CLD 40% (Kpa)	3,67	3,37	3,9	3,31	2,46	3,03	2,98	3	3,44	3,91
Reducción de CLD tras envejec.por humedad (%)	7,08	0	2,5	19,3	12,1	6,6	14,4	21	9,3	9,8
Tamaño de célula (ppi)	45	92	8	54	48	50	55	55	52	56

Tabla 3B Ejemplos (mezclas basadas en 200 g de polioli), todas las cantidades en php (como en el caso anterior)

	K	L	M	N	O	P	Q	R
Poliol OH = 56	100							50
Prepolímero		100	100	100	100	100	100	50
TDI 80/20	20,2	18,3	18,2	18,2	18,2	19,8	20	20
TDI 65/35	20,2	18,2	18,2	18,2	18,2	19,8	20	20
Agua	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Dabco 33iv								
Niax A1								
Octoato de estaño 33%								
Tegoamin ZE-1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Kosmos EF	1,5	0,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tensioactivo de silicona	1,5	1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Isocianato en prepolímero php	0	3,5	2	1	3,9	0,8	0,27	1
Viscos. polímero o prepolímero mPa	700	17.000	2.000	1.440	8.850	750	700	1.440
Densidad Kg/m ³	28,6	30,9	28,3	29,3	27,1	29,2	28	27,5
CLD 40% (Kpa)	2,76	4,4	2,68	2,37	4,65	3,34	3,1	2,8
Reducción de CLD tras envejecimiento por humedad (%)	24,5	12,6	9	0,8	11,6	11,1	11	10,4
Tamaño de célula (ppi)	52	49	51	48	53	50	49	47

Tabla 3C Ejemplos (mezclas basadas en 200 g de polioli), todas las cantidades en php (como en los casos anteriores)

5

	S	T
Poliol OH = 48 (EO/PO)	100	
Prepolímero		100
TDI 80/20	15,2	14,5
TDI 65/35	15,2	14,5
Agua	2,3	2,3
Tegoamin ZE-1	0,3	0,3
Kosmos EF	1,5	1,5
Silicona	1	1
Isocianato en prepolímero php		2
Viscos. polímero o prepolímero mPa	600	3.700

ES 2 378 448 T3

	S	T
Densidad Kg/m ³	34,8	37,6
CLD 40% (Kpa)	2,31	4,13
Reducción de CLD tras envejecimiento por humedad (%)	19,5	11,1
Tamaño de célula (ppi)	46	46

Los componentes Tegoamin ZE-1 y KOSMOS EF son catalizadores de amina y de estaño, respectivamente, que actúan de modo diferente que Dabco 33LV y Niax A1 pero tienen propiedades deseables de bajo empañamiento.

Explicación de la Tabla 3

5 Las columnas A y B son el Ejemplo 1 arriba descrito y la columna 3 es el Ejemplo 3. Es decir, las columnas B y C son espumas producidas de acuerdo con la invención (con un prepolímero de alta viscosidad) utilizando la producción a máquina y la columna A es una espuma usual de referencia producida a máquina con el mismo polioliol base utilizado para producir el prepolímero de la columna B, formulada para que tenga la misma densidad que la espuma de la columna B.

10 Se observa una mejora esencial en el envejecimiento por hidrólisis, con estructuras celulares finas y gruesas controladas (columnas B y C).

15 Las columnas D a G son espumas producidas con densidades similares y niveles de agua similares en la etapa de espumado. Para preparar el prepolímero se utilizan el mismo isocianato y el mismo catalizador (TDI y DBTL), pero con diferentes proporciones de isocianato para obtener diferentes viscosidades de prepolímero. El polioliol base es igual al utilizado en el Ejemplo 1 (PM = 3.000). Los catalizadores de espuma son diferentes a los del Ejemplo 1: son catalizadores de bajo empañamiento preferentes para la producción de espumas utilizadas en la industria del automóvil.

La espuma de acuerdo con la invención (columnas E-G) tiene mejores propiedades de envejecimiento que las de su columna de referencia D.

20 Las columnas H-J son similares a la columna A (y emplean el mismo polioliol y el mismo isocianato y catalizador para producir el prepolímero), pero tienen diferentes proporciones de isocianato utilizado para producir el prepolímero y consisten en mezclas de laboratorio, no en mezclas hechas a máquina. Las espumas de acuerdo con la invención (columnas I, J) tienen mejores propiedades de envejecimiento que las de la columna de referencia H.

25 Las columnas K-R son otros ejemplos (en los que se utiliza el mismo polioliol que en el Ejemplo 1) con diferentes proporciones de isocianato utilizado para producir el prepolímero, con un menor nivel de agua de espumado que en el Ejemplo 1, y que varían en los siguientes parámetros:

i) isocianato/catalizador utilizado para producir el prepolímero:

K-N, Q, R,: TDI + DBTL

O: TDI + octoato de estaño

P: MDI polimérico (por ejemplo, Voronate M220 de Dow Chemical) + DBTL

30 ii) K es el ejemplo de referencia con el polioliol base no convertido en prepolímero; L-Q tienen la misma cantidad del mismo polioliol base convertido en prepolímero; P tiene la mitad de la cantidad del mismo polioliol base convertido en prepolímero diluido en una cantidad igual del mismo polioliol base no convertido en prepolímero.

La espuma de acuerdo con la invención (columnas L-R) tiene mejores propiedades de envejecimiento que las de la columna de referencia K.

35 Las columnas S y T se diferencian del Ejemplo 1 particularmente con respecto al polioliol, que es un polioliol EO/PO (en lugar del polioliol exclusivamente PO del Ejemplo 1) y puede consistir en un poliéterpolioliol trifuncional con una mayoría de grupos OH secundarios, PM = 3.500, en particular LUPRANOL® 2084 (BASF). El isocianato/catalizador utilizado para producir el prepolímero es TDI/DBTL.

40 La espuma de acuerdo con la invención (columna T) muestra unas propiedades de envejecimiento mejoradas en comparación con la de referencia (columna S).

Se puede observar que con las formulaciones de la Tabla 3, como en el caso de las Tablas 1, 2 (que se repiten en las columnas A y B de la Tabla 3), la pérdida de dureza de las formulaciones de acuerdo con la invención es mucho mejor que en el caso de las formulaciones de referencia, en las que no se emplea el prepolímero de acuerdo con la invención.

5 Las diferentes proporciones de isocianato utilizadas para la producción del prepolímero dan como resultado diferentes viscosidades del prepolímero, que oscilan entre un nivel de viscosidad relativamente bajo de 700 mPa·s hasta un alto nivel de viscosidad (30.000 mPa·s). Sin embargo, en cada caso se demuestra una sorprendente mejora esencial de la pérdida de dureza en comparación con la formulación de referencia correspondiente, lo que demuestra que el factor importante es el uso del prepolímero isocianato/poliol con OH en extremo. Los resultados muestran que adicionalmente, en algunos casos, una viscosidad elevada también puede ser un factor contribuyente. Se pueden obtener espumas
10 útiles de alta calidad con una amplio rango de viscosidades del prepolímero.

Tal como se menciona más arriba, unos niveles mayores de isocianato, que producen mayores viscosidades de prepolímero, pueden tener como resultado una densidad ligeramente más alta de la espuma final.

15 La utilización de las espumas según la invención, en particular la plancha de mezcla de espuma producida a escala industrial, es extraordinariamente variada. Se extiende desde su uso en sistemas de aislamiento eléctrico, acústico y térmico, por ejemplo en la construcción e ingeniería civil y en la fabricación de vehículos de motor, pasando por la fabricación de elementos auxiliares de limpieza en forma de esponjas de limpieza o aparatos de limpieza equipados con éstas, la fabricación de esponjas cosméticas y espumas cómodas, por ejemplo para colchones y tapicería, hasta usos especiales como espumas de soporte para tintas en dispositivos de registro o impresoras, o como tampones de timbrar.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una espuma de poliuretano flexible a partir de una mezcla de prepolímero e ingredientes espumógenos, donde el prepolímero se produce sometiendo a reacción al menos un polioliol con al menos un isocianato multifuncional, siendo el prepolímero un prepolímero de polioliol no espumado con una viscosidad inferior a 20.000 mPa·s, medida con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 25°C, que tiene grupos OH disponibles, producido sometiendo a reacción una proporción de entre el 0,1% y el 30% en peso de la cantidad teórica del isocianato necesario para la reacción con todos los grupos hidroxilo disponibles del polioliol, comprendiendo los ingredientes espumógenos al menos un isocianato multifuncional y agua.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polioliol es, al menos predominantemente, un poliéterpolioliol derivado de óxido de propileno (PO).
3. Método para producir espuma de poliuretano flexible a partir de una mezcla de prepolímero e ingredientes espumógenos, donde el prepolímero se produce sometiendo a reacción al menos un polioliol con al menos un isocianato multifuncional, siendo el prepolímero un prepolímero de polioliol no espumado con una viscosidad de 7.000-50.000 mPa·s, medida con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 25°C, que tiene grupos OH disponibles, producido sometiendo a reacción una proporción entre el 30% y el 99% en peso de la cantidad teórica del isocianato necesario para la reacción con todos los grupos hidroxilo disponibles del polioliol, comprendiendo los ingredientes espumógenos al menos un isocianato multifuncional y agua.
4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el polioliol es, al menos predominantemente, un poliéterpolioliol derivado de óxido de propileno (PO).
5. Método según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, caracterizado porque el prepolímero es un prepolímero de polioliol no espumado que tiene una viscosidad de 15.000-35.000 mPa·s y que tiene grupos OH disponibles, producido sometiendo a reacción una proporción entre el 30% y el 50% en peso de la cantidad teórica del isocianato necesario para la reacción con todos los grupos hidroxilo disponibles del polioliol.