

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 975**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2017 PCT/EP2017/060324**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017 WO17194340**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2017 E 17719634 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3455270**

54 Título: **Espuma flexible no adhesiva de poliuretano**

30 Prioridad:

12.05.2016 EP 16169387

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

16.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUTTER, HEINZ-DIETER;
FAEHMEL, MANUELA;
SIMON, KIRSTEN y
PETRINI, CLAUDIO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 805 975 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 flexible no adhesiva de poliuretano

La presente invención se refiere a procedimientos para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, en el cual se mezclan (a) prepolímero de poliisocianato con (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, (c) dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento, (d) catalizador, (e) agente propelente, que contiene agua así como (f) dado el caso aditivos, hasta dar una mezcla de reacción, y reaccionan hasta dar espuma flexible de poliuretano, en el cual el prepolímero (a) de poliisocianato exhibe un contenido de NCO de 16 a 30 % en peso, referido al peso total del componente a), y es obtenible por reacción de (a1) difenilmetanodiisocianato, que contiene (a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato, (a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato y (a1c) homólogos polinucleares del difenilmetanodiisocianato, con (a2) polioles, que contienen (a2a) óxido de polialquileno rico en óxido de etileno, con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de por lo menos 55 (65, 70) % en peso y (a2b) óxido de polialquileno pobre en óxido de etileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de máximo 20 % en peso, y en el que la fracción de (a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato es de 5 a 15 % en peso y de (a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato es de 40 a 80 % en peso, referida al peso total de los poliisocianatos (a1), y los compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a los isocianatos contienen (b1) 60 a 80 % en peso de por lo menos un óxido de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de por lo menos 55 a 95 % en peso, (b2) 20 a 30 % en peso de por lo menos un óxido de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 80 mgKOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de 0 a 40 % en peso, y en el que la fracción de los compuestos (b1) y (b2), referida al peso total de los compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a los isocianatos, es de por lo menos 80 % en peso. Además, la presente invención se refiere a una espuma flexible no adhesiva de poliuretano, obtenible de acuerdo con uno de tales procedimientos.

Las espumas flexibles de poliuretano son conocidas y son usadas para la fabricación de colchones, tapicería para muebles, como sillas, sofás y sillones así como en el campo de los automóviles, por ejemplo en la fabricación de asientos para autos. Otra posibilidad importante de uso de espumas flexibles de poliuretano es la fabricación de almohadas. Esta ocurre usualmente de modo que se mezclan los materiales de partida para la fabricación de la espuma flexible de poliuretano y se colocan en un molde. Mediante ello se obtiene una espuma flexible, cuya superficie está cubierta por una piel que esencialmente no tiene celdas de poliuretano.

Es un problema en las espumas flexibles de poliuretano conocidas, en particular en espumas flexibles moldeadas de poliuretano, que frecuentemente su superficie es adhesiva. Este fenómeno tiene lugar en particular en las espumas de poliuretano particularmente flexibles, con durezas de indentación de acuerdo con DIN EN ISO 2439, procedimiento A, menores que 70N y un índice de isocianato menor que 100 y conduce a desventajas en la aceptación del consumidor e higiene del sitio de trabajo.

El documento DE 10105559 divulga espumas flexibles de poliuretano hidrofílicas de baja densidad, que consisten en por lo menos un polioliol de un polioliol por lo menos difuncional a base de óxido de propileno con un contenido de EO mayor que 40 % en peso, referido a la cantidad usada de óxido de alquileno y un contenido de grupos OH primarios mayor que 20 % y un número de OH de 20-120 mg de KOH/g y en por lo menos otro polioliol a base de óxido de propileno y dado el caso óxido de etileno con una funcionalidad de por lo menos 2 y un contenido de EO de máximo 40 % en peso con un número de OH mayor que 25 mg de KOH/g. Como isocianatos se usan preferiblemente TDI y / o mezclas de MDI con una fracción de isómeros de 2,4'-MDI mayor que 30 % en peso de. las espumas obtenibles de acuerdo con DE 10105559 son adhesivas.

Fue objetivo de la presente invención suministrar espumas flexibles no adhesivas de poliuretano, preferiblemente espumas moldeadas, en particular aquellas con dureza de indentación de acuerdo con DIN EN ISO 2439, procedimiento A, menor que 70N.

De manera sorprendente, pudo lograrse el objetivo de la presente invención, mediante procedimientos para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, en el cual se mezclan (a) prepolímeros de poliisocianato con (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, (c) dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento, (d) catalizador, (e) agente propelente, que contiene agua así como (f) dado el caso dado el caso, hasta dar una mezcla de reacción y reaccionan hasta dar la espuma flexible de poliuretano, en el que el prepolímero de poliisocianato (a) exhibe un contenido de NCO de 16 a 30 % en peso, referido al peso total del componente a), son obtenibles mediante reacción de (a1) difenilmetanodiisocianato, que

contiene (a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato, (a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato y (a1c) homólogos polinucleares de difenilmetanodiisocianato, con (a2) polioles, que contienen (a2a) óxido de polialquileno rico en óxido de etileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de por lo menos 55 % en peso y (a2b) óxido de polialquileno pobre en óxido de etileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de máximo 10 % en peso, y en el que la fracción de (a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato es de 5 a 15 % en peso y de (a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato es de 40 a 80 % en peso, referida al peso total de los poliisocianatos (a1), y los compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a los isocianatos contienen (b1) 60 a 80 % en peso de por lo menos un óxido de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de por lo menos 55 a 95 % en peso, (b2) 20 a 30 % en peso de por lo menos un óxido de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 80 mgKOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de 0 a 40 % en peso, y en el que la fracción de los compuestos (b1) y (b2), referida al peso total de los compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a los isocianatos, es de por lo menos 80 % en peso. además, la presente invención comprende una espuma flexible no adhesiva de poliuretano, obtenible de acuerdo con uno de tales procedimientos.

Al respecto, como espuma flexible de poliuretano de acuerdo con la invención es una espuma de poliuretano con una densidad menor que 100 g/l, preferiblemente de 20 a 70 g/l, de modo particular preferiblemente de 30 a 60 g/l y en particular 40 a 55 g/l. Además, las espumas de poliuretano libres de adhesión de acuerdo con la presente invención exhiben preferiblemente una dureza de indentación de acuerdo con DIN EN ISO 2439, procedimiento A, menor que 100 N, de modo particular preferiblemente menor que 80 N, más preferiblemente menor que 70 N y en particular menor que 60 N. Preferiblemente, la deformación permanente, medida a 70°C, 50% de compresión superior a 22 horas de acuerdo con DIN EN ISO 1856, es menor que 20 %, de modo particular preferiblemente menor que 15 %, más preferiblemente menor que 10 % y en particular menor que 5 %.

Preferiblemente, la deformación permanente de una espuma flexible de poliuretano de acuerdo con la invención después de 22 horas de compresión a 70 °C en 90% siguiendo a DIN EN ISO 1856, es menor que 20 %, de modo particular preferiblemente menor que 10 % y en particular menor que 5 %.

En una forma preferida de realización, la espuma flexible de poliuretano de acuerdo con la invención es una espuma flexible de poliuretano viscoelástica. Las espumas flexibles de poliuretano viscoelásticas se distinguen por un valor máximo absoluto del módulo de pérdida tan delta en el intervalo de temperatura de -10 a 40°C, preferiblemente 0 a 35°C, de modo particular preferiblemente 10 a 35 y en particular 15 a 30 °C. Al respecto, el valor máximo absoluto del módulo de pérdida tan delta corresponde a la temperatura vítrea de acuerdo con ASTM D 4065-99. Además, las espumas viscoelásticas de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una resiliencia de recuperación de acuerdo con DIN EN ISO 8307 de menos de 20 %, así como un elevado comportamiento de amortiguación, que se expresa por un valor para tan delta a 20 °C de por lo menos 0,2, preferiblemente por lo menos 0,4 y de modo particular preferiblemente por lo menos 0,5. Al respecto, el tan delta es determinado mediante análisis mecánico-dinámico (DMA) a una frecuencia de 1 Hz y un intervalo de temperatura de - 80 a + 200°C para una deformación de 0,3 % siguiendo a DIN EN ISO 6721-1, DIN EN ISO 6721-2, DIN EN ISO 6721-7. El programa de temperatura es ejecutado en etapas de 5°C.

Como prepolímeros (a) de poliisocianato se usan al respecto aquellos prepolímeros, que exhiben un contenido de NCO de 16 a 30 % en peso, referido al peso total del componente a), y que son obtenibles mediante reacción de (a1) difenilmetanodiisocianato, que contiene (a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato, (a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato y (a1c) homólogos polinucleares de difenilmetanodiisocianato, con (a2) polioles.

Al respecto, la fracción de (a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato es de 5 a 15 % en peso y la de (a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato es de 40 a 80 % en peso, referida en cada caso al peso total de los poliisocianatos (a1). En una forma preferida de realización, la fracción de homólogos polinucleares de difenilmetanodiisocianato (a1c) es de 3 a 30 % en peso, preferiblemente 5 a 25 % en peso. Preferiblemente, para la preparación de los prepolímeros de poliisocianato se usan, aparte de los isocianatos (a1a), (a1b) y (a1c), menos de 20 % en peso, y de modo particular preferiblemente menos de 10 % en peso, más preferiblemente menos de 1 % en peso, y en particular no se usan otros isocianatos para la fabricación del prepolímero (a). Otros isocianatos comprenden todos los isocianatos comunes en la química de los poliuretanos, con excepción de los isocianatos (a1a), (a1b) y (a1c), como isocianatos alifáticos, otros isocianatos aromáticos o isocianatos modificados, como isocianatos, que surgen por incorporación de los grupos partiendo de grupos isocianato, en aquellos poliisocianatos. Son ejemplos de tales grupos los grupos alofanato, carbodiimida, uretonimina, isocianurato, urea y biuret.

Los isocianatos (a1) reaccionan con polioles (a2) hasta dar el prepolímero de isocianato. Al respecto, los polioles (a2) contienen óxido (a2a) de polialquileno rico en óxido de etileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referido al peso total de unidades de óxido de alquileno, de por lo menos 55 % en peso, preferiblemente por lo menos 65 % en peso y de modo particular preferiblemente por lo menos 75 % en peso, y óxido (a2b) de polialquileno pobre en óxido de etileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referido al peso total de unidades de óxido de alquileno, de máximo 20, preferiblemente máximo 10, de modo particular preferiblemente máximo 5 y en particular 0 % en peso. La fracción máxima de unidades de óxido de etileno en el poliol (a2a), referida al peso total de unidades de óxido de alquileno en el poliol (a2a) es preferiblemente menor que 90 % en peso, de modo particular preferiblemente menor que 85 % en peso y en particular menor que 80 % en peso. En una forma de realización preferida de modo particular, la fracción de unidades de óxido de etileno en el poliol (a2a), referida al peso total de unidades de óxido de alquileno en el poliol (a2a) es de 65 a 90 % en peso.

El poliol (a2b) contiene preferiblemente 2 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 5 a 15 % en peso de unidades de óxido de etileno, referido al peso total de unidades de óxido de alquileno en el poliol (a2b).

Al respecto, preferiblemente la fracción de óxido (a2a) de polialquileno rica en óxido de etileno es de 4 a 8 % en peso y la fracción de óxido (a2b) de polialquileno pobre en óxido de etileno es de 10 a 16 % en peso, referida en cada caso al peso total del prepolímero a) de isocianato.

En otra forma preferida de realización, el óxido (a2a) de polialquileno exhibe una fracción de grupos OH primarios de 60 a 100 %, de modo particular preferiblemente 70 a 90% y en particular 70 a 80 %, referida al número total de grupos OH del óxido (a2a) de polialquileno, y el óxido (a2b) de polialquileno exhibe una fracción de grupos OH primarios de 30 a 0 %, de modo particular preferiblemente 20 a 0 % y en particular 10 a 0 %, referida al número total de los grupos OH de óxido (a2b) de polialquileno.

Preferiblemente, los polioles (a2) contienen, aparte de los polioles (a2a) y (a2b) descritos, menos de 20 % en peso, y preferiblemente menos de 10 % en peso de otros polioles, referido al peso total de los polioles (a2). En particular, los polioles no contienen, aparte de los polioles (a2a) y (a2a) otros polioles. Los otros polioles comprenden todos los polioles usados comúnmente en la química de los poliuretanos. Estos comprenden los compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos descritos bajo (b) así como los agentes de alargamiento de cadena y agentes de entrecruzamiento descritos bajo (c). Preferiblemente para la preparación de los prepolímeros (a) de isocianato no se usan agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento.

Los polioles (a2) son en general conocidos y obtenibles comercialmente. Su preparación es detallada en la descripción de los polioles b). Como moléculas iniciadoras pueden usarse todos los iniciadores conocidos y descritos bajo (b), con la correspondiente funcionalidad. Preferiblemente se usan como iniciadores, iniciadores di- y trifuncionales, como etilenglicol, agua, glicerina o trimetilolpropano.

Para la preparación del prepolímero (A) de isocianato se mezclan los materiales de carga difenilmetanodiisocianato (a1) y poliol (a2). Esto ocurre en una relación en la que el contenido de NCO del prepolímero es de 16 a 30 % en peso, preferiblemente 20 a 28 % en peso. Preferiblemente, se calienta la mezcla a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente aproximadamente 80 °C.

Como compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a isocianato entran en consideración preferiblemente polieteralcoholes con una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6, de modo particular preferiblemente de 2 a 4 y un promedio de peso molecular equivalente en el intervalo de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente 1000 a 5000 g/mol y de modo particular preferiblemente 3000 a 4000 g/mol. En particular, como compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a isocianato se usan exclusivamente polieteralcoholes.

Los polieteralcoholes pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos conocidos, mayormente mediante acumulación catalítica de óxidos de alquileno, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, sobre sustancias iniciadoras con H funcional, o mediante condensación de tetrahidrofurano. En la acumulación de óxidos de alquileno se habla también de polioles de óxido de polialquileno. Como sustancias iniciadoras con H funcional se usan en particular alcoholes y/o aminas polifuncionales. Preferiblemente se usan agua, alcoholes polivalentes, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, o butanodiolos, alcoholes trivalentes, por ejemplo glicerina o trimetilolpropano, así como alcoholes de valencia superior, como pentaeritritol, alcoholes de azúcar, por ejemplo sacarosa, glucosa o sorbitol. Las aminas usadas preferiblemente son aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, propilendiamina, así como aminoalcoholes, como etanolamina o dietanolamina. Como óxidos de alquileno se usan preferiblemente óxido de etileno y/o óxido de propileno, en los que los polieteralcoholes, que son usados para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, se acumulan frecuentemente en el extremo de cadena de un bloque de óxido de etileno. Como catalizadores para la acumulación de los óxidos de alquileno se

usan en particular compuestos básicos, en los que en ese caso tiene la mayor importancia técnica el hidróxido de potasio. Cuando el contenido de componentes insaturados en los polieteralcoholes debiera ser bajo, como catalizadores pueden usarse también compuestos de cianuro di- o multimetálicos, los denominados catalizadores de DMC. Para la fabricación de espumas flexibles altamente elásticas de poliuretano se usan en particular óxidos de polialquilenopoliol di- y/o trifuncionales.

Además, como compuestos con por lo menos dos átomos activos de hidrógeno, pueden usarse poliesterpolioles, que pueden ser preparados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 8 a 12 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos. Preferiblemente se usa ácido adípico. Los ácidos dicarboxílicos pueden al respecto ser usados tanto individualmente, como también en mezcla mutua. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos.

Son ejemplos de alcoholes di- y polivalentes, en particular dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferiblemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de por lo menos dos de los dioles mencionados, en particular mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además pueden usarse poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaproico y ácidos hidroxibenzoicos. Preferiblemente se usa dipropilenglicol.

El número de hidroxilo de los poliesteralcoholes está preferiblemente en el intervalo entre 40 y 100 mg de KOH/g.

Como polioles son adecuados además polioles modificados con polímeros, preferiblemente poliesteroles o polieteroles modificados con polímeros, de modo particular preferiblemente polieter- o poliesteroles injertados, en particular polieteroles injertados. Un poliol modificado con polímero se trata de un denominado poliol de polímero, que exhibe usualmente un contenido de polímeros, preferiblemente termoplásticos, de 5 a 60 % en peso, preferiblemente 10 a 55 % en peso, de modo particular preferiblemente 30 a 55 % en peso y en particular 40 a 50 % en peso.

Los polioles de polímero son descritos por ejemplo en los documentos EP-A-250 351, DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 y DE 1 152 537 y son preparados usualmente mediante polimerización por radicales de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida, en un poliol, preferiblemente poliesterol o polieterol, que sirve como base injertada. En general, las cadenas laterales surgen por transferencia de los radicales de cadenas de polímero que están en crecimiento, sobre polioles. El poliol de polímero contiene, aparte de copolimerizado injertado, predominantemente los homopolímeros de las olefinas, dispersos en poliol inalterado.

En una forma preferida de realización, como monómeros se usan acrilonitrilo, estireno, en particular exclusivamente estireno. Dado el caso los monómeros forman polímeros en presencia de otros monómeros, de un macromonómero, de un moderador y usando un iniciador por radicales, usualmente compuestos azo o de peróxido, en un poliesterol o polieterol como fase continua.

Si el compuesto b) de alto peso molecular contiene poliol de polímero, éste está presente preferiblemente junto con otros polioles, por ejemplo polieteroles, poliesteroles o mezclas de polieteroles y poliesteroles. Preferiblemente no se usan ningún poliol de polímero.

Los compuestos poliméricos con grupos reactivos frente al isocianato contienen de 60 a 80 % en peso, preferiblemente 65 a 75 % en peso, referido al peso total del componente (b), de por lo menos un óxido (b1) de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, preferiblemente 25 a 55 mg de KOH/g y de modo particular preferiblemente 30 a 50 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de 55 a 95 % en peso, preferiblemente 60 a 90 % en peso y en particular 70 a 80 % en peso, y 20 a 30 % en peso de por lo menos un óxido (b2) de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 80 mg de KOH/g, preferiblemente 30 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de 0 a 40 % en peso, preferiblemente 2 a 40 % en peso, de modo particular preferiblemente 3 a 30 % en peso y en particular 5 a 20 % en peso. Al respecto, la fracción de los compuestos b1) y b2), referida al peso total de los compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a los isocianatos, es de por lo menos 80 % en peso, preferiblemente 85 a 100 % en peso y en particular 100 % en peso.

Al respecto, el óxido (b1) de polialquileno exhibe preferiblemente una fracción de grupos OH primarios de 60 a 100 %, de modo particular preferiblemente 70 a 90% y en particular 70 a 80 %, referida al número total de los grupos OH del óxido b1) de polialquileno, y el óxido b2) de polialquileno exhibe una fracción de grupos OH primarios de 30 a 0%, preferiblemente 20 a 0 % y en particular 0 %, referida al número total de los grupos OH del óxido b2) de polialquileno.

Como agentes (c) de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento se usan sustancias con un peso molecular menor que 500 g/mol, preferiblemente de 60 a 400 g/mol, en los que el agente de alargamiento de cadena exhibe 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y los agentes de entrecruzamiento exhiben 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos. éstos pueden ser usados individualmente o en forma de mezclas. Preferiblemente se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares menores que 400, de modo particular preferiblemente de 60 a 300 y en particular 60 a 150. entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialquileno de bajo peso molecular que tienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras. De modo particular preferiblemente se usan como agentes (d) de alargamiento de cadena, monoetilenglicol, 1,4-butanodiol y/o glicerina.

En tanto encuentren aplicación agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o mezclas de ellos, estos son usados convenientemente en cantidades de 1 a 60 % en peso de, preferiblemente 1,5 a 50 % en peso de y en particular 2 a 40 % en peso de, referidas al peso de los componentes (b) y (d).

Como catalizadores (d) para la fabricación de las espumas altamente elásticas de poliuretano se usan preferiblemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de compuestos que tienen grupos hidroxilo del componente (b), y dado el caso (d) con los prepolímeros (a) de poliisocianato. Se mencionan por ejemplo amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Así mismo entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño-(II) de ácidos orgánicos carboxílicos, por ejemplo acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y las sales de dialquil estaño-(IV) de los ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dibutil-estañodiacetato, dibutil estañodilaurato, dibutil estaño-maleato y dioctil estaño-diacetato, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos. Los compuestos orgánicos metálicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) es un éster, se usan preferiblemente de manera exclusiva catalizadores de amina.

Preferiblemente se usa 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso de catalizador o combinación de catalizador, referido al peso del componente (b).

Además, en la fabricación de espumas de poliuretano se agregan agentes (e) propelentes, que tienen agua. Como agentes (e) propelentes pueden usarse, aparte de agua, otros agentes propelentes con efecto químico y/o compuestos con acción física. Entre los agentes propelentes químicos se entienden los compuestos que por reacción con isocianato forman compuestos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Entre los agentes propelentes físicos se entienden compuestos que se disuelven o están emulsificados en los materiales de partida para la fabricación de poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, fluorohidrocarburos, como Solkane® 365 mfc, o gases, como dióxido de carbono. En una forma preferida de realización, como agente propelente se usa una mezcla de estos agentes propelentes, que tienen agua, de modo particular preferiblemente exclusivamente agua.

En una forma preferida de realización, el contenido de agentes (e) propelentes físicos están en el intervalo entre 1 y 20 % en peso, en particular 5 y 20 % en peso, la cantidad de agua está preferiblemente en el intervalo entre 0,5 y 10 % en peso, en particular 1 y 5 % en peso.

Como agentes auxiliares y/o aditivos (f) se usan por ejemplo sustancias con actividad de superficie, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, agentes de separación exterior e interior, materiales de relleno, pigmentos, agentes protectores contra la hidrólisis así como sustancias con acción fungicida y bactericida.

Por ejemplo en el Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane, editado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser, Munich. 3ª edición 1993, capítulo 5, Polyurethanweichschaumstoffe, se encuentran otros datos sobre las materias primas usadas.

5 Para la fabricación técnica de espumas de poliuretano es común, combinar los compuestos b) con por lo menos dos átomos activos de hidrógeno y uno o varios de los materiales c) a f) de entrada, antes de la reacción con el prepolímero (a) de isocianato, para dar un denominado componente de polioli.

10 Para la fabricación de las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención se hacen reaccionar el prepolímero de poliisocianato con los compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, en presencia de los mencionados agentes propelentes, catalizadores y sustancias auxiliares y/o aditivos. Al respecto, se eligen las relaciones de mezcla de modo que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes (b) y dado el caso (c) y (f) sea de 0,5 a 1,25:1, preferiblemente 0,55 a 1,05:1, más preferiblemente 0,60 a 0,95:1 y de modo particular preferiblemente 0,65 a 0,85:1. Al respecto, una relación de 1:1 corresponde a un índice de isocianato de 100.

15 La fabricación de las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención ocurre preferiblemente de acuerdo con el procedimiento de un disparo, por ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o de baja presión. Las espumas pueden ser fabricadas mediante aplicación continua de la mezcla de reacción sobre líneas de transporte, para la generación de bloques de espuma o preferiblemente en herramientas de moldeo abiertas o cerradas, por ejemplo metálicas.

20 De modo particular es ventajoso, proceder de acuerdo con el denominado procedimiento de dos componentes, en el cual como se citó anteriormente, se prepara un componente de polioli y se fabrica la espuma con poliisocianato a). Preferiblemente se mezclan los componentes a una temperatura en el intervalo entre 15 a 120 °C, preferiblemente 20 a 80 °C y se llevan a la herramienta de molde o a la línea de transporte. La temperatura en la herramienta de molde está usualmente en el intervalo entre 15 y 120 °C, preferiblemente entre 30 y 80 °C.

25 Al respecto, se eligen cantidades de agente propelente y tamaño de la herramienta de molde preferiblemente de modo que la espuma flexible de poliuretano de acuerdo con la invención exhibe una densidad de 20 a 70 g/L (de modo particular preferiblemente 30 a 60 g/L y en particular 40 a 55 g/L. Las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con la invención son preferiblemente ajustadas de modo que estas exhiben una dureza de indentación 40 % de compresión, medida de acuerdo con DIN EN ISO 2439, procedimiento A, menor que 100 N, de modo particular preferiblemente menor que 80 N y en particular menor que 70 N. Esto puede ocurrir por ejemplo mediante el grado de entrecruzamiento, el cual está influido por la funcionalidad de los componentes (a) y (b) o el contenido de agentes de entrecruzamiento. además, una fracción elevada de agentes de alargamiento de cadena conduce a espumas más duras. las medidas para el ajuste de la dureza son conocidas por los expertos y son descritas por ejemplo en el Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane, editado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser, Munich. 3ª edición 1993, capítulo 5, Polyurethanweichschaumstoffe

35 Otro objetivo de la presente invención es una espuma flexible de poliuretano, obtenible según un procedimiento de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Otro problema de las espumas de poliuretano es la ocurrencia de aminas aromáticas en su superficie. De modo sorprendente, las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención muestran, aparte de una menor adherencia, un menor contenido extraíble de aminas aromáticas. Este contenido extraíble de aminas aromáticas es determinado mediante un cuerpo de muestra de la superficie con 3 cm x 3 cm y 0,5 cm de espesor en 50 ml de ácido acético, como se describe en los ejemplos, y es inferior a 3 ppm, preferiblemente inferior a 2 ppm y en particular inferior a 1 ppm.

A continuación, debería aclararse el objetivo de la invención, mediante ejemplos.

Para la ejecución de los ejemplos se usaron los siguientes materiales de entrada:

45 Polioli 1:
Polioxipropileno polioxietileno iniciado con glicerina con una fracción de polioxietileno, referida al contenido de óxido de alquileo, de 73 % en peso, un número de hidroxilo de 42 y una fracción de grupos hidroxilo primarios mayor que 75%.

50 Polioli 2:
Polioxipropileno polioxietileno iniciado con glicerina con una fracción de polioxietileno, referida al contenido de óxido de alquileo, de 10 % en peso, un número de hidroxilo de 48 y una fracción de grupos hidroxilo primarios de 5%.

Polioli 3:

ES 2 805 975 T3

Polioxiopropileno polioxi etileno iniciado con glicerina con una fracción de polioxi etileno, referida al contenido de óxido de alquileo, de 14 % en peso, un número de hidroxilo de 48 y una fracción de grupos hidroxilo primarios mayor que 80%.

Poliol 4:

- 5 Polioxiopropileno iniciado con glicerina con una fracción de polioxiopropileno, referida al contenido de óxido de alquileo, de 100 % en peso, un número de hidroxilo de 42 polioxiopropileno polioxi etileno iniciado con glicerina con una fracción de polioxi etileno, y una fracción de grupos hidroxilo primarios de 0%.

Iso 1 (prepolímero):

- 10 54,5 partes en peso de 4,4'-MDI, 21,4 partes en peso de 2,4' MDI y 24,1 partes en peso de homólogo polinuclear de MDI reaccionaron con 6,5 partes en peso de polioliol 1 y 12,5 partes en peso de polioliol 4 hasta dar prepolímero de isocianato. El contenido de NCO fue de 25,6%

Iso 2

Mezcla que contiene 54,5 partes en peso de 4,4'-MDI, 21,4 partes en peso de 2,4' MDI y 24,1 partes en peso de homólogo polinuclear de MDI. El contenido de NCO fue de 32,8%

- 15 Iso 3

Mezcla que contiene 48 partes en peso de 4,4'-MDI, 40 partes en peso de 2,4' MDI y 12 partes en peso de homólogo polinuclear de MDI. El contenido de NCO fue de 33,2%

Iso 4 (prepolímero):

- 20 46 partes en peso de 4,4'-MDI, 10 partes en peso de 2,4' MDI y 25 partes en peso de homólogo polinuclear de MDI reaccionaron con 2,0 partes en peso de polioliol 1 y 10,0 partes en peso de polioliol 4 hasta el prepolímero de isocianato. El contenido de NCO fue de 28,3%

Catalizador I:

Catalizador de amina Dabco® 33LV de la compañía Air Products

Catalizador II:

- 25 Catalizador de amina Jeffcat ZF 10 de la compañía Huntsman

Estabilizante:

Dabco® DC198 de la compañía Air Products

- 30 Se obtuvieron las espumas de poliuretano, mediante mezcla de 77,15 partes en peso de polioliol 1, 16,0 partes en peso de polioliol 2, 2,0 partes en peso de polioliol 3, 1,5 partes en peso de estabilizante, 0,2 partes en peso de catalizador I, 0,15 partes en peso de catalizador II y 3,0 partes en peso de agua hasta dar un componente de polioliol y se mezcló éste con el isocianato indicado en la Tabla 1 hasta dar una mezcla de reacción, y se curó la mezcla de reacción en un molde (40 cm x 40 cm x 10 cm) hasta espuma flexible de poliuretano. En la Tabla 1 se indican las propiedades mecánicas de la espuma obtenida:

Tabla 1

Parámetros mecánicos		V 1 (Iso 2, Índice 70)		Ejemplo 1 (Iso 1, Índice 75)		Ejemplo 2 (Iso 1, Índice 70)	V 2 (Iso 2, Índice 70)	V 3 (Iso 3, Índice 70)
Dureza de indentación 25%	[N]	-	32	-	48	41		
Dureza de indentación 40%	[N]	-	44	-	65	56		
Dureza de indentación 65%	[N]	-	79	-	114	101		

ES 2 805 975 T3

Dureza de compresión 25%	[kPa]	0.7	0.7	1.0	1.1	0.9		
--------------------------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	--	--

(continuación)

Parámetros mecánicos		V 1 (Iso 2, Índice 70)		Ejemplo 1 (Iso 1, Índice 75)		Ejemplo 2 (Iso 1, Índice 70)	V 2 (Iso 2, Índice 70)	V 3 (Iso 3, Índice 70)
Dureza de compresión 40%	[kPa]	0.9	0.8	1.2	1.3	1.1		
Dureza de compresión 65%	[kPa]	1.7	1.6	2.3	2.5	2.2		
Histéresis 70%	[%]	13.9	14.3	12.5	12.1	13.0		
Densidad del núcleo	[g/L]	49.1	49.8	49.6	51.8	47.2		
Deformación permanente 50%	[%]	1.3	1.4	1.3	2.1	2.0		
Deformación permanente 75%	[%]	1.4	2.2	1.9	2.6	2.7		
Deformación permanente 90%	[%]	1.8	2.3	2.4	3.3	3.5		
Tensión de ruptura	[kPa]	54	53	34	45	42		
Elongación de ruptura	[%]	185	186	124	123	139		
Resistencia al desgarre	[N/mm]	0.31	0.29	0.20	0.21	0.25		
Conjunto de compresión húmeda (22h/50°C/95 % de humedad rel./30% de compresión)	[%]	0.9	1.1	0.9	0.9	0.4		
Adhesividad		Fuerte	Fuerte	No	No	No	Fuerte	
								Colapso
Medición de MDA por superficie de 4,4'-MDA				<1ppm			<1ppm	Colapso
2,4'-MDA				<1ppm			11ppm	

ES 2 805 975 T3

Medición de MDA*del interior de la espuma, 4,4'-MDA				<1ppm			<1ppm	
2,4'-MDA				<1ppm			<1ppm	

*Estudio de 2,4' y 4,4' MDA en las muestras, por extracción con ácido acético, con ayuda de HPLC (6 x 2 muestras de 3 x 3 x 0,5 cm para determinación doble, superficie = en cada caso cubos de 3 x 3 x 3 cm) en el interior de la espuma

Condiciones cromatográficas para la HPLC:
 Software: Empower3 Versión 7.00.00.00
 Aparato: PM.-Nr.: E-LC-10, E-LC-13
 Columna: 235 (Nucleosil 100-5-C18 AB)

(continuación)

Parámetros mecánicos	V 1 (Iso 2, Índice 70)	Ejemplo 1 (Iso 1, Índice 75)	Ejemplo 2 (Iso 1, Índice 70)	V 2 (Iso 2, Índice 70)	V 3 (Iso 3, Índice 70)
Fase móvil A: ACN : agua (10:90) con 1,3 g carbamato de amonio/L Fase móvil B: ACN : agua (90:10) con 0,2 g carbamato de amonio/L 1 min. 90% de fase móvil A 10% de fase móvil B, a 30min. del intercambio a 100% de fase móvil B, a 35min del intercambio a 90% fase móvil A 10% fase móvil B Longitud de onda: 240 nm Tiempo de análisis: 40 min Flujo: 0,8 mL/min Volumen de inyección: 50µL					

Al respecto, se determinaron los siguientes valores:

- 5 Dureza de indentación de acuerdo con DIN EN ISO 2369 para las compresiones indicadas en cada caso, dureza de compresión e histéresis de acuerdo con DIN EN ISO 3386, deformación permanente de acuerdo con DIN EN ISO 1856. El contenido de 2,4'-MDA y 4,4'-MDA fue determinado sobre cuerpos de muestra de la superficie y del interior de la espuma, mediante extracción con ácido acético y subsiguiente determinación cromatográfica por medio de HPLC. Para la determinación en la superficie se cortó una capa de 0,5 cm de espesor de la superficie de la espuma y de ella a continuación se cortaron cuerpos de muestra de 3 x 3 cm. Para la determinación del interior de la espuma se cortaron en el centro de la espuma, cuerpos de muestra en forma de cubo de 3cm x 3cm x 3 cm.
- 10 Los cuerpos de muestra fueron machacados en un matraz Erlenmeyer 4 veces, en cada caso en 10 ml de ácido acético por 20 veces. Se combinó el ácido acético y se llenó hasta 50 ml. A continuación se determinó el contenido de MDA como se describió anteriormente, por cromatografía (HPLC). En la Tabla 1 se indica el contenido así determinado para 4,4' MDA y 2,4'-MDA. La determinación cromatográfica ocurrió al respecto como sigue:
- 15 Software: Empower3 versión 7.00.00.00
 Aparato: PM.-Nr.: E-LC-10, E-LC-13
 Columna: 235 (Nucleosil 100-5-C18 AB)
 Fase móvil A: ACN : agua (10:90) con 1,3 g de carbamato de amonio/L
 Fase móvil B: ACN : agua (90:10) con 0,2 g de carbamato de amonio/L
- 20 1 min. 90% de fase móvil A 10% de fase móvil B, a 30min. el intercambio 100% de fase móvil B, a 35min el intercambio a 90% Fase móvil A 10% Fase móvil B
 Longitud de onda: 240 nm
 Tiempo de análisis: 40 min

ES 2 805 975 T3

Flujo: 0,8 mL/min

Volumen de inyección: 50 μ L

5 La adhesividad fue medida en un cojín moldeado de poliuretano de acuerdo con los ejemplos, con las dimensiones 40 x 40 x 10 cm (L x A x H). Al respecto, se comprimió un plato de aluminio con un diámetro de 200 mm hasta la ocurrencia de una fuerza de 4N sobre la muestra, y a continuación, con una velocidad de 15 mm/min se retiró nuevamente de la espuma. Para adhesividad más fuerte, se adhirió la espuma también 5 segundos después del retiro, aun con una fuerza de por lo menos 10 N sobre el plato de aluminio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, en el cual se mezclan
 - a) prepolímero de poliisocianato con
 - b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos,
 - 5 c) dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento,
 - d) catalizador,
 - e) agente propelente, que contiene agua así como
 - f) dado el caso aditivos
 hasta dar una mezcla de reacción y reaccionan hasta espuma flexible de poliuretano,
- 10 en el que los prepolímeros (a) de poliisocianato exhiben un contenido de NCO de 16 a 30 % en peso, referido al peso total del componente a), son obtenibles por reacción de
 - a1) difenilmetanodiisocianato, que contiene a1a) 2,4' difenilmetanodiisocianato,
 - a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato y a1c) homólogos polinucleares de difenilmetanodiisocianato, con
 - a2) polioles, que contienen
 - 15 a2a) óxido de polialquileno rico en óxido de etileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referido al peso total de unidades de óxido de alquileno, de por lo menos 55 % en peso y
 - a2b) óxido de polialquileno pobre en óxido de etileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referido al peso total de unidades de óxido de alquileno, de máximo 20 % en peso y
 - 20 en el que la fracción de a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato es de 5 a 15 % en peso y de a1b) 4,4'-difenilmetanodiisocianato es de 40 a 80 % en peso, referida al peso total de los poliisocianatos a1),
 - y los compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a los isocianatos contienen
 - 25 b1) 60 a 80 % en peso de por lo menos un óxido de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 60 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen de 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referido al peso total de unidades de óxido de alquileno, de 55 a 95 % en peso,
 - b2) 20 a 30 % en peso de por lo menos un óxido de polialquileno con un número de hidroxilo de 20 a 80 mg de KOH/g, partiendo de una o varias moléculas iniciadoras que tienen 2 a 4 funcionalidades y una fracción de unidades de óxido de etileno, referida al peso total de unidades de óxido de alquileno, de 0 a 40 % en peso y
 - 30 en el que la fracción de los compuestos b1) y b2), referida al peso total de los compuestos poliméricos con grupos (b) reactivos frente a los isocianatos, es de por lo menos 80 % en peso.
- 35 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el a1) difenilmetanodiisocianato contiene de 5 a 15 % en peso de a1a) 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 40 a 70 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y de 10 a 30 % en peso de homólogos a1c) polinucleares de difenilmetanodiisocianato, referido en cada caso al peso total del componente a1).
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la fracción de óxido (a2a) de polialquileno rico en óxido de etileno es de 4 a 8 % en peso y la fracción de óxido (a2b) de polialquileno pobre en óxido de etileno es de 10 a 16 % en peso, referida en cada caso al peso total del prepolímero a) de isocianato.
- 40 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el óxido (a2a) de polialquileno exhibe una fracción de grupos OH primarios de 70 a 100 %, referida al número total de los grupos OH del óxido (a2b) de polialquileno y el óxido (a2) de polialquileno exhibe una fracción de grupos OH primarios de 30 a 0 %, referida al número total de los grupos OH del óxido a2) de polialquileno.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el óxido b1) de polialquileno exhibe una fracción de grupos OH primarios de 70 a 100 %, referida al número total de los grupos OH

ES 2 805 975 T3

del óxido b1) de polialquileo y el óxido b2) de polialquileo exhibe una fracción de grupos OH primarios de 30 a 0 %, referida al número total de los grupos OH del óxido b2) de polialquileo.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción de la mezcla de reacción hasta la espuma flexible de poliuretano ocurre para un índice de isocianato de 55 a 105.

5 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la espuma flexible de poliuretano es fabricada en un molde cerrado.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la espuma flexible de poliuretano exhibe una densidad de 20 a 70 g/L.

10 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la espuma flexible de poliuretano exhibe una dureza de indentación a 40 %, medida de acuerdo con DIN EN ISO 2439, procedimiento A, de menos de 70 N.

10. Espuma flexible de poliuretano, obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

15 11. Espuma flexible de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque el contenido extraíble de aminas aromáticas en un cuerpo de muestra de la superficie, con 3 cm x 3 cm y espesor de 0,5 cm en 50 ml de ácido acético es menor que 1 ppm.