

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 253**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2013 PCT/EP2013/072117**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14064130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2013 E 13789504 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 2912081**

54 Título: **Procedimiento para producir espumas flexibles de poliuretano a base de polioles de poliéster**

30 Prioridad:

**26.10.2012 EP 12190080**

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

**08.08.2019**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**NEFZGER, HARTMUT;  
KLESCZEWSKI, BERT;  
MEYER-AHRENS, SVEN y  
KNAUP, HARALD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 722 253 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

Procedimiento para producir espumas flexibles de poliuretano a base de polioles de poliéster

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir espumas flexibles de poliuretano, utilizándose como material de partida un componente de poliol de poliéster que está constituido a partir de al menos dos ácidos dicarboxílicos.

Los polioles de poliéster se obtienen industrialmente mediante policondensación de los ácidos dicarboxílicos monoméricos, sus anhídridos y/o sus ésteres de dialquilo y componentes de alcohol de bajo peso molecular.

En el contexto del debate sobre la protección de las reservas de petróleo, una posible contribución por parte de la industria que produce plástico se ve en cambiar materiales de este tipo total o parcialmente a materias primas renovables. Técnicamente, en relación a esto, están al alcance elementos constituyentes a partir de los cuales se pueden producir polioles de poliéster, es decir, ácidos policarboxílicos alifáticos y polioles alifáticos, mientras que actualmente aún no existe ningún acceso industrial a los poliisocianatos aromáticos correspondientes.

Las espumas flexibles de poliuretano a base de poliol de poliéster se conocen en sí desde hace tiempo y se han descrito ampliamente. Para producir los polioles de poliéster, se revela en el estado de la técnica una serie completa de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos. A modo de ejemplo, cabe mencionar, por ejemplo, el documento DE 199 09 978 A1, según el cual pueden producirse polioles de poliéster adecuados mediante condensación de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono y polialcoholes. Preferentemente, se usan ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, incluyendo sus mezclas. Por parte de los polioles, se utilizan polialcoholes con 2 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de la serie etilenglicol hasta 1,6-hexanodiol, así como, sobre todo, dietilenglicol y pequeñas cantidades de glicerina y/o trimetilolpropano.

El documento EP 0 672 696 A1 revela una serie de ácidos dicarboxílicos, dioles y polioles, que son adecuados para preparar polioles de poliéster con la aplicación final en espumas flexibles de PUR.

El documento US 5.908.871 (col. 3, li. 16), el documento US 4.331.555 (col. 10, li. 6); el documento FR 1 288 300 A (poliésteres A y B), el documento DE 195 28 539 A1 (ejemplos 2-4) y el documento DE 199 49 091 A1 (ejemplos 1-2) revelan asimismo una serie completa de eductos para la síntesis de polioles de poliéster.

El documento US 2006/0046067 A1 revela la producción de polioles de poliéster que son obtenibles mediante la reacción de al menos dos ácidos dicarboxílicos y al menos un dialcohol y/o polialcohol alifático. Sin embargo, el documento US 2006/0046067 revela polioles de poliéster que contienen hasta más del 5 % en peso de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

El documento EP 0 017 060 A1 revela un procedimiento para producir elastómeros de poliuretano mediante la reacción de poliisocianatos orgánicos con polioles de poliéster. Sin embargo, estos polioles de poliéster presentan una concentración de grupos éster de más de 9,80 mol/kg.

El documento GB 1 475 541 A revela en el ejemplo 3 la producción de un poliol de poliéster que se realiza a partir de una mezcla de ácido dicarboxílico, que consta de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y etilenglicol. Se describe la producción de espumas de PUR. El índice de hidroxilo asciende a 54 mg KOH/g, el índice de acidez asciende a 0,4 mg KOH/g. La concentración de grupos éster que se produce aritméticamente asciende aproximadamente a 12,30 mol/kg.

Los documentos GB 1 475 541 A y EP 0 044 969 A1 revelan polioles de poliéster que se usan para producir espumas de poliuretano a base de polioles de poliéster o para producir elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente. Estos polioles de poliéster presentan una concentración de grupos éster de más de 9,80 mol/kg.

El "Polyurethane Handbook", 2.<sup>a</sup> edición, (G. Oertel, editorial Carl Hanser, 1993) no facilita información detallada con respecto a la selección de polioles de poliéster que pueden utilizarse para producir espumas flexibles de poliéster (véanse pág. 201 y pág. 67).

De los escritos de patente mencionados, puede deducirse que, en espumas flexibles de poliuretano a base de poliol de poliéster, la masa molar promedia del poliol de poliéster debería encontrarse en el intervalo de aproximadamente 2000 a 4000 Da y la funcionalidad hidroxilo debería encontrarse en el intervalo de 2 a 3. Por eso, todos los polioles de poliéster conocidos hasta ahora que entran en el intervalo de la masa molar mencionada y la funcionalidad hidroxilo deberían ser adecuados para producir espumas flexibles de poliuretano correspondientes. Sin embargo, en el contexto de esta invención, pudo demostrarse que no todos los polioles de poliéster posibles son adecuados para producir espumas flexibles de poliuretano.

Por eso, un poliol de poliéster constituido a partir de ácido succínico, dietilenglicol y 1,1,1-trimetilolpropano del índice de hidroxilo 60 mg KOH/g y una funcionalidad de 2,7 correspondientemente a una masa molar promedia de 2525 Da debería ser adecuado para la producción de espuma flexible de poliuretano. Sin embargo, esto no es de ninguna manera el caso. Más bien, el uso de un poliol de poliéster de este tipo, a diferencia de un poliol de poliéster con el mismo índice de hidroxilo y funcionalidad, pero a base de ácido adípico, da como resultado el colapso de la espuma

ascendente en el caso de una formulación de espuma por lo demás idéntica. Aparentemente, los componentes de polioliol de poliéster necesitan requisitos adicionales para ser adecuados como materias primas para producir espumas flexibles de poliuretano.

5 Por eso, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano que elimine esta deficiencia. En particular en cuanto a las razones ecológicas, también sería ventajoso, entre otras cosas, utilizar componentes de polioliol de poliéster que se basen en materias primas renovables.

10 Sorprendentemente, se descubrió que el objetivo anteriormente mencionado se resuelve por un procedimiento para producir espumas flexibles de poliuretano a base de polioliol de poliéster mediante la reacción del componente A (formulación de polioliol), que contiene

A1 100 partes en peso de al menos un polioliol de poliéster con un índice de hidroxilo de 40 mg KOH/g a 85 mg KOH/g, un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g y una concentración de grupos éster inferior a 9,80 mol/kg, preferentemente de 2,0 a 9,80 mol/kg y más preferentemente de 6,0 a 9,75 mol/kg, pudiendo obtenerse el polioliol de poliéster mediante reacción de

15 A1.1. al menos dos ácidos dicarboxílicos y  
A2.2 al menos un dialcohol y/o polialcohol alifático,

A2 de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 1,5 a 6 partes en peso (con respecto a las partes en peso del componente A1), de agua y/o agentes de expansión físicos,

20 A3 de 0,05 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (con respecto a las partes en peso del componente A1), de coadyuvantes y aditivos adicionales tales como

- a) catalizadores,
- b) aditivos adicionales tensioactivos,
- c) pigmentos o retardantes de llama,

25 A4 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0 a 5 partes en peso (con respecto a las partes en peso del componente A1), de átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos que presentan compuestos con un peso molecular de 62 - 399,

con componente B que contiene di- y/o poliisocianatos, realizándose la producción a un número índice de 50 a 250, preferentemente de 70 a 130, más preferentemente de 75 a 115, y estando referidas todas las indicaciones de partes en peso de los componentes A2 a A4 en la presente solicitud a 100 partes en peso del componente A1.

35 Otro objeto de la invención son las espumas flexibles de poliuretano a base de polioliol de poliéster producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente, estas espumas flexibles de poliuretano presentan una densidad aparente de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de  $\bullet$  10 kg/m<sup>3</sup> a  $\bullet$  150 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de  $\bullet$  20 kg/m<sup>3</sup> a  $\bullet$  70 kg/m<sup>3</sup> y una dureza de indentación de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de  $\bullet$  0,5 kPa a  $\bullet$  20 kPa (con el 40 % de deformación y 4.º ciclo).

La solicitud también describe un procedimiento para preparar polioliol de poliéster A1 con un índice de hidroxilo de 40 mg KOH/g a 85 mg KOH/g, un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g y una concentración de grupos éster inferior a 9,80 mol/kg, preferentemente de 2,0 a 9,80 mol/kg y más preferentemente de 6,0 a 9,75 mol/kg, pudiendo obtenerse el polioliol de poliéster mediante reacción de

40 A1.1. al menos dos ácidos dicarboxílicos y  
A2.2 al menos un dialcohol y/o polialcohol alifático.

Otro objeto de la invención es el uso de polioliol de poliéster A1 con un índice de hidroxilo de 40 mg KOH/g a 85 mg KOH/g, un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g y una concentración de grupos éster inferior a 9,80 mol/kg, preferentemente de 2,0 a 9,80 mol/kg, más preferentemente de 6,0 a 9,75 mol/kg, pudiendo obtenerse el polioliol de poliéster A1 mediante reacción de

45 A1.1. al menos dos ácidos dicarboxílicos y  
A2.2 al menos un dialcohol y/o polialcohol alifático,

para producir espumas flexibles de poliuretano.

#### Componente A1

50 Los polioliol de poliéster utilizados de acuerdo con la invención son obtenibles mediante policondensación de al menos dos ácidos dicarboxílicos (A1.1) y al menos un dialcohol y/o polialcohol alifático (A1.2), pudiendo llevarse a cabo la policondensación al menos parcialmente en presencia de un catalizador.

Preferentemente, el componente A1 contiene un poliéster que es un poliéster alifático hasta al menos el 95 % en peso y cuyo componente A1.2 está seleccionado hasta al menos el 90 % en peso del grupo que consta de etilenglicol, dietilenglicol y/o trimetilolpropano.

5 Los polioles de poliéster utilizados presentan un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g, preferentemente inferior a 4 mg KOH/g. Esto puede conseguirse al finalizarse la policondensación cuando el índice de acidez del producto de reacción obtenido asciende a menos de 5 mg KOH/g, preferentemente a menos de 4 mg KOH/g. Los polioles de poliéster utilizados presentan un índice de hidroxilo de 40 mg KOH/g a 85 mg KOH/g, preferentemente de 45 a 75 mg KOH/g y una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 2 a 3, más preferentemente de 2,2 a 2,8. La concentración de grupos éster de los polioles de poliéster utilizados asciende a menos de 9,80 mol/kg, preferentemente de 2,0 a 9,80 mol/kg y más preferentemente de 6,0 a 9,75 mol/.

10 El cálculo de la concentración de grupos éster (polaridad) se realiza directamente a partir de la formulación al determinarse en primer lugar el tamaño del lote en [g], es decir, al formarse la suma en [g] de todos los componentes ácidos y componentes de alcohol utilizados. Después, de esta suma se resta el agua de reacción que da por resultado aritméticamente en el caso de la conversión completa de todos los grupos carboxilo (número de grupos carboxilo x número de moles del ácido carboxílico utilizado [mol] x peso molar del agua (=18 g/mol)). Los grupos carboxilo del ácido utilizado convertidos en grupos éster se normalizan a un kilogramo de poliéster. De ello se deduce la siguiente fórmula (I):

$$\text{Conc. de grupos éster [mol/kg]} = \text{moles de los grupos COOH convertidos en grupos éster [mol]} / (\text{tamaño del lote [g]} - \text{cantidad de agua de reacción en el caso de la conversión completa [g]}) \times 1000 \quad (\text{I})$$

20 La funcionalidad del componente de poliéster se deduce asimismo de la formulación según la fórmula (II):

$$\text{Funcionalidad del componente de poliéster} = \text{número de los grupos terminales OH} / \text{número de las moléculas} \quad (\text{II})$$

25 El número de las moléculas se obtiene al restarse los moles de grupos éster formados de la suma los moles de todas las materias primas. En el caso de que solo se utilicen ácidos policarboxílicos, el número de moles de grupos éster formados se corresponde con el número de moles de agua de reacción que se produce. En el caso de anhídridos de ácido carboxílico, se produce correspondientemente menos agua; en el caso de la utilización de ésteres de alquilo de bajo peso molecular, se produce alcohol de bajo peso molecular en lugar del agua.

El número de los grupos terminales OH se obtiene al restarse los moles de grupos carboxilo convertidos en grupos éster de los moles de grupos OH utilizados.

30 El componente A1.1 comprende al menos dos ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12, preferentemente 2 a 10, átomos de carbono entre los grupos carboxilo. Ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico, diácido tridecanodioico y/o diácido tetradecanoico o sus anhídridos y/o sus ésteres de dialquilo de bajo peso molecular. Resultan preferentes ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y/o ácido sebácico, más preferentemente ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebácico. En el componente A1.1 puede estar contenido al menos un ácido dicarboxílico, que se prepara según un procedimiento fermentativo o presenta un origen biológico.

35 Adicionalmente a los ácidos dicarboxílicos alifáticos mencionados, puede usarse una cantidad de hasta el 10 % en peso, con respecto a A1.1, de ácido dicarboxílico aromático, tal como, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y/o sus ésteres de dialquilo.

40 El componente A1.2 comprende dialcoholes y/o polialcoholes alifáticos y/o alcoholes poliéter con una masa molecular de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 400$  g/mol. Entre estos se incluyen, por ejemplo, 1,4-dihidroxiclohexano, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metilpropanodiol-1,3, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, pentaeritritol y/o trimetilolpropano. En este sentido, resultan preferentes neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpropano y/o glicerina, más preferentemente etilenglicol, dietilenglicol y/o trimetilolpropano. En el componente A1.2 puede estar contenido al menos un alcohol, que se prepara según un procedimiento fermentativo o presenta un origen biológico.

45 Los alcoholes mencionados presentan puntos de ebullición en los cuales puede evitarse una descarga junto con agua de reacción y tampoco tienden a reacciones secundarias indeseadas a las temperaturas de reacción habituales.

La condensación de poliéster puede realizarse con o sin catalizadores adecuados, que son conocidos por el experto.

55 La reacción de condensación de éster puede llevarse a cabo a presión reducida y temperatura elevada con eliminación simultánea por destilación del agua, o del alcohol de bajo peso molecular, que se produce durante la

reacción de condensación. Del mismo modo, puede realizarse según el procedimiento azeotrópico en presencia de un disolvente orgánico tal como tolueno como agente arrastrador o según el procedimiento de gas portador, así, por expulsión del agua que se produce con un gas inerte tal como nitrógeno o dióxido de carbono.

- 5 La temperatura de reacción durante la policondensación asciende preferentemente de  $\geq 150$  °C a  $\leq 250$  °C. La temperatura también puede encontrarse en un intervalo de  $\geq 180$  °C a  $\leq 230$  °C.

#### Componente A2

Como componente A2 se utilizan agua y/o agentes de expansión físicos. Como agentes de expansión físicos se utilizan, por ejemplo, dióxido de carbono y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes de expansión.

#### Componente A3

- 10 Como componente A3 se usan coadyuvantes y aditivos adicionales tales como

- a) catalizadores (activadores),
- b) aditivos adicionales tensioactivos (agentes tensioactivos), tales como emulsionantes y estabilizadores de espuma, en particular aquellos con baja emisión tales como, por ejemplo, productos de la serie Tegostab® LF,
- 15 c) aditivos tales como retardadores de la reacción (por ejemplo, sustancias de reacción ácida tales como ácido clorhídrico o halogenuros de ácidos orgánicos), reguladores celulares (tales como, por ejemplo, parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos), pigmentos, colorantes, retardantes de llama, (tales como, por ejemplo, fosfato de tricresilo o polifosfato de amonio), estabilizadores frente a los efectos del envejecimiento y a las influencias meteorológicas, plastificantes, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático, cargas (tales como, por ejemplo, sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de humo o creta lavada) y agentes separadores.

- 20 Estos coadyuvantes y aditivos adicionales que van a usarse de manera concomitante, dado el caso, se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0 000 389, páginas 18-21. Otros ejemplos de coadyuvantes y aditivos adicionales que van a usarse de manera concomitante de acuerdo con la invención, dado el caso, así como detalles sobre el modo de uso y de acción de estos coadyuvantes y aditivos adicionales, están descritos en "Kunststoff-Handbuch", volumen VII, editado por G. Oertel, editorial Carl-Hanser, Múnich, 3.ª edición, 1993, por ejemplo, en las
- 25 páginas 104-127.

Como catalizadores se utilizan preferentemente aminas terciarias alifáticas (por ejemplo, trimetilamina, tetrametilbutanodiamina), aminas terciarias cicloalifáticas (por ejemplo, 1,4-diaza(2,2,2)biciclooctano), aminoéteres alifáticos (por ejemplo, éter de dimetilaminoetilo y N,N,N-trimetil-N-hidroxiethyl-bisaminoetiléter), aminoéteres cicloalifáticos (por ejemplo, N-etilmorfolina), amidinas alifáticas, amidinas cicloalifáticas, urea, derivados de la urea (tales como, por

30 ejemplo, aminoalquilureas, véase, por ejemplo, el documento EP-A 0 176 013, en particular (3-dimetilaminopropilamin)-urea) y catalizadores de estaño (tales como, por ejemplo, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño, octoato de estaño).

Como catalizadores se utilizan más preferentemente

- 35 α) urea, derivados de la urea y/o
- β) aminas y aminoéteres, que contienen respectivamente un grupo funcional que reacciona químicamente con el isocianato. Preferentemente, el grupo funcional es un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o secundario. Estos catalizadores especialmente preferentes tienen la ventaja de que estos presentan un comportamiento de migración y de emisión muy reducido.

- 40 Como ejemplos de catalizadores especialmente preferentes cabe mencionar: (3-dimetilaminopropilamin)-urea, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N,N-trimetil-N-hidroxiethyl-bisaminoetiléter y 3-dimetilaminopropilamina.

#### Componente A4

- 45 Dado el caso, como componente A4 se utilizan compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y un peso molecular de 32 a 399. Por ello deben entenderse compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes de alargamiento de cadena o agentes de reticulación. Por regla general, estos compuestos presentan de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4, átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Por ejemplo, como componente A4 pueden utilizarse etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol y/o glicerina. Otros ejemplos de compuestos de acuerdo con el componente A4 se describen en el
- 50 documento EP-A 0 007 502, páginas 16-17.

#### Componente B

Di- y/o poliisocianatos adecuados son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tales como los que se describen, por ejemplo, en "Justus Liebigs Annalen der Chemie", 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, aquellos de la fórmula (III)

$Q(NCO)_n$ , (III)

en la que

$n = 2 - 4$ , preferentemente 2-3,  
y

5 Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferentemente 6 a 10 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferentemente 6 a 13 átomos de C, o un resto hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferentemente 8 a 13 átomos de C.

10 Por ejemplo, se trata de aquellos poliisocianatos tal como se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 7-8. Preferentemente, se utilizan por regla general los poliisocianatos fácilmente accesibles industrialmente, por ejemplo, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, así como cualquier mezcla de estos isómeros ("TDI"); polisocianatos de polifenilpolimetileno, tales como los que se preparan mediante condensación de anilina-formaldehído y posterior fosgenación ("MDI bruto") y grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret que presentan poliisocianatos ("poliisocianatos modificados"), en particular aquellos poliisocianatos modificados que se deriva del diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno o del diisocianato de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetano.

15 Preferentemente, como poliisocianato se utiliza al menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'- y 2,4' y 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno ("MDI polinuclear"), más preferentemente se utilizan mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno.

20 Para producir las espumas flexibles de poliuretano, se hacen reaccionar los componentes de reacción según el procedimiento de una etapa conocido en sí, haciéndose uso a menudo de equipos mecánicos, por ejemplo, aquellos que se describen en el documento EP-A 355 000. Detalles de equipos de procesamiento que también se consideran de acuerdo con la invención se describen en "Kunststoff-Handbuch", volumen VII, editado por Vieweg y Höchtlén, editorial Carl-Hanser, Múnich 1993, por ejemplo, en las páginas 139 a 265.

25 Las espumas flexibles de poliuretano pueden producirse como espumas en molde o en como espumas en bloque. Por eso, el objeto de la invención es un procedimiento para producir las espumas flexibles de poliuretano, las espumas flexibles de poliuretano producidas según este procedimiento, las espumas en bloque flexibles de poliuretano o espumas en molde flexibles de poliuretano según este procedimiento, el uso de las espumas flexibles de poliuretano para producir piezas moldeadas, así como las propias piezas moldeadas. Las espumas flexibles de poliuretano obtenibles según la invención encuentran, por ejemplo, la siguiente aplicación: tapicería de muebles, insertos textiles, colchones, asientos de automóvil, reposacabezas, reposabrazos, esponjas y elementos de construcción.

30

El número índice (índice) indica la relación porcentual de la cantidad de isocianato utilizada realmente respecto a la cantidad estequiométrica de grupos isocianato (NCO), es decir, para la cantidad calculada para la reacción de los equivalentes OH.

35 Número índice = [(cantidad de isocianato utilizada) : (cantidad de isocianato calculada)] • 100 (IV)

Las espumas flexibles de poliuretano en el sentido de la presente invención son aquellas espumas flexibles de poliuretano cuya densidad aparente de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98 se encuentra en el intervalo de  $\geq 10 \text{ kg/m}^3$  a  $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente en el intervalo de  $\geq 20 \text{ kg/m}^3$  a  $\leq 70 \text{ kg/m}^3$ , y cuya dureza de indentación de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98 se encuentra en el intervalo de  $\geq 0,5 \text{ kPa}$  a  $\leq 20 \text{ kPa}$  (con el 40 % de deformación y en el 4.º ciclo).

40

### **Ejemplos**

La presente invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos. En este sentido, los materiales y abreviaturas usados tienen los siguientes significados y suministradores:

ácido adípico:	de la empresa BASF SE, Alemania
ácido succínico:	ácido succínico biológico de la empresa Reverdia (Joint Venture DSM und Roquette), Países Bajos
ácido sebácico:	ácido sebácico JHG, de la empresa Jinghua, China
ácido azelaico:	Emerox® 1101 de la empresa Emery Oleochemicals GmbH, Alemania
anhídrido del ácido glutárico:	empresa Acros Deutschland
monoetilenglicol:	de la empresa INEOS GmbH, Alemania
dietilenglicol:	de la empresa INEOS GmbH, Alemania
trimetilolpropano:	de la empresa Lanxess AG, Alemania
dihidrato de cloruro de estaño (II):	de la empresa Aldrich, Alemania

- B1: diisocianato de tolueno con un porcentaje de aproximadamente el 80 % en peso de diisocianato de 2,4-tolueno y aproximadamente el 20 % en peso de diisocianato de 2,6-tolueno de la empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania
- B2: diisocianato de tolueno con un porcentaje de aproximadamente el 65 % en peso de diisocianato de 2,4-tolueno y aproximadamente el 35 % en peso de diisocianato de 2,6-tolueno de la empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania.
- A3-1: Silbyk® 9100: polisiloxano modificado con poliéter, estabilizador de espuma, empresa BYK Chemie
- A3-2: Tegostab® B 2370: copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxilquileno; estabilizador de espuma, empresa Goldschmidt
- A3-3: Tegostab® B 8324: copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxilquileno; estabilizador de espuma, empresa Goldschmidt
- A3-4: catalizador: mezcla de 15 partes en peso de RCA® 117 (N,N'-dimetilpiperazina) de la empresa Rheinchemie GmbH, 15 partes en peso de Niox® A30 de la empresa Momentive Performance Materials Inc. y 70 partes en peso de un polioli de poliéster lineal con un índice de OH de 56 mg KOH/g y aproximadamente el 60 % en moles de un grupo terminal OH primario.

Los análisis se llevaron a cabo como sigue:

Viscosidad dinámica: reómetro MCR 51 de la empresa Anton Paar correspondientemente a la norma DIN 53019. El índice de hidroxilo (índice de OH) se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240.

El índice de acidez se determinó según la norma DIN 53402.

- 5 La densidad aparente se determinó según la norma DIN EN ISO 3386-1-98.

La dureza de indentación se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98 (con el 40 % de deformación en el 1.º y 4.º ciclo).

- 10 La deformación permanente DVR (por sus siglas en alemán) 50 % (Ct) se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1856-2001-03. La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1798.

Preparación de los polioles de poliéster A1 en el ejemplo A1-1 (V) - comparación:

15 En un matraz de cuatro cuellos de 10 litros, equipado con agitador mecánico, 50 cm de columna Vigreux, termómetro, entrada de nitrógeno, así como cabeza de columna, puente de destilación y bomba de diafragma de vacío, se dispusieron 5111,6 g de ácido adípico (35 moles, que se corresponde con el 55,2 % en peso), 3810 g (35,9 moles, que se corresponde con el 41,15 % en peso) de dietilenglicol y 337,7 g (2,52 moles, que se corresponde con el 3,65 % en peso) de 1,1,1-trimetilolpropano y se calentaron bajo inertización con nitrógeno en el transcurso de 60 min a 200 °C, eliminándose por destilación el agua de reacción. Tras 8 horas, se añadieron 160 mg de dicloruro de estaño dihidratado (que se corresponde con 20 ppm con respecto al producto final) y se continuó la reacción. Tras un tiempo de reacción de en conjunto 15 horas, la presión se redujo lentamente a 15 mbar en el transcurso de 5 horas. En el transcurso de la reacción adicional, se siguió el índice de acidez: tras un tiempo de reacción de en conjunto 35 horas, el índice de acidez ascendió a 1,25 mg KOH/g.

Análisis del polioli de poliéster A1-1 (V):

25 Índice de hidroxilo: 60,0 mg KOH/g, teor. 66 mg KOH/g  
Índice de acidez 1,25 mg KOH/g  
Viscosidad: 1280 mPas (75 °C)

30 El cálculo de la concentración de grupos éster se realiza directamente a partir de la formulación al determinarse en primer lugar el tamaño del lote (5111,6 g + 3810 g + 337,7 g = 9259,3 g), del cual se resta el agua de reacción que da por resultado aritméticamente en el caso de la conversión completa de todos los grupos carboxilo (2x35 moles x 18 g/mol = 1260 g) y se normalizan los grupos carboxilo del ácido adípico convertidos en grupos éster a un kilo de poliéster:

$$\text{Concentración de grupos éster} = 2 \times 35 \text{ mol} / (9259,3 \text{ g} - 1260 \text{ g}) \times 1000 = 8,8 \text{ mol de grupos éster/kg de poliéster A1-1 (V)}$$

**Tabla 1:** Formulaciones de polioles de poliéster A1 - estado de la técnica (A1-1(V) y ejemplos comparativos (A1-2(V) a A1-4(V))

		A1-1(V)	A1-2(V)	A1-3(V)	A1-4(V)
Ácido adípico	[% en peso]	55,46			
ácido succínico	[% en peso]		50,27	49,53	49,93

(continuación)

		A1-1(V)	A1-2(V)	A1-3(V)	A1-4(V)
Dietilenglicol	[% en peso]	41,23	46,31	45,85	47,96
Trimetilolpropano	[% en peso]	3,31	3,42	4,62	2,11
- Agua de reacción	[% en peso]	13,66	15,33	15,1	15,22
Cloruro de estaño(II)*2H <sub>2</sub> O	[ppm]	20	20	20	20
<b>Propiedades:</b>					
Índice de OH	[mg KOH/g]	60	60,6	82,4	66,0
Índice de acidez	[mg KOH/g]	1,25	0,6	0,96	0,18
Funcionalidad		2,73	2,7	2,73	2,35
Concentración de grupos éster	[mol/kg]	8,8	10,1	9,9	10,0
Viscosidad 75 °C	[mPas]	1280	2570	1360	1360

(V) significa comparación

- 5 Los poliésteres A1-1(V) a A1-4(V) se constituyen usando un único ácido dicarboxílico. Únicamente el ejemplo comparativo A1-1(V) presenta una concentración de grupos éster que se encuentra en el intervalo de acuerdo con las reivindicaciones. A1-2(V) a A1-4(V) presentan concentraciones de grupos éster de 9,9 mol/kg y superiores, es decir, se encuentran por encima del intervalo de acuerdo con la invención.

Producción de espumas en bloque flexibles de poliuretano utilizando los polioles de poliéster de la tabla 1

En el modo de procesamiento habitual para la producción de espumas flexibles de poliuretano según el procedimiento de una etapa, se hacen reaccionar entre sí las materias primas enumeradas en los ejemplos de la siguiente tabla 2.

- 10 **Tabla 2:** Formulaciones para producir las espumas en bloque flexibles de poliuretano usando los polioles de poliéster de la tabla 1

Ejemplo		1(V)	2(V)	2A(V)	3(V)	4(V)	4A(V)
A1-1(V)	[part.]	100					
A1-2(V)	[part.]		100	100			
A1-3(V)	[part.]				100		
A1-4(V)	[part.]					100	100
Agua (añadida)	[part.]	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
A3-1	[part.]		1,00		1,00	1,00	1,00
A3-2	[part.]			1,00			
A3-3	[part.]	1,00					
A3-4	[part.]	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Total	[part.]	105,70	105,7	105,7	105,7	105,7	105,7
B1	[part.]	19,20	19,20	19,20	20,62	19,69	19,69
B2	[part.]	19,20	19,20	19,20	20,62	19,69	19,69
Total	[part.]	38,41	38,40	38,40	41,24	39,38	39,38
Número índice		100	100	100	100	100	100
Tiempo de inicio	[s]	15	15	20		20	15
Tiempo de subida	[s]	83	15	15		40	35
Datos de ensayo							
Densidad aparente	[kg/m <sup>3</sup> ]	39					
Dureza de indentación 40 % 1,	[kPa]	11,67					
Dureza de indentación 40 % 4,	[kPa]	6,46					
DVR 50 %	[%]	3,0					
Resistencia a la tracción	[kPa]	143					
Alargamiento de rotura	[%]	179					

(continuación)

Ejemplo		1(V)	2(V)	2A(V)	3(V)	4(V)	4A(V)
(V) significa comparación; [part.] significa partes; dureza de indentación 40 %, 1 significa dureza de indentación 40 %, medido tras el 1.º ciclo; dureza de indentación 40 %, 4 significa dureza de indentación 40 %, medido tras el 4.º ciclo.							

De los polioles de poliéster A1-2(V) a A1-4(V) no pudo prepararse ninguna espuma en bloque flexible de poliuretano (2(V) a 4A(V), puesto que estas colapsaron durante la espumación. Únicamente pudo prepararse una espuma en bloque flexible de poliuretano con el poliol de poliéster A1-1(V), que se basa en un único ácido dicarboxílico y, por eso, se encuentra por fuera del intervalo de acuerdo con la invención.

5

**Tabla 3:** Formulaciones de poliéster A1, preparadas usando dos ácidos dicarboxílicos.

	A1-5	A1-6	A1-7	A1-8	A1-9	A1-10	A1-11	A1-12	A1-13	A1-14	A1-15(V)	A1-16(V)
Acido adipico												
[% en peso]												
Acido sebáico		24,01	10,37	17,12	24,0	11,17	33,28	24,0	33,28	21,57		
[% en peso]												
Acido succínico	41,68	30,83	41,42	36,17	30,84	40,95	28,04	30,84	28,04	30,04	37,39	25,02
[% en peso]												
Acido azelaico	10,00											
[% en peso]												
Anhidrido del ácido glutárico											15,33	27,99
[% en peso]												
Dietilenglicol	46,41	41,40	45,96	43,79	43,19	43,83	22,98	43,19	22,98	45,76	40,59	41,21
[% en peso]												
Trimetilolpropano	2,13	3,75	2,25	2,92	1,97	4,05	2,25	1,97	2,25	2,63	1,92	1,93
[% en peso]												
Monoetilenglicol							13,44		13,44		4,76	3,85
[% en peso]												
- Agua de reacción	14,69	13,67	14,47	14,07	13,67	14,47	14,47	13,67	14,47	14,47	15,58	15,25
[% en peso]												
Cloruro de estaño(II)*2H <sub>2</sub> O	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
[ppm]												
Índice de OH	66,7	65,6	71,5	67,5	62,0	70,8	61,7	61,2	69,6	73,0	58,8	58,9
[mg KOH/g]												
Índice de acidez	0,43	0,69	0,23	0,19	0,82	0,78	0,61	0,50	0,26	1,72	0,95	0,44
[mg KOH/g]												
Funcionalidad	2,35	2,73	2,35	2,5	2,4	2,73	2,35	2,35	2,35	2,4	2,35	2,35
[mol/kg]												
Concentración de grupos éster	9,57	8,8	9,4	9,1	8,8	9,45	9,4	8,8	9,4	9,4	10,25	10
[mPa*s]												
Viscosidad 75 °C	1130	1620	940	1110	980	1600	1170	1060	910	860	1290	1130
[mPa*s]												

(V) significa comparación;

La preparación de los poliols de poliéster A1-5 a A1-16 de acuerdo con la tabla 3 se realizó análogamente a las instrucciones de preparación respecto al poliol de poliéster A1-1(V).

**Tabla 4:** Formulaciones para producir las espumas en bloque flexibles de poliuretano usando los poliols de poliéster de la tabla 3

Ejemplo	5	6	7	8	9	10	10A	11	12	13	14	15(V)	16(V)
A1-5	[part.] 100												
A1	[part.] 100												
A1-7	[part.]		100										
A1-8	[part.]			100									
A1-9	[part.]				100								
A1-10	[part.]					100							
A1-11	[part.]						100						
A1-12	[part.]							100,09					
A1-13	[part.]									100			
A1-14	[part.]										100		
A1-15(V)	[part.]											100	
A1-16 (V)	[part.]												100
Agua (añadida)	[part.] 3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
A3-1	[part.] 1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
A3-3	[part.]				1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
A3-4	[part.]	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Total	[part.] 105,7	105,70	105,70	105,7	105,7	105,70	105,7	105,7	105,79	105,70	105,7	105,70	105,70
B1	[part.] 19,75	19,71	20,17	19,81	19,36	20,11		19,34	19,31	20,02	20,21	18,73	19,19
B2	[part.] 19,75	19,71	20,17	19,81	19,36	20,11	39,99	19,34	19,31	20,02	20,21	18,73	19,19
Total	[part.] 39,49	39,42	40,33	39,62	38,72	40,23	39,99	38,67	38,63	40,04	40,41	37,47	38,37
Número índice		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Datos de ensayo													
Densidad aparente		34,2	34,6	37	38	33,5	35	38	37	34,67	36		
Dureza de indentación 40 % 1,		11,06	9,57		11,43	10,85	14,78	12,61	7,79	9,44	9,22		
Dureza de indentación 40 % 4,		6,26	5,58	5,35	6,17	6,21	8,44	6,96	4,87	5,41	4,91		
DVR 50%		4,4	7,9		3,3	5,3	5,4	3,6		7,8			

(continuación)

Ejemplo	5	6	7	8	9	10	10A	11	12	13	14	15(V)	16(V)
Resistencia a la tracción [kPa]		135	157		166	129	167	154		185			
Alargamiento de rotura [%]		158	182		244	134	128	219		239			

Abreviaturas: (V) = ejemplo comparativo; [part.] = partes en peso; dureza de indentación 40%, medido tras el 1.º ciclo; dureza de indentación 40%, 4 significa dureza de indentación 40%, medido tras el 4.º ciclo;

**Tabla 5:** Formulaciones de polioles de poliéster A1, preparadas usando tres ácidos dicarboxílicos.

		A1-17	A1-18	A1-19	A1-20	A1-21(V)	A1-22(V)
Ácido sebácico	[% en peso]	8,50	4,03	6,21	9,13		
Ácido succínico	[% en peso]	12,74	44,27	41,08	36,81	21,89	17,03
Ácido adípico	[% en peso]	33,59	2,91	4,49	6,60	7,74	21,08
Anhídrido del ácido glutárico	[% en peso]					24,49	19,05
Dietilenglicol	[% en peso]	43,19	46,85	46,28	45,51	38,52	29,89
Trimetilolpropano	[% en peso]	1,97	1,94	1,94	1,95	1,93	1,92
Monoetilenglicol	[% en peso]					5,42	11,02
- Agua de reacción	[% en peso]	-13,67	-14,93	-14,73	-14,47	-15,25	-15,58
Cloruro de estaño(II)*2H <sub>2</sub> O	[ppm]	20	20	20	20	20	20
Índice de OH (exp.)	[mg KOH/g]	61,0	57,8	58,2	62,1	65,0	59,8
Índice de acidez (exp.)	[mg KOH/g]	0,58	0,72	1,0	0,88	0,34	0,47
Funcionalidad		2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35
Concentración de grupos éster	[mol/kg]	8,8	9,75	9,6	9,4	10	10,25
Viscosidad 75 °C	[mPa*s]	880	1550	1230	1140	840	1030

(V) significa comparación

**Tabla 6:** Formulaciones para producir las espumas en bloque flexibles de poliuretano usando los polioles de poliéster de la tabla 5

		Estado de la técnica	17	18	19	20	21(V)	22(V)
A1-1(V)	[part.]	100						
A1-17	[part.]		100					
A1-18	[part.]			100				
A1-19	[part.]				100			
A1-20	[part.]					100		
A1-21(V)	[part.]						100	
A1-22(V)	[part.]							100
Agua (añadida)	[part.]	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
A3-1	[part.]							
A3-3	[part.]	1	1	1	1	1	1,00	1,00
A3-4	[part.]	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Total	[part.]	105,7	105,7	105,7	105,7	105,7		
B1	[part.]	19,27	19,90	19,10	19,13	19,44	19,66	19,00
B2	[part.]	19,27	19,90	19,10	19,13	19,44	19,66	19,00
Total	[part.]	38,55	39,81	38,21	38,27	38,87	39,32	38,00
Número índice	100	100	100	100	100	100	100	
Tiempo de inicio	[s]	15	14	13	18	14	14	14
Tiempo de subida	[s]	80	77	75	92	83	65	73
Datos de ensayo								
Densidad aparente	[kg/m <sup>3</sup> ]	37,4	37	36,8	38,4	37,6		
Dureza de indentación 40 %, 1	[kPa]	12,13	10,37	10,66	11,85	10,77		
Dureza de indentación 40 %, 4	[kPa]	6,64	5,91	5,86	6,48	5,93		
DVR 50 %	[%]	2,3	3,1	3,2	3	5,7		
Resistencia a la tracción	[kPa]	103	112	134	108	129		
Alargamiento de rotura	[%]	147	169	214	170	181		

(continuación)

		<b>Estado de la técnica</b>	17	18	19	20	21(V)	22(V)
Abreviaturas: (V) = ejemplo comparativo; ; [part.] = partes en peso; Dureza de indentación 40 %, 1 significa dureza de indentación 40 %, medido tras el 1.º ciclo; Dureza de indentación 40 %, 4 significa dureza de indentación 40 %, medido tras el 4.º ciclo;								

5 Las espumas en bloque flexibles de poliuretano de los ejemplos 5 a 14 de acuerdo con la tabla 4 presentan una estructura celular fina en los poros. Los ensayos comparativos 15(V) y 16(V), que se prepararon usando polioles de poliéster con una concentración de grupos éster por fuera del intervalo de acuerdo con la invención, no suministraron ninguna espuma en bloque flexible de poliuretano, puesto que estas se colapsaron durante la producción.

10 Las espumas en bloque flexibles de poliuretano de los ejemplos 17 a 20 de acuerdo con la tabla 6 presentan una estructura celular fina en los poros. El ensayo comparativo 21(V) produjo una espuma en bloque flexible de poliuretano que presentaba una estructura celular no homogénea y el ensayo comparativo 22(V) produjo una espuma en bloque flexible de poliuretano que está agrietada. Los ejemplos comparativos 21(V) y 22(V) se prepararon usando polioles de poliéster con una concentración de grupos éster por fuera del intervalo de acuerdo con la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para producir espumas flexibles de poliuretano a base de polioliol de poliéster mediante la reacción del componente A que contiene
- 5 A1 100 partes en peso de al menos un polioliol de poliéster con un índice de hidroxilo de 40 mg KOH/g a 85 mg KOH/g, un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g y una concentración de grupos éster inferior a 9,80 mol/kg, pudiendo obtenerse el polioliol de poliéster mediante reacción de
- A1.1. al menos dos ácidos dicarboxílicos y  
A2.2 al menos un dialcohol y/o polialcohol alifático,
- 10 A2 de 0,5 a 25 partes en peso (con respecto a las partes en peso del componente A1) de agua y/o agentes de expansión físicos,  
A3 de 0,05 a 10 partes en peso (con respecto a las partes en peso del componente A1) de coadyuvantes y aditivos adicionales tales como
- 15 a) catalizadores,  
b) aditivos adicionales tensioactivos,  
c) pigmentos o retardantes de llama,
- A4 de 0 a 10 partes en peso (con respecto a las partes en peso del componente A1) de átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos que presentan compuestos con un peso molecular de 62 - 399,
- 20 con componente B que contiene di- y/o poliisocianatos, realizándose la producción a un número indicador de 50 a 250, y estando referidas todas las indicaciones de partes en peso de los componentes A2 a A4 en la presente solicitud a 100 partes en peso del componente A1.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente A1 contiene hasta al menos el 95 % en peso de un poliéster alifático.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como componente A1.1 contiene al menos dos compuestos del grupo que consta de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y/o ácido sebácico.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente A1.2 está seleccionado hasta al menos el 90 % en peso del grupo de etilenglicol, dietilenglicol y/o trimetilolpropano.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** al menos uno de los componentes A1.1 y/o A1.2 se prepara según un procedimiento fermentativo y/o presenta un origen biológico.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como componente A1.1 se usa ácido succínico producido de manera fermentativa y/o ácido sebácico de base biológica y/o ácido azelaico de base biológica.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, realizándose la producción a un número indicador de 75 a 115.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, usándose como componente B al menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno.
- 40 9. Espumas flexibles de poliuretano obtenibles según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso de polioliol de poliéster A1 con un índice de hidroxilo de 40 mg KOH/g a 85 mg KOH/g, un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g y una concentración de grupos éster inferior a 9,80 mol/kg, pudiendo obtenerse el polioliol de poliéster mediante reacción de
- 45 A1.1. al menos dos ácidos dicarboxílicos y  
A2.2 al menos un dialcohol y/o polialcohol alifático,
- y siendo el polioliol de poliéster hasta al menos el 95 % en peso un poliéster alifático, para producir espumas flexibles de poliuretano.
- 50 11. Uso de espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9 para producir tapicería de muebles, colchones, asientos de automóvil, reposacabezas, reposabrazos, esponjas, insertos textiles y elementos de construcción.