

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 250**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
C08L 83/12 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2016 PCT/US2016/026397**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16164552**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2016 E 16716796 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3280753**

54 Título: **Composición y procedimiento para hacer espumas de poliuretano laminadas a la llama**

30 Prioridad:

10.04.2015 CN 201510171297

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

25.06.2020

73 Titular/es:

MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US

72 Inventor/es:

LUO, YILONG;
TAN, SENGKOK;
HE, MINGLIANG;
HEISLER, LADISLAU;
DAI, BRIGHT y
AUSTIN, PAUL EDWIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 769 250 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

Composición y procedimiento para hacer espumas de poliuretano laminadas a la llama

Referencia cruzada a Solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica prioridad para la Solicitud de Patente China número 201510171297,2 titulada "Composición y procedimiento para hacer espumas de poliuretano laminadas a la llama" presentada el 10 de abril de 2015, así como su beneficio.

Campo

10 La presente invención proporciona composiciones de espuma de poliuretano de laminación a la llama, procedimientos para hacer dichas espumas y materiales laminares que comprenden dichas espumas. En particular, la presente invención proporciona una composición que comprende un tensioactivo que puede proporcionar un procedimiento mejorado de laminación a la llama de poliuretanos y propiedades mejoradas en la espuma de poliuretano.

Antecedentes

15 Las espumas en bloque flexibles de laminación a la llama se laminan comúnmente con muchos tipos diferentes de géneros textiles para diversas aplicaciones, especialmente aplicaciones de automoción como las que se usan para los materiales para recubrir los asientos de automóvil, materiales para recubrir los techos de automóvil, etc. Esto se lleva a cabo mediante un procedimiento de unión o fusión en superficie, como la laminación a la llama. Debido a esta idoneidad particular, típicamente se usan espumas de poliéster poliuretano para laminación convencional a la llama. Los grupos éster en el componente polioliol proporcionan un buen comportamiento de fusión en caliente y que las espumas tiendan a presentar una unión excepcionalmente fuerte a los géneros textiles. Los materiales laminados de espuma de poliéster poliuretano/géneros textiles presentan una resistencia de la unión de 18 N a 22 N (según DIN 53 20 537). Además, las espumas de poliéster poliuretano presentan elongaciones a la rotura de aproximadamente el 300 % y resistencias a la tracción de aproximadamente 200 kPa y, de acuerdo con esto, permiten velocidades de laminación altas. Más aún, a ciertas densidades aparentes dichas espumas de poliéster son autoextinguibles según la prueba de retardo de llama FMVSS 302 (SE). Por lo tanto, se usan principalmente espumas de poliéster como 25 películas de espuma plástica para el procedimiento de laminación. Las espumas de laminación a la llama de poliéster poliuretano, sin embargo, presentan gran empañamiento y emisiones fugaces puesto que los poliéster-poliolios contienen grandes concentraciones de componentes de bajo peso molecular. El gran empañamiento y las grandes emisiones fugaces de estas espumas no pueden satisfacer los nuevos estándares de emisiones que se están imponiendo en la industria del automóvil. También, las espumas de laminación de poliéster poliuretano tienen una alta proporción de estructuras celulares cerradas, lo que estrecha la ventana de procesamiento de la espuma. 30

Por otro lado, la espuma de laminación a la llama de poliéster poliuretano es una tecnología alternativa con mayores libertades de procesamiento y mayor porosidad de la espuma (transpirabilidad). Sin embargo, se sabe que la espuma de poliéster poliuretano presenta una resistencia de unión y un rendimiento de retardo de llama escasos comparado con los de las espumas de laminación a la llama de poliéster poliuretano. Se han estudiado y se han propuesto varias 35 investigaciones e invenciones para incrementar la resistencia de unión por laminación de la espuma de poliéster poliuretano y el rendimiento de retardo a la llama.

En la Publicación de la Solicitud de Patente de EE. UU. 2002/0098338 se describe la adición de un polioliol aromático bifuncional que comprende uno o más ésteres que contienen hidroxilo con un peso molecular promedio numérico de 150 g/mol a 999 g/mol para espuma de poliéster poliuretano en cantidades del 1 % al 20 %, en peso, para mejorar la 40 resistencia de unión de la espuma.

En la Solicitud de Patente de EE. UU. número 8,535,476 se describe el uso de un polioliol derivado de aceite natural para hacer espuma mediante laminación a la llama de poliéster poliuretano con una densidad de 25,5 kg/m³ y caudal de aire de 5,8 m³/h (3,4 pies cúbicos por minuto) para mejorar la fuerza de despegado de 9 N a 12,5 N. Sin embargo, las resistencias al despegado resultantes de las partes laminadas son menores que las de las espumas de poliéster laminadas. Se requiere típicamente una resistencia al despegado de aproximadamente 16 N, sin embargo, para una buena adhesión. 45

En la Patente Europea EP 025549 (que corresponde a la Patente de EE. UU. número 4,306,037) se describe la adición de éster hidroxipivalato de neopentilglicol durante la producción de la espuma. En estas Patentes se describe que esto da como resultado una buena aptitud para ser laminado y una buena aptitud para soldadura por alta frecuencia y que se obtienen valores altos de deformación permanente por compresión incluso con densidades aparentes que sean relativamente altas para espumas de éter. 50

En las Patentes de EE. UU. números 5,891,928 y 5,900,087 se describe la adición de dioles alifáticos o dioles poliméricos para formulaciones de espuma de poliéster para mejorar la aptitud para ser laminada a la llama. El uso de dioles alifáticos o dioles poliméricos tiene la desventaja de que se consume isocianato, que es caro y se suma al coste de la espuma resultante. 55

5 En la Patente Europea EP 035687 (que corresponde a la Patente de EE. UU. número 4,371,630) se describe el uso de disoluciones de productos de reacción de diisocianatos con dioles diprimarios en poliéteres de alto peso molecular con grupos hidroxilo principalmente secundarios para la producción de espumas laminables a la llama. Las espumas obtenidas a partir de estas composiciones, sin embargo, no son inmunes al envejecimiento. Así, por ejemplo, se encuentra una recuperación más deficiente después de tensión continua. Estas desventajas son incluso más acusadas a densidades aparentes inferiores y cuando se añaden retardantes de llama para conseguir propiedades de autoextinción.

Sumario

10 La presente invención proporciona espumas de poliuretano que pueden unirse por calor a un sustrato como, por ejemplo, mediante laminación a la llama. En particular, la presente invención proporciona espumas de poliéter poliuretano que pueden unirse por calor. Las espumas de poliuretano se producen a partir de una composición que comprende un tensioactivo a base de silicona que comprende grupos que contienen poliéter taponado con acetoxi colgantes. Los solicitantes han encontrado que pueden producirse espumas de poliéter poliuretano que pueden unirse por calor, como mediante laminación a la llama, a un sustrato con propiedades mejoradas como, por ejemplo, resistencia de la unión inicial, resistencia de la unión final o retardo de llama mediante el uso de un tensioactivo como se proporciona en la presente memoria en una composición formadora de espuma.

15 En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un bloque de espuma de poliuretano mediante laminación a la llama que comprende hacer reaccionar una composición que comprende:

20 (a) un poliéter polioliol que contiene una funcionalidad de 2 a 6 y un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 1000 a aproximadamente 10 000 g/mol;

(b) un poliisocianato;

(c) al menos un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano;

(d) un aditivo para laminación a la llama;

(e) un aditivo para retardo de llama;

25 (f) al menos un agente soplador que comprende agua y

(g) un tensioactivo de silicona que comprende polímero que contiene silicona de la fórmula:



30 en donde M es $(CH_3)_3SiO_{1/2}-$; D es $-O_{1/2}Si(CH_3)_2O_{1/2}-$; D' es $-O_{1/2}Si(CH_3)R'O_{1/2}-$; x tiene un valor de 40 a 150, y tiene un valor de 5 a 40; $x/y \leq 7$; R' es un poliéter taponado con acetoxi y el tensioactivo comprende al menos dos unidades D' con poliéteres taponados con acetoxi diferentes entre sí, teniendo los grupos poliéter taponado con acetoxi un cero por ciento en moles de ramificaciones con un porcentaje mayor o igual que el 75 % en peso de contenido de óxido de etileno; teniendo el tensioactivo un peso molecular promedio objetivo de aproximadamente 18 000 Dalton a aproximadamente 35 000 Dalton.

35 En una realización, el tensioactivo tiene un peso molecular promedio objetivo de aproximadamente 20 000 Dalton a aproximadamente 30 000 Dalton.

En una realización, el tensioactivo tiene un peso molecular promedio objetivo de aproximadamente 22 000 Dalton a aproximadamente 28 000 Dalton.

El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde x/y tiene un valor de aproximadamente 4 a aproximadamente 7.

40 El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde el tensioactivo comprende tres unidades D', teniendo cada unidad D' poliéteres taponados con acetoxi diferentes teniendo un cero por ciento en moles de las ramificaciones un contenido de óxido de etileno mayor o igual que el 75 % en peso.

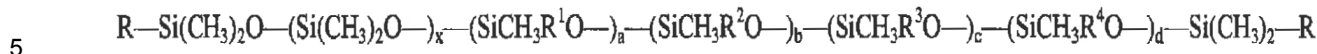
En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un bloque de espuma de poliuretano con laminación a la llama que comprende hacer reaccionar una composición que comprende:

45 (a) un poliéter polioliol que contiene una funcionalidad de 2 a 6 y un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 10 000 g/mol;

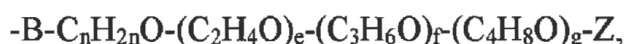
(b) un poliisocianato;

(c) al menos un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano;

- (d) un aditivo para laminación a la llama;
- (e) un aditivo para retardo de llama;
- (f) al menos un agente soplador que comprende agua y
- (g) un tensioactivo de silicona que comprende polímero que contiene silicona de la fórmula:



donde R¹, R² y R³ son poliéteres de poli(óxido de alquileo) de la fórmula:



10 R¹ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 3000 g/mol a aproximadamente 6000 g/mol y el contenido de óxido de etileno es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

R² tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 800 g/mol a aproximadamente 2900 g/mol y el contenido de óxido de etileno es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

15 R³ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 130 g/mol a aproximadamente 800 g/mol y el contenido de óxido de etileno es del 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

R⁴ es un grupo alquilo, alcarilo o arilo sustituido o no de C₁ a C₁₂;

B deriva de un resto capaz de experimentar hidrosilación;

20 Z se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, restos alquilo o aralquilo C₁-C₈, -C(O)Z¹, -C(O)OZ¹ y -C(O)NHZ¹, donde Z¹ representa restos alquilo o arilo C₁-C₈ monofuncionales;

cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en R¹, R², R³ y R⁴;

x tiene un valor de 40 a 150;

25 y tiene un valor de 5 a 40 y equivale a a + b + c + d, donde b o c, pero no ambos, pueden ser 0, d/(a + b + c) es un valor de 0 a 1 y a + b > 0; x/y ≤ 7; n ≥ 4 y e, f y g se definen por el peso molecular requerido por el poliéter.

El procedimiento según cualquier realización precedente, donde x/y ≤ 6.

El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde x/y tiene un valor de aproximadamente 3 a aproximadamente 7.

30 El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde x/y tiene un valor de aproximadamente 4 a aproximadamente 7.

El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad c.

El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad d.

35 El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad c y una unidad d.

El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde el tensioactivo comprende una unidad a y una unidad c.

40 El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde la unidad a tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 3500 Dalton a aproximadamente 5000 Dalton; incluso de aproximadamente 4000 Dalton a aproximadamente 4500 Dalton.

El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde la unidad a tiene un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 55 por ciento, de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 50

por ciento; incluso de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 50 por ciento.

5 El procedimiento según cualquier realización precedente, la unidad b tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 1000 Dalton a aproximadamente 2500 Dalton; de aproximadamente 1100 Dalton a aproximadamente 2300 Dalton; de aproximadamente 1200 Dalton a aproximadamente 2000 Dalton; de aproximadamente 1300 Dalton a aproximadamente 1800 Dalton; incluso de 1400 Dalton a aproximadamente 1600 Dalton.

10 El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde la unidad b tiene un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 55 %, de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 50 %, incluso de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 50 % y la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 400 Dalton a aproximadamente 600 Dalton y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 40 % al 50 %.

El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 250 Dalton a aproximadamente 750 Dalton; de aproximadamente 300 Dalton a aproximadamente 700 Dalton; incluso de aproximadamente 400 Dalton a aproximadamente 600 Dalton.

15 El procedimiento según cualquier realización precedente, en donde la unidad c tiene un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 40 %; de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 30 %; de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 20 % e incluso aproximadamente del 40 % al 50 %.

20 El procedimiento según cualquier realización precedente, donde hay en el tensioactivo una concentración de aproximadamente 0,1 ppcp a aproximadamente 5 ppcp, más en particular en una cantidad de aproximadamente 0,1 ppcp a aproximadamente 3 ppcp e incluso más en particular en una cantidad de aproximadamente 0,6 ppcp a aproximadamente 2 ppcp, donde ppcp significa partes por cien partes de polioli.

También se proporciona un procedimiento para producir un material laminar que comprende unir por calor un sustrato a una espuma de poliuretano, en donde la espuma de poliuretano se produce por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

25 También se proporciona un material laminar o material compuesto que comprende dichas espumas.

En una realización, el sustrato se elige de madera, papel, metal, un material de cuero, un género, un plástico, una espuma o una combinación de dos o más de los mismos.

En una realización, el sustrato se elige de un material de poli(cloruro de vinilo).

30 En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un material laminar o una estructura de material compuesto, comprendiendo el procedimiento unir por calor un sustrato a una espuma de poliuretano, en donde la espuma de poliuretano se produce haciendo reaccionar una composición que comprende:

(a) un poliéter polioli que contiene una funcionalidad de 2 a 6 y un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 10 000 g/mol;

(b) un poliisocianato;

35 (c) al menos un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano;

(d) un aditivo para laminación a la llama;

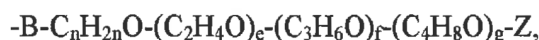
(e) un aditivo para retardo de llama;

(f) al menos un agente soplador que comprende agua y

(g) un tensioactivo de silicona que comprende polímero que contiene silicona de la fórmula:

40
$$\text{R}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_x-(\text{SiCH}_3\text{R}^1\text{O})_a-(\text{SiCH}_3\text{R}^2\text{O})_b-(\text{SiCH}_3\text{R}^3\text{O})_c-(\text{SiCH}_3\text{R}^4\text{O})_d-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{R}$$

donde R¹, R² y R³ son poliéteres de poli(óxido de alquileo) de la fórmula



45 R¹ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 3000 g/mol a aproximadamente 6000 g/mol y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

R² tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 800 g/mol a aproximadamente 2900 g/mol y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso

del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

R³ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 130 g/mol a aproximadamente 800 g/mol y un contenido de óxido de etileno del 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

5 R⁴ es un grupo alquilo, alcarilo o arilo sustituido o no de C₁ a C₁₂;

B deriva de un resto capaz de experimentar hidrosilación;

Z se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, restos alquilo o aralquilo C₁-C₈, -C(O)Z¹, -C(O)OZ¹ y -C(O)NHZ¹, donde Z¹ representa restos alquilo o arilo C₁-C₈ monofuncionales;

cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en R¹, R², R³ y R⁴;

10 x tiene un valor de 40 a 150;

y tiene un valor de 5 a 40 y equivale a a + b + c + d, donde b o c, pero no ambos, pueden ser 0, d/(a + b + c) es un valor de 0 a 1 y a + b > 0; x/y ≤ 7; n ≥ 4 y e, f y g se definen por el peso molecular requerido por el poliéter.

En una realización, x/y es de aproximadamente 4 a aproximadamente 7.

En una realización, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad c.

15 En una realización, en donde la unidad a tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 4000 Dalton a aproximadamente 4500 Dalton y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 50 %; la unidad b tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 1400 Dalton a aproximadamente 1600 Dalton y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 50 % y la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 400 Dalton a aproximadamente 600 Dalton y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 40 % al 50 %.

20

En una realización, el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad d.

En una realización, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad c y una unidad d.

En una realización, en donde el tensioactivo comprende una unidad a y una unidad c.

25 En una realización, en donde la unidad a tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 4000 Dalton a aproximadamente 4500 Dalton y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 50 % y la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de aproximadamente 400 Dalton a aproximadamente 600 Dalton y un contenido de óxido de etileno de aproximadamente el 40 % al 50 %.

30

En una realización, en donde el sustrato se elige de madera, papel, metal, un material de cuero, un género, un plástico, una espuma o una combinación de dos o más de los mismos.

30 En una realización, en donde el sustrato se elige de un material de poli(cloruro de vinilo).

Descripción detallada

La presente invención proporciona una composición de espuma de poliéter poliuretano que se puede unir por calor a un sustrato como, por ejemplo, por laminación a la llama. La presente invención también proporciona procedimientos para formar dichas espumas, materiales laminares formados uniendo por calor la espuma de poliéter poliuretano a un sustrato y artículos que comprenden dichos materiales laminares. Las composiciones de espuma de poliéter poliuretano comprenden un tensioactivo a base de silicona que comprende grupos colgantes a base de poliéteres taponados con acetoxi diferentes. El tensioactivo a base de silicona puede referirse como un copolímero de silicona de «tipo peine». Se ha encontrado que puede usarse el empleo de un tensioactivo de peso molecular de bajo a moderado con una relación baja de grupos siloxano sustituidos con alquilo a unidades siloxano con grupos colgantes a base de poliéteres taponados con acetoxi para proporcionar una espuma de poliéter poliuretano que puede unirse por calor con las propiedades de estabilización, propiedades de retardo de llama o de unión deseables cuando se proporciona en una estructura laminar.

35

40

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición formadora de espuma que comprende (a) un poliéter polioli; (b) un poliisocianato o prepolímero de poliisocianato orgánico; (c) al menos un catalizador para la producción de espumas de poliuretano; (d) un aditivo de laminación a la llama; (e) un retardante de llama; (f) al menos un agente soplador y (g) un tensioactivo de silicona. El tensioactivo de silicona comprende un tensioactivo polimérico a base de silicona que comprende grupos a base de poliéter taponado con acetoxi colgando de un átomo de silicio en la cadena carbonada del polímero a base de silicona. Controlando los grupos poliéter taponado con acetoxi en términos de su peso molecular o el contenido de óxido de etileno, se ha encontrado que una composición de espuma de poliuretano que puede unirse por calor a un sustrato.

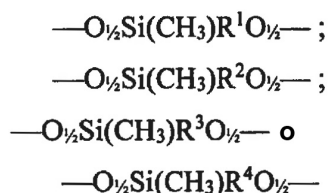
50

El tensioactivo de silicona adecuado para uso en la presente invención puede referirse como un polímero de silicona de «tipo peine» y comprende grupos poliéter colgando de los átomos de silicio en la cadena carbonada polimérica. En particular, el tensioactivo comprende grupos colgantes de poliéter taponado con acetoxi. En una realización, el tensioactivo es un polímero de la fórmula:



en donde M es $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$; D es $-\text{O}_{1/2}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$; D' es $-\text{O}_{1/2}\text{Si}(\text{CH}_3)\text{R}'\text{O}_{1/2}$; x tiene un valor de 40 a 150, y tiene un valor de 5 a 40; $x/y \leq 7$ y R' comprende un poliéter taponado con acetoxi. El tensioactivo comprende al menos dos grupos D' diferentes con poliéteres taponados con acetoxi diferentes entre sí, teniendo cero moles por ciento de ramificaciones un porcentaje mayor o igual que el 75 % en peso de contenido de óxido de etileno; y teniendo el
10 tensioactivo un peso molecular promedio objetivo de aproximadamente 18 000 Dalton a aproximadamente 35 000 Dalton. En una realización, el tensioactivo comprende dos grupos poliéter taponado con acetoxi diferentes. En una realización, el tensioactivo comprende tres grupos poliéter taponado con acetoxi diferentes. En una realización, el peso molecular promedio objetivo es de aproximadamente 20 000 Dalton a aproximadamente 30 000 Dalton; de aproximadamente 22 000 Dalton a aproximadamente 28 000 Dalton; incluso de aproximadamente 24 000 Dalton a
15 aproximadamente 26 000 Dalton. Aquí como en otras partes de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.

En una realización, el grupo D' se elige de un grupo de la fórmula:



donde R¹, R² y R³ son poliéteres de poli(óxido de alquileo) de la fórmula



donde:

R¹ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 3000 g/mol a aproximadamente 6000 g/mol y el contenido de óxido de etileno (OE) es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

25 R² tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 800 g/mol a aproximadamente 2900 g/mol y el contenido de óxido de etileno es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

30 R³ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 130 g/mol a aproximadamente 800 g/mol y el contenido de óxido de etileno es del 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

R⁴ es un alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no, un grupo alcarilo o arilo C₆ a C₁₂ sustituido o no;

B deriva de un resto capaz de experimentar hidrosilación;

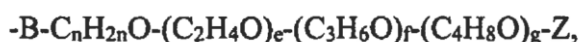
Z se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, restos alquilo o aralquilo C₁-C₈, -C(O)Z¹, -C(O)OZ¹ y -C(O)NHZ¹, donde Z¹ representa restos alquilo C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₂ monofuncionales y

35 D' comprende al menos un grupo $-\text{O}_{1/2}\text{Si}(\text{CH}_3)\text{R}^2\text{O}_{1/2}-$ y $-\text{O}_{1/2}\text{Si}(\text{CH}_3)\text{R}^3\text{O}_{1/2}-$.

En una realización, el tensioactivo de silicona es un polímero de silicona de la fórmula:



donde R¹, R² y R³ son poliéteres de poli(óxido de alquileo) de la fórmula



40 R¹ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 3000 g/mol a aproximadamente 6000 g/mol y el contenido de óxido de etileno (OE) es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter;

R² tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 800 g/mol a aproximadamente 2900 g/mol y el contenido de óxido de etileno es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileno del poliéter;

5 R³ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de aproximadamente 130 g/mol a aproximadamente 800 g/mol y el contenido de óxido de etileno es del 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileno del poliéter;

R⁴ es un grupo alquilo, alcarilo o arilo sustituido o no de C₁ a C₁₂;

B deriva de un resto capaz de experimentar hidrosilación;

10 Z se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, restos alquilo o aralquilo C₁-C₈, -C(O)Z¹, -C(O)OZ¹ y -C(O)NHZ¹, donde Z¹ representa restos alquilo o arilo C₁-C₈ monofuncionales;

cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en R¹, R², R³ y R⁴;

x tiene un valor de 40 a 150;

y tiene un valor de 5 a 40 y equivale a a + b + c + d, donde b o c, pero no ambos, pueden ser 0, d/(a + b + c) es un valor de 0 a 1 y a + b > 0; x/y ≤ 7; n ≥ 4 y e, f y g se definen por el peso molecular requerido por el poliéter.

15 Los restos R¹ pueden comprender de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 55 % en peso de OE; de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 50 % en peso de OE; incluso de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 50 % de OE. En una realización, R¹ comprende aproximadamente el 40 % de OE. Los restos R¹ pueden tener un peso molecular promedio de mezcla (PMPM) mayor que 3500 Dalton y, en una realización, mayor que 4000 Dalton. En una realización, los restos R¹ tienen un PMPM de aproximadamente 3500 Dalton a aproximadamente 5000 Dalton, en una realización de aproximadamente 4000 Dalton a aproximadamente 4500 Dalton.

20 Los restos R² pueden tener de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 55 % en peso de OE; de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 50 % en peso de OE; incluso de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 50 % en peso de OE. En una realización, R² comprende aproximadamente el 40 % de OE. Los restos R² pueden tener un PMPM en el intervalo de aproximadamente 1000 Dalton a aproximadamente 2500 Dalton; de aproximadamente 1100 Dalton a 2300 Dalton; de aproximadamente 1200 Dalton a aproximadamente 2000 Dalton; de aproximadamente 1300 Dalton a aproximadamente 1800 Dalton. En una realización, de aproximadamente 1400 Dalton a aproximadamente 1600 Dalton. Los restos R³ varían de el cero hasta aproximadamente el 50 % en peso del OE; de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 40 % en peso de OE; de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 30 % en peso de OE; incluso de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 20 % en peso de OE.

30 R³, si hay, tienen, en una realización, un PMPM en el intervalo de aproximadamente 250 Dalton a aproximadamente 750 Dalton; de aproximadamente 300 Dalton a aproximadamente 700 Dalton; incluso de aproximadamente 400 Dalton a aproximadamente 600 Dalton.

35 También puede ser más de un poliéter diferente de cada grupo. Por ejemplo, un copolímero puede comprender (a) dos poliéteres de tipo R¹ que difieran en peso molecular o contenido de OE, por ejemplo, del 55 % de OE de P. M. 4000 y del 44 % de OE de P. M. 5500 y (b) un poliéter tipo R². Además, puede sustituirse el óxido de propileno por el óxido de butileno en la cadena carbonada del poliéter. Los restos poliéter pueden ser lineales o ramificados y pueden contener cualquier número de átomos de carbono.

40 Los grupos colgantes alquilo, R⁴, pueden ser grupos alquilo C₁-C₁₂ sustituidos o no, grupos arilo C₆-C₁₂ o grupos alcarilo C₆-C₁₂. En una realización, Z es -C(O)CH₃ o CH₃. B puede ser un derivado alílico, por ejemplo, propilo o un derivado metálico, por ejemplo, isobutilo.

45 Según la presente invención, los tensioactivos de silicona tienen una relación x/y menor o igual que 7. En una realización, la relación x/y es de aproximadamente 2 a aproximadamente 7; de aproximadamente 3 a aproximadamente 7; de aproximadamente 4 a aproximadamente 7; de aproximadamente 4 a aproximadamente 6. La relación x/y incluye todas las relaciones de números enteros y fraccionarios. Aquí como en otras partes de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.

50 Como se describe en la presente memoria, el valor «y» es la suma de a + b + c + d. Se apreciará que el tensioactivo puede comprender cualquier combinación de estas unidades con la condición de que b y c no sean ambos 0 (es decir, el tensioactivo comprende al menos una unidad b y una unidad c o ambas unidades b y c) y a + b > 0. En una realización, el tensioactivo de silicona comprende unidades a, b y c. En una realización, el tensioactivo de silicona comprende unidades a, b y d. En una realización, el tensioactivo de silicona comprende unidades a y c. En una realización, el tensioactivo de silicona comprende unidades a, c y d. En una realización, el tensioactivo de silicona comprende unidades a, b, c y d.

55 El tensioactivo puede usarse en las composiciones formadoras de espuma de poliuretano en una concentración de

aproximadamente 0,1 ppcp a aproximadamente 5 ppcp, más en particular en una cantidad de aproximadamente 0,1 ppcp a aproximadamente 3 ppcp e incluso más en particular en una cantidad de aproximadamente 0,6 ppcp a aproximadamente 2 ppcp, donde ppcp significa partes por cien partes de polioli.

5 El tensioactivo puede proporcionarse como una composición de tensioactivo que comprende el tensioactivo y un diluyente. La concentración del tensioactivo en la composición del tensioactivo puede seleccionarse como se desee para un fin particular o uso pretendido. En una realización, la concentración de tensioactivo en la composición de tensioactivo puede variar de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 %, en peso, de la composición de tensioactivo, más en particular de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 75 %, en peso e incluso más en particular de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 50 %, en peso, basado en el peso de la composición de tensioactivo.

10 El copolímero de silicona tiene un equilibrio crítico de carácter lipófilo proporcionado por la cantidad de silicona u óxido de propileno incorporado a la molécula así como el carácter hidrófilo proporcionado por la cantidad total de óxido de etileno en la molécula. De este modo, la molécula puede actuar como tensioactivo mejorado, que ayuda en las condiciones de laminación (fase de fusión) y permite el rendimiento óptimo de los aditivos de laminación a la llama para la unión de manera eficaz con cuero de PVC u otros tipos de géneros textiles para mejorar la resistencia de la unión inicial y final.

15 El componente polioli (a) puede ser cualquier polioli útil para formar una espuma de poliéter poliuretano y particularmente para formar espuma de alta resiliencia. El polioli es normalmente un polímero líquido que posee grupos hidroxilo. El término «polioli» incluye poliéteres lineales y ramificados (que tienen enlaces éter), poliésteres y mezclas de los mismos y que comprenden al menos dos grupos hidroxilo. En una realización, el polioli puede ser al menos uno de los tipos generalmente usados para preparar espumas de poliuretano. Un poliéter polioli que tiene un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 1000 a aproximadamente 10 000 es particularmente útil. En una realización, el poliéter polioli tiene un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 2000 a aproximadamente 8000; de aproximadamente 3000 a aproximadamente 6000; incluso de aproximadamente 4000 a aproximadamente 5000.

25 Los polioli que contienen átomos de hidrógeno reactivos generalmente empleados en la producción de espumas de poliuretano de alta resiliencia pueden emplearse en las formulaciones de la presente invención. Los polioli son compuestos químicos o polímeros con funciones hidroxilo que cubren una amplia variedad de composiciones de pesos moleculares variables y con funcionalidad hidroxilo. Estos polihidroxilcompuestos son generalmente mezclas de diversos componentes aunque pueden usarse, en principio, polihidroxilcompuestos, es decir, compuestos individuales.

30 Los polioli representativos incluyen, sin limitación, poliéter polioli, poliéster polioli, polieteréster polioli, poliesteréster polioli, polibutadieno polioli, polioli con componente acrílico añadido, polioli con componente acrílico dispersado, polioli con estireno añadido, polioli con estireno dispersado, polioli con vinilo añadido, polioli con vinilo dispersado, polioli con urea dispersada y policarbonato polioli, polioxipropileno poliéter polioli, poli(oxietileno/oxipropileno) poliéter polioli mezclados, polibutadienodiol, polioxialquileno diol, polioxialquileno triol, politetrametilenglicoles, policaprolactona diol y triol, todos los cuales poseen al menos dos grupos hidroxilo primarios.

35 Algunos ejemplos específicos y no limitantes de poliéter polioli incluyen, polioxialquileno polioli, particularmente poli(oxietileno)glicol lineal y ramificado, poli(oxipropileno)glicol, copolímeros de los mismos y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de poliéter polioli modificados incluyen polioxipropileno poliéter polioli en que hay dispersado poli(estirenoacrilonitrilo) o poliurea y poli(oxietileno/oxipropileno) poliéter polioli en que hay dispersado poli(estirenoacrilonitrilo) o poliurea.

40 En una realización, el poliéter polioli se elige de ARCOL® polioli 1053, ARCOL® E-743, Hyperlite® E-848 de Bayer AG, Voranol® de Dow BASF, Stepanol® de Stepan, Terate® de Invista o combinaciones de dos o más de los mismos.

45 El índice de hidroxilo de un polioli es el número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para la hidrólisis completa de todo el derivado acrilado preparado a partir de un gramo de polioli. El índice de hidroxilo también se define por la siguiente ecuación, que refleja su relación con la funcionalidad y el peso molecular del polioli:

$$\text{Índice de OH} = (56,1 \times 1000 \times f)/P. \text{ M.}$$

50 en donde OH es el índice de hidroxilo del polioli; f es la funcionalidad promedio, es decir, el número promedio de grupos hidroxilo por molécula del poliéter polioli y P. M. es el peso molecular promedio numérico del poliéter polioli. El número promedio de grupos hidroxilo en el poliéter polioli se consigue por el control de la funcionalidad del iniciador o de la mezcla de iniciadores usados en la producción del poliéter polioli.

En una realización, el polioli puede tener una funcionalidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 6; de aproximadamente 3 a aproximadamente 5; incluso aproximadamente 4. Para un experto en la materia será evidente que estos intervalos incluyen a todos los subintervalos en medio.

55 En una realización, la composición formadora de espuma de poliuretano comprende un poliéter polioli que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 3000, más en particular de aproximadamente 20 a

aproximadamente 2000, incluso más en particular de aproximadamente 30 a aproximadamente 1000 y aún incluso más en particular de aproximadamente 35 a aproximadamente 800. Aquí como en otras partes de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.

5 El poliisocianato (b) puede incluir cualquier compuesto orgánico que contenga al menos dos grupos isocianato que pueda usarse para la producción de espuma de poliuretano. En una realización, el poliisocianato puede ser un compuesto orgánico que comprenda al menos dos grupos isocianato y generalmente será cualquier poliisocianato alifático o aromático conocido o descubierto más adelante.

10 En una realización, el poliisocianato puede ser un diisocianato hidrocarbonado, incluidos diisocianato de alquileo y diisocianato de arileno.

15 Ejemplos representativos y no limitantes de poliisocianatos incluyen diisocianato de tolueno, isocianato de difenilmetano, versiones poliméricas de diisocianato de tolueno e isocianato de difenilmetano, diisocianato de metilendifenilo (MDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), triisocianatos y polimetilenopoli(fenilenoisocianatos) también conocidos como MDI polimérico o bruto y combinaciones de los mismos. 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno C-disponibles incluyen Mondur® TDI.

20 En una realización, el poliisocianato puede ser al menos una mezcla de 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno en donde el 2,4-diisocianato de tolueno está presente en una cantidad de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 85 por ciento en peso de la mezcla y en donde está presente el 2,6-diisocianato de tolueno en una cantidad de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de la mezcla. Para un experto en la materia será evidente que estos intervalos incluyen a todos los subintervalos en medio.

25 La cantidad de poliisocianato incluida en la composición formadora de espuma de poliuretano en relación con la cantidad de otros materiales en la composición formadora de espuma de poliuretano se describe en términos de «índice de isocianato». El «índice de isocianato» se refiere a la cantidad real de poliisocianato usada dividido por la cantidad estequiométrica teóricamente requerida de poliisocianato requerido para reaccionar con todos los hidrógenos activos en la composición formadora de espuma de poliuretano multiplicado por cien (100).

En una realización, el índice de isocianato en la composición formadora de espuma de poliuretano es de aproximadamente 60 a aproximadamente 300, más en particular de aproximadamente 70 a aproximadamente 200, incluso más en particular de aproximadamente 80 a aproximadamente 120. Para un experto en la materia será evidente que estos intervalos incluyen a todos los subintervalos en medio.

30 El catalizador (c) para la producción de las espumas de poliuretano en la presente memoria puede ser un catalizador solo o una mezcla de catalizadores que puede usarse para catalizar las reacciones del polioliol y el agua con poliisocianatos para formar espuma de poliuretano. Es común, pero no necesario, usar tanto una amina orgánica como un compuesto de organoestaño para este fin. Pueden usarse otros catalizadores de metal en vez del compuesto de organoestaño o además de este.

35 Ejemplos representativos del catalizador (c) incluyen, sin limitación:

- aminas terciarias como bis(2,2'-dimetilamino)etil éter, trimetilamina, trietilenodiamina, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, trietilamina, N-metilmorfolina, N, N-etilmorfolina, N, N-dimetilbencilamina, N, N-dimemiletanolamina, N, N, N, N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, pentametildipropileno-triamina, trietanolamina, trietilenodiamina, 2-[[2-(2-dimetilaminoetoxi)etil]metilamino]etanol, óxido de piridina y similares;

40 • bases fuertes como hidróxidos, alcóxidos, fenóxidos, de metales alcalinos y alcalinotérreos, y similares;

- sales de metales ácidos de ácidos fuertes como cloruro férrico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato y cloruro de bismuto y similares;

45 • quelatos de varios metales como los que pueden obtenerse a partir de acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetilacetona, acetoacetato de etilo, aldehído salicílico, ciclopentanona-2-carboxilato, acetilacetona-2-imina, bis-acetilacetona-alquilenodiiminas, salicilaldehídoimina y similares, con varios metales como Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni o iones como $\text{MoO}_2^{+ +}$, $\text{UO}_2^{+ +}$ y similares;

50 • alcoholatos y fenolatos de varios metales como $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_2$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ y similares, en donde R es alquilo o arilo de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono y productos de reacción de alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N, N-dialquilamino)alcoholes, como quelatos conocidos de titanio obtenidos por este procedimiento o por procedimientos equivalentes;

- sales de ácidos orgánicos con diversos metales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Bi y Cu, incluidos, por ejemplo, acetato de sodio, laurato de potasio, hexanoato de calcio, acetato estannoso octoato estannoso, oleato estannoso, octoato de plomo, desecantes metálicos como nafenato de manganeso y cobalto y similares;

- derivados organometálicos de estaño tetravalente, As y Sb trivalentes y pentavalentes y Bi y carbonilos metálicos de hierro y cobalto y

- combinaciones de dos o más de los mismos.

5 En una realización, el catalizador (c) es un compuesto de organoestaño que es una sal de diaquilestaño de un ácido carboxílico, incluidos los ejemplos no limitantes de: diacetato de dibutilestaño, dilaureato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dilaurilestaño, diacetato de dioctilestaño, dibutilestaño-bis(4-metilaminobenzoato), dibutilestañodilaurilmercaptida, dibutilestaño-bis(6-metilaminocaproato) y similares y combinaciones de dos o más de los mismos.

10 Igualmente, en otra realización, pueden usarse hidróxido de trialquilestaño, óxido de dialquilestaño, dialcóxido de dialquilestaño o dicloruro de dialquilestaño y pueden emplearse combinaciones de dos o más de los mismos. Ejemplos no limitantes de estos compuestos incluyen hidróxido de trimetilestaño, hidróxido de tributilestaño, hidróxido de trioctilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, óxido de dilaurilestaño, bis(isopropóxido) de dibutilestaño, bis(2-dimetilaminopentilato) de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño y similares y combinaciones de dos o más de los mismos.

15 En una realización, el catalizador puede ser un catalizador de organoestaño como octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, oleato estannoso o combinaciones de dos o más de los mismos. En otra realización, el catalizador puede ser un catalizador de amina orgánica, por ejemplo, amina terciaria como trimetilamina, trietilamina, trietilenodiamina, bis(2,2-dimetilamino)etil éter, N-etilmorfolina, dietilenotriamina, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno o combinaciones de dos o más de los mismos. En otra realización más, el catalizador puede incluir mezclas de amina terciaria y glicol, como catalizador C-183 Niax® (Momentive Performance Materials, Inc.), octoato estannoso, como catalizador D-19 Niax® (Momentive Performance Materials, Inc.) o combinaciones de dos o más de los mismos.

25 Según una realización de la presente invención, el catalizador es un catalizador de amina para la producción de espumas de bloques flexibles de alta resiliencia y moldeadas. Estos catalizadores de amina pueden ser bis(N, N-dimetilaminoetil) éter o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.

En otra realización, los catalizadores de amina pueden incluir mezclas de amina terciaria y glicol, como catalizador C-183 Niax®, octoato estannoso, como catalizador D-19 Niax® y combinaciones de los mismos, también disponibles de Momentive Performance Materials.

30 La composición formadora de espuma de poliuretano puede incluir un agente soplador. El agente soplador puede ser un agente soplador de tipo físico o químico. Los agentes sopladores físicos típicos incluyen, sin limitación, cloruro de metileno, acetona, agua o CO₂, que se usan para proporcionar expansión en el procedimiento de formación de espuma. Un agente soplador químico típico es el agua, que reacciona con los isocianatos en la espuma, formando la mezcla de reacción y produciendo gas dióxido de carbono. Estos agentes sopladores poseen varios grados de solubilidad o compatibilidad con los demás componentes usados en la formación de espumas de poliuretano. Desarrollar y mantener una buena emulsión cuando se usan componentes con escasa compatibilidad es crítico para procesar y conseguir una calidad aceptable de la espuma de poliuretano.

35 La composición incluye aditivos retardantes de llama. Ejemplos de aditivos retardantes de llama adecuados incluyen, sin limitación, sustancias productoras de intumescencias, silicatos alcalinos, melamina, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, polifosfatos de amonio, fosfatos orgánicos, si no son adecuados compuestos halogenados retardantes de llama. Asimismo, también son adecuados plastificantes, agentes nucleantes, absorbedores de IR como carbono y grafito, polvos de óxido de aluminio o Al(OH)₃, tintes solubles e insolubles, sustancias que actúan como biocidas (como fungicidas) y pigmentos como aditivos. Los aditivos retardantes de llama pueden usarse en las composiciones formadoras de espuma de poliuretano en una concentración de aproximadamente 1 ppcp a aproximadamente 30 ppcp, más en particular en una cantidad de aproximadamente 10 ppcp a aproximadamente 20 ppcp e incluso más en particular en una cantidad de aproximadamente 10 ppcp a aproximadamente 16 ppcp, donde ppcp significa partes por cien partes de polioli.

40 La composición incluye compuestos para mejorar la resistencia de la unión en la laminación a la llama. Ejemplos de aditivos adecuados de laminación a la llama incluyen, sin limitación, los retardantes de llama que contienen fósforo y polioliol que tienen unidades estructurales aromáticas. Aditivos particularmente adecuados de laminación a la llama incluyen, sin limitación, los retardantes de llama de alto peso molecular como Fyrol PNX de AKZO y Exolit OP 560 de Clariant y también alcoxilatos de bisfenol A. Los compuestos para mejorar la resistencia de la unión pueden usarse en las composiciones formadoras de espuma de poliuretano en una concentración de aproximadamente 1 ppcp a aproximadamente 10 ppcp, más en particular en una cantidad de aproximadamente 1 ppcp a aproximadamente 8 ppcp e incluso más en particular en una cantidad de aproximadamente 1 ppcp a aproximadamente 6 ppcp, donde ppcp significa partes por cien partes de polioli.

55 En la formación del poliuretano de las presentes composiciones, el poliéter polioliol puede mezclarse con una cantidad apropiada de isocianato añadida correspondiente con los índices de isocianato referidos previamente y se agita con el polioliol y los demás componentes en la composición incluidos los presentes compuestos tensioactivos. La mezcla

poliol/isocianato se mantiene opcionalmente a vacío hasta que se detiene la formación de espuma y después se vierte en un molde. La espuma de poliuretano resultante puede curarse a temperatura ambiente o a una temperatura mayor.

5 La espuma puede prepararse por un procedimiento de bloques o por cualquier otro procedimiento adecuado en la técnica, por ejemplo por diversos procedimientos de moldeo. Los procedimientos de bloques son de particular interés porque la capa de espuma de poliuretano usada para hacer materiales laminares por unión a la llama o soldadura por alta frecuencia pueden producirse cortando dichas piezas de espuma. En un procedimiento de bloques, los componentes se mezclan y se vierten en una cubeta u otra región donde reaccione la formulación, se expanda con libertad en al menos una dirección y se cure.

10 Los procedimientos de bloque se hacen operar generalmente de manera continua a escala comercial para obtener piezas cuadradas, es decir, piezas con la parte de arriba plana. Los procedimientos de bloque se hacen operar también en procedimientos discontinuos o de espuma para cajas, preferiblemente usando una tapa. Otra opción es producir formas continuas como cilindros de espuma de manera continua o discontinua que puedan despegarse con posterioridad. Los diversos componentes se introducen de manera individual o en varias subcombinaciones en un cabezal de mezcla, donde se mezclan y se dispensan en una cinta transportadora o en un molde.

15 La presente invención se aplica a espumas de poliuretano flexibles, que pueden tener una estructura de celda regular. En una realización, las espumas pueden tener una densidad entre aproximadamente 10 kg/m^3 y 80 kg/m^3 e, independientemente pueden tener una resiliencia de al menos aproximadamente el 30 por ciento. Estructura de celda regular significa que las celdas tienen forma y dimensiones casi idénticas en toda la pieza de espuma. En una
20 realización, las espumas no tienen poros con diámetro mayor que aproximadamente 0,5 milímetros. El espesor del material laminar puede elegirse como se desee para un fin particular o una aplicación pretendida. En una realización, la espuma tiene un espesor de al menos aproximadamente 0,5 milímetros; al menos aproximadamente 1 milímetro; al menos aproximadamente 2 milímetros; al menos aproximadamente 4 milímetros; al menos aproximadamente 5 milímetros; al menos aproximadamente 8 milímetros; al menos aproximadamente 10 milímetros; incluso hasta
25 aproximadamente 15 milímetros. En una realización, la espuma tiene un espesor de aproximadamente 0,5 milímetros a aproximadamente 15 milímetros; de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 milímetros; de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 milímetros; incluso de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 milímetros. En una realización, la espuma tiene un espesor de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 milímetros.

30 La invención incluye materiales laminares que comprenden al menos una espuma a base de poliéter preparada usando los presentes tensioactivos y al menos un sustrato unido directamente adyacente a la espuma usando un procedimiento de unión por calor. El procedimiento de unión por calor puede ser, por ejemplo, un procedimiento de unión a la llama o de soldadura por alta frecuencia. Los materiales laminares pueden distinguirse estructuralmente uniéndose por medio de poliuretano fundido resolidificado en vez de por medio de un adhesivo con una composición diferente de la de la espuma o el sustrato unidos a los mismos.

35 Los sustratos adecuados incluyen cualquier material que pueda unirse por calor a la espuma. Dichos sustratos incluyen, sin limitación, madera (incluyendo pasta de madera, materiales compuestos en forma de pasta, leña, láminas, estructuras de madera), papel, metal (incluyendo láminas, estructuras, hojas finas), géneros incluyendo hilados, tejidos, géneros de punto, fieltros, esterillas, no tejidos, polares y textiles producidos a partir de fibras naturales y sintéticas como algodón, lana, seda, lino, yute, cáñamo, sisal, nailon, poliéster, poliacrilonitrilo, copolímero de cloruro
40 de vinilo y acrilonitrilo, poliéster, poliamida, rayón, poliuretano, licra y similares y combinaciones de los mismos. Otros sustratos útiles incluyen, sin limitación, película de plástico, láminas, estructuras o espumas preparadas a partir de melamina o melamina-formaldehído, poliéter poliuretano, poliéster poliuretano, poli(cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilideno, etileno-acetato de vinilo (EVA), celofán, poliolefinas incluyendo polietileno y polipropileno, poliestireno y similares y combinaciones de los
45 mismos. Las estructuras que comprenden al menos una capa de la espuma laminada con al menos un sustrato que puede ser de la misma composición o, preferiblemente, de una composición diferente, también se refieren en la presente memoria como estructuras de material compuesto y opcionalmente incluyen materiales adicionales, en capas u otras formas. Las estructuras de materiales compuestos son opcionalmente de cualquier forma o configuración en la técnica.

50 Las espumas formadas a partir de la presente composición pueden unirse por calor, especialmente pueden unirse a la llama y pueden soldarse usando soldadura por alta frecuencia (por ejemplo, soldadura por ultrasonidos). La unión mediante dieléctricos y la unión por calor mediante placas calefactoras son también eficaces usando estas espumas. En la invención también se considera un procedimiento para producir la estructura laminada o la estructura de material compuesto que comprende sellar por calor al menos un sustrato con al menos una espuma de poliuretano,
55 produciéndose dicha espuma como se describió previamente.

60 En el caso de laminación a la llama los materiales laminares y las estructuras de material compuesto pueden producirse calentando parte de la superficie o toda la superficie de la espuma de poliuretano descrita previamente a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de la espuma para formar una capa líquida o semilíquida pegajosa e inmediatamente después de la operación de calentamiento, o al mismo tiempo, poniendo en contacto un sustrato con la superficie pegajosa de la espuma y enfriando de manera que se forme una unión entre la espuma y el

5 sustrato. Dependiendo del grado y de la velocidad de solidificación necesarios para formar una unión suficiente para procesamiento adicional, puede haber una etapa opcional después de poner en contacto el sustrato con la superficie pegajosa para mantener el sustrato en contacto con la superficie pegajosa. La temperatura de fusión de la espuma puede variar dependiendo de la naturaleza y la cantidad de los componentes en la misma, pero en general puede variar desde aproximadamente 205 °C a aproximadamente 316 °C. Generalmente es deseable no calentar la superficie de la espuma a una temperatura mayor que aproximadamente 38 °C por encima de la temperatura de fusión de la espuma particular. En el caso de soldadura por alta frecuencia, la espuma y el sustrato o los sustratos se comprimen entre dos electrodos para calentar el complejo hasta que se pueden tanto termoconformar como soldar. Esta temperatura es de aproximadamente 200 °C. Manteniendo el sustrato en contacto con la superficie fundida o termoconformada de la espuma hasta que la superficie se ha enfriado y al menos parcialmente resolidificado, con frecuencia es deseable emplear una cierta cantidad de presión para mantener la espuma y el sustrato en contacto hasta que ocurre la unión o la soldadura. Esta presión es opcionalmente tan baja que resulta del peso de la espuma o del sustrato, pero es preferiblemente del orden en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 150 o más, libras por pulgada cuadrada (de aproximadamente 7 kPa a 1000 kPa). Se aplican presiones bajas para unión a la llama y presiones altas para soldadura por alta frecuencia. Los expertos en la materia reconocen que en la mayoría de los procedimientos la presión se mantiene durante al menos 24 horas en el caso de unión a la llama, es decir, durante el enfriamiento y el reposo de los materiales laminares, mientras que la presión se libera inmediatamente después de la soldadura por alta frecuencia que es una operación discontinua.

20 El calor puede aplicarse a la superficie de la espuma por cualquier medio conveniente, por ejemplo, una llama, una superficie caliente como una «placa caliente», calentamiento por infrarrojos, etc. Sin embargo, esta invención es particularmente útil en el calentamiento a la llama. Alternativamente, puede suministrarse calor por radiación de alta frecuencia o por medios dieléctricos. La radiación de alta frecuencia incluye tratamiento por ultrasonidos con ondas de sonido en la región ultrasónica.

25 Las espumas de la invención y los materiales laminares o sistemas de materiales compuestos que comprenden dichas espumas son útiles para cualquiera de los usos de las espumas existentes, como, sin limitación, aislamiento, recubrimientos de asientos, almohadillas contra impactos, paneles de puertas, aplicaciones para el confort como colchones, almohadas y cojines, por ejemplo para asientos, para absorción del sonido, para amortiguar vibraciones y combinaciones de los mismos, incluyendo usos como acabados, ropa acolchada, calzado deportivo, bolsas de plástico y de cuero, botas y zapatillas de casa como plantillas, sacos de dormir y similares y combinaciones de los mismos. Adicionalmente, las espumas unidas son útiles en diversas aplicaciones de embalaje y almohadillado, como colchones, embalajes, almohadillas parachoques, equipo deportivo y médico, forros de cascos, asientos de pilotos, auriculares y diversas aplicaciones de amortiguación de ruidos y vibraciones.

35 Lo que se ha descrito anteriormente incluye ejemplos de la presente memoria descriptiva. Por supuesto, no es posible describir cada combinación concebible de componentes o metodologías para los fines de describir la presente memoria descriptiva, pero cualquier experto en la materia puede reconocer que son posibles muchas combinaciones y permutaciones adicionales de la presente memoria descriptiva. De acuerdo con esto, la presente memoria descriptiva pretende abarcar todas esas alteraciones, modificaciones y variaciones que se encuentran dentro del espíritu y el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Más aún, en la extensión en que se use el término «incluye» en la descripción detallada o en las reivindicaciones, se pretende que dicho término sea inclusivo de una manera similar al término «que comprende» ya que «que comprende» se interpreta cuando se emplea como una palabra de transición en una reivindicación.

Ejemplos

En los ejemplos y en las tablas descritos en la presente memoria se usaron los siguientes materiales:

Poliéster polioliol Voranol 3010 de Dow Chemical

- 45
- Catalizador A-1 Niax* de Momentive Performance Materials
 - Catalizador SA-800 Niax* de Momentive Performance Materials
 - Catalizador D-19 Niax* de Momentive Performance Materials
 - Éter FLE-200 de laminación a la llama Niax* de Momentive Performance Materials
 - Diisocianato de tolueno TDI-80 Mondur de Bayer Material Science
- 50
- WSFR 504LF, retardante de llama líquido de Zhejiang Wansheng Company

Ejemplos 1-5

Los tensioactivos usados en estos experimentos son de la fórmula:



donde M es $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\frac{1}{2}-$; D es $-\text{O}\frac{1}{2}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\frac{1}{2}-$; D'' es $-\text{O}\frac{1}{2}\text{Si}(\text{CH}_3)\text{R}'\text{O}\frac{1}{2}-$ y R' es R¹, R², R³ o R⁴. R¹, R² y R³ son poliéteres taponados con acetoxi y R⁴ es un grupo alquilo, alcarilo o arilo sustituido o no de C₁ a C₁₂. Se proporcionan más detalles de los grupos R' para los ejemplos de tensioactivos particulares.

Tensioactivo S1

- 5 El tensioactivo S1 es un compuesto de la fórmula MDxD'yM donde R' está constituido por dos poliéteres diferentes taponados con acetoxi, teniendo aproximadamente 80 moles por ciento de las ramificaciones un contenido de OE mayor o igual que el 75 % en peso y un P. M. promedio objetivo de aproximadamente 15 000 Dalton. Con una D/D' ≥ 8. El tensioactivo S1 es un ejemplo comparativo y no se considera un tensioactivo inventivo.

Tensioactivo S2

- 10 S2 es un compuesto de la fórmula MDxD'yM donde R' está constituido por dos poliéteres diferentes taponados con acetoxi teniendo aproximadamente cero moles por ciento de las ramificaciones un contenido de OE mayor o igual el 75 % en peso y un P. M. promedio objetivo de aproximadamente 17 000 Dalton. Con una D/D' ≥ 8. El tensioactivo S2 es un ejemplo comparativo y no se considera un tensioactivo inventivo.

Tensioactivo S3

- 15 El tensioactivo S3 es un compuesto de la fórmula MDxD'yM donde R' está constituido por tres poliéteres diferentes taponados con acetoxi teniendo aproximadamente cero moles por ciento de las ramificaciones un contenido de OE mayor o igual que el 75 % en peso y un P. M. promedio objetivo de aproximadamente 30 000 Dalton. Se mezclan entre sí poliéter a y poliéter b y después se combinan con poliéter c en una relación (poliéter a + poliéter b)/poliéter c de 1,0. La relación D/D' está en el intervalo de 6 a 7.

20 Tensioactivo S4

El tensioactivo S4 es un compuesto de la fórmula MDxD'yM donde R' está constituido por un poliéter taponado con acetoxi alcarilsustituido y dos poliéteres diferentes taponados con acetoxi teniendo aproximadamente cero moles por ciento de las ramificaciones un contenido de OE mayor o igual que el 75 % en peso y un P. M. promedio objetivo de aproximadamente 20 000 Dalton. La relación D/D' está en el intervalo de 4 a 7.

25 Tensioactivo S5

El tensioactivo S5 es un compuesto de la fórmula MDxD'yM donde R' está constituido por dos poliéteres diferentes taponados con acetoxi teniendo cero moles por ciento de las ramificaciones un contenido de OE mayor o igual que el 75 % en peso y un P. M. promedio objetivo de aproximadamente 23 000 Dalton. La relación D/D' está en el intervalo de 4 a 7.

30 Preparación de espuma de poliuretano de bloques flexible

Estos experimentos se diseñaron para comparar directamente características de laminación a la llama críticas de espuma de resistencia inicial de unión y resistencia final de unión en las mismas condiciones de caudal de aire.

- 35 Los tensioactivos S1, S2, S3, S4 y S5 de silicona se usaron para preparar espumas de poliuretano de la formulación I (citado en la tabla 1) por evaluación de espuma mezclada a mano en el laboratorio. Las espumas producidas presentaban un caudal de aire comparable para comparaciones de características de la espuma válidas mediante ajustes del catalizador mínimos.

Tabla 14

Ejemplos	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Voranol 3010 índice de OH: 56,5 mg KOH/g	100	100	100	100	100
Agua	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80
Catalizador A-1 Niox*	~0,10	~0,10	~0,10	~0,10	~0,10
Éter FLE-200 de laminación a la llama Niox*	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
D-19 Niox*	~0,15	~0,15	~0,15	~0,15	~0,15
Índice de diisocianato de tolueno	105	105	105	105	105
S1	1,00				

ES 2 769 250 T3

S2		1,00			
S3			1,00		
S4				1,00	
S5					1,00

* Ejemplo comparativo

Procedimiento de laminación a la llama

- 5 Después de que se curaran las espumas, se biselaron estas a un trozo de 4 mm de espesor con 25 cm de ancho mediante una biseladora. Un trozo de espuma delgado biselado y cuero de PVC (color gris, usado en la cubierta de los asientos de pasajeros de automóvil) se laminó mediante una máquina de laminación a la llama piloto (fabricada por PLA-MA, tipo LLM-05) en las condiciones de procesamiento de 10 mm de distancia de la llama a la «llama azul» y velocidad de laminación de 30 m/min.

Medición de las propiedades físicas de la espuma laminada a la llama

- 10 Medición de la resistencia de la unión

Se midió la resistencia inicial de la unión durante 3 minutos de laminación a la llama mediante la máquina Zwich según el método DIN 53 357.

La resistencia final de la unión se midió después de 24 h de laminación a la llama mediante la máquina Zwich según el método DIN 53 357.

- 15 Caudal de aire y transpirabilidad de la espuma

Se midió el caudal de aire de la espuma mediante una máquina para ensayos de caudal de aire según ASTM D3574.

Se comparó la mejora del caudal de aire de las espumas laminadas a la llama, la resistencia final de la unión y la resistencia inicial de la unión con los valores del ejemplo 1 y la mejora de la resistencia final de la unión comparada con los valores del ejemplo 1 se presenta en la tabla 2.

- 20 Tabla 2

Ejemplos		Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Tensioactivo		S1	S2	S3	S4	S5
Relación D/D'		>8,4	>8,4	<7,0	<5,5	<5,5
Caudal de aire	l/min	172	172	182	184	196
Resistencia inicial de la unión @ 3 min	N/40 mm	1,67	1,78	1,83	1,97	2,02
Mejora de la resistencia inicial de la unión para el ejemplo 1	%	0	7	10	18	21
Resistencia final de la unión @ 24 h	N/40 mm	4,27	4,75	4,84	5,15	5,56
Mejora de la resistencia final de la unión comparada con la del ejemplo 1	%	0	11	13	21	30

* Ejemplo comparativo

En los ejemplos 1-5 se consigue un rendimiento de caudal de aire comparable, que proporciona una comparación de la resistencia de la unión con laminación a la llama de la espuma válida.

- 25 En la tabla 2 se muestran los ejemplos de espumas hechas mediante cinco tensioactivos de silicona con diferentes relaciones D/D" y su resistencia de la unión inicial y final con laminación a la llama. El tensioactivo S1, que se usa en la industria, se usó como un control que no es parte de esta invención.

En el ejemplo 1 y en el ejemplo 2, en que se usan los tensioactivos S1 y S2, respectivamente, se presenta una relación D/D" mayor que 8,4. La resistencia inicial de la unión en el ejemplo 2 es un 7 % mayor que la del ejemplo 1.

La espuma del ejemplo 3 hecha mediante el tensioactivo S3 que tiene una relación D/D" menor que 7,0 y se encontró

que tenía resistencia inicial de la unión de la espuma con laminación a la llama un 10 % mayor que la del ejemplo 1 y una resistencia final de la unión un 13 % mayor que la del ejemplo 1. Esto entra en el intervalo de mejora de la resistencia de la unión del 10 % al 30 %.

5 La espuma del ejemplo 4 hecha mediante el tensioactivo S4 que tiene una relación D/D" menor que 5,5 y tres grupos R' colgantes, es una espuma con laminación a la llama con una resistencia inicial de la unión que es un 18 % mayor que la del ejemplo 1 y una resistencia final de la unión que es un 21 % mayor que la del ejemplo 1, que entra en el intervalo de mejora de la resistencia de la unión del 10 % al 30 %.

10 La espuma del ejemplo 5 hecha mediante el tensioactivo S5 que tiene una relación D/D" menor que 5,5 y dos grupos R' colgantes, es una espuma con laminación a la llama con una resistencia inicial de la unión que es un 21 % mayor que la del ejemplo 1 y una resistencia final de la unión que es un 30 % mayor que la del ejemplo 1, que entra en el intervalo de mejora de la resistencia de la unión del 10 % al 30 %.

Ejemplos 6-11: Grado de retardo de la llama (RLL) y grado del aditivo de éter de laminación a la llama. Resultados de formación de espuma

Rendimiento RLL de la espuma con laminación a la llama

15 Se midió el rendimiento RLL de la espuma con laminación a la llama según FMVSS302 ((Patente Británica GB8410-2006. Inflamabilidad de materiales para el interior del automóvil).

20 Los siguientes ejemplos también se centran en las propiedades de laminación a la llama de la espuma y a la inflamabilidad de la espuma de laboratorio preparada mediante equipo de formación de espuma con mezclamiento a mano de laboratorio usando formulaciones químicas virtualmente idénticas (tabla 3) y las condiciones de formación de espuma con mezclamiento a mano siendo la diferencia principal entre los experimentos el reemplazo de una composición de tensioactivo con otra y la reducción del grado de los retardantes de llama por un 10 % o un 20 % o la reducción del aditivo para laminación a la llama por un 10 % o un 20 %. Para algunas formulaciones, se necesitaron unos ajustes mínimos de catalizador (cambios en cantidades relativas en peso) para la formulación anterior para producir espuma de caudal de aire comparable para comparaciones de las características de la espuma válidas.

25

Tabla 3

Ejemplo	Ejemplo 6*	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Voranol 3010 índice de OH: 56,5 mg KOH/g	100	100	100	100	100	100
WSFR 504LF	12,0	12,0	10,8	9,6	12,0	12,0
Agua	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
Catalizador SA-800 Niax*	~0,25	~0,25	~0,25	~0,25	~0,25	~0,25
Éter FLE-200 de laminación a la llama Niax*	3,00	3,00	3,00	3,00	2,70	2,40
D-19 Niax*	~0,20	~0,20	~0,20	~0,20	~0,20	~0,20
Índice de diisocianato de tolueno	112	112	112	112	112	112
S1	1,00					
S5		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

* Ejemplo comparativo

30 Los resultados en la tabla 4 muestran que una espuma con laminación a la llama hecha mediante el tensioactivo S5 con relación D/D" menor que 5,5 demuestra mayor resistencia final de la unión que una espuma con laminación a la llama hecha mediante el tensioactivo S1 con relación D/D" mayor que 8,4. El tensioactivo S5 permite una gran reducción del uso del 10 % al 20 % menos de retardantes de llama si bien se mantiene la misma resistencia final de la unión, caudal de aire y rendimiento RLL o son ligeramente mejores.

Tabla 4

Ejemplos		Ejemplo 6*	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Tensioactivo		S1	S5	S5	S5	S5	S5
D/D'		>8,4	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5	<5,5
Grado de uso de agente RLL		12 ppcp	igual que en el ejemplo 6	10 % menos que en el ejemplo 6	20 % menos que en el ejemplo 6	igual que en el ejemplo 6	igual que en el ejemplo 6
Grado de uso aditivo para laminación a la llama		3 ppcp	igual que en el ejemplo 6	igual que en el ejemplo 6	igual que en el ejemplo 6	10 % menos que en el ejemplo 6	20 % menos que en el ejemplo 6
Caudal de aire	l/min	132	159	138	149	164	167
Resistencia final de la unión @ 24 h	N/40 mm	5,50	6,6	6,3	6,03	6,00	5,78
Mejora de la resistencia final de la unión comparada con la del ejemplo 1	%	0	20	15	10	9	5
Rendimiento RLL (FMVSS302/GB8410-2006)		Aprobado	Fácil aprobado	Fácil aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado

* Ejemplo comparativo

5 Los datos en la tabla 4 indican también que el tensioactivo S5 permite usar menores concentraciones de aditivos de laminación a la llama debido a que en las espumas se usa del 10 % al 20 % menos de aditivos de laminación a la llama si bien se mantiene la misma resistencia final de la unión, caudal de aire y rendimiento RLL o son ligeramente mejores.

Los resultados en la tabla 4 confirman que la estructura del tensioactivo en esta invención proporciona una resistencia de la unión de la espuma de laminación a la llama de poliéter poliuretano significativamente mejorada, incluso una resistencia de la unión mejorada en un intervalo entre el 10 % y el 30 %.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un bloque de espuma de poliuretano de laminación a la llama que comprende hacer reaccionar una composición que comprende:

- 5 (a) un poliéter polioli que contiene una funcionalidad de 2 a 6 y un peso molecular promedio numérico de 1000 g/mol a 10 000 g/mol;
- (b) un poliisocianato;
- (c) al menos un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano;
- (d) un aditivo para laminación a la llama;
- (e) un aditivo para retardo de llama;
- 10 (f) al menos un agente soplador que comprende agua y
- (g) un tensioactivo de silicona que comprende polímero que contiene silicona de la fórmula:



15 en donde M es $(CH_3)_3SiO_{1/2}-$; D es $-O_{1/2}Si(CH_3)_2O_{1/2}-$; D' es $-O_{1/2}Si(CH_3)R'O_{1/2}-$; x tiene un valor de 40 a 150, y tiene un valor de 5 a 40; $x/y \leq 7$; R' es un poliéter taponado con acetoxi y el tensioactivo comprende al menos dos unidades D' con poliéteres taponados con acetoxi diferentes entre sí, teniendo los grupos poliéter taponado con acetoxi cero por ciento en moles de ramificaciones con un porcentaje mayor o igual que el 75 % en peso de contenido de óxido de etileno; teniendo el tensioactivo un peso molecular promedio objetivo de 18 000 Dalton a 35 000 Dalton.

20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el tensioactivo tiene un peso molecular promedio objetivo de 20 000 Dalton a 30 000 Dalton, preferiblemente de 22 000 Dalton a 28 000 Dalton.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde x/y tiene un valor de 4 a 7.

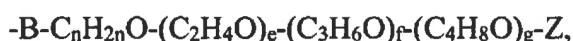
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el tensioactivo comprende tres unidades D', teniendo cada unidad D' poliéteres taponados con acetoxi diferentes teniendo cero por ciento en moles de las ramificaciones un contenido de óxido de etileno mayor o igual que el 75 % en peso.

25 5. Un procedimiento para producir un bloque de espuma de poliuretano de laminación a la llama que comprende hacer reaccionar una composición que comprende:

- (a) un poliéter polioli que contiene una funcionalidad de 2 a 6 y un peso molecular promedio numérico de 1000 g/mol a 10 000 g/mol;
- (b) un poliisocianato;
- 30 (c) al menos un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano;
- (d) un aditivo para laminación a la llama;
- (e) un aditivo para retardo de llama;
- (f) al menos un agente soplador que comprende agua y
- (g) un tensioactivo de silicona que comprende polímero que contiene silicona de la fórmula:



donde R¹, R² y R³ son poliéteres de poli(óxido de alquileo) de la fórmula:



40 R¹ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de 3000 g/mol a 6000 g/mol y un contenido de óxido de etileno del 20 al 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter; R² tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de 800 g/mol a 2900 g/mol y un contenido de óxido de etileno del 20 al 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter; R³ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de 130 g/mol a 800 g/mol y un contenido de óxido de etileno del 0 al 75 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter; R⁴ es un grupo alquilo, alcarilo o

arilo, sustituido o no, de C₁ a C₁₂;

B deriva de un resto capaz de experimentar hidrosilación;

Z se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, restos alquilo o aralquilo C₁-C₈, -C(O)Z¹, -C(O)OZ¹ y -C(O)NHZ¹, donde Z¹ representa restos alquilo o arilo C₁-C₈ monofuncionales;

5 cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en R¹, R², R³ y R⁴;

x tiene un valor de 40 a 150;

y tiene un valor de 5 a 40 y equivale a a + b + c + d, donde b o c, pero no ambos, pueden ser 0, d/(a + b + c) es un valor de 0 a 1 y a + b > 0; x/y ≤ 7; n ≥ 4 y e, f y g se definen por el peso molecular requerido por el poliéter.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde x/y ≤ 6.

10 7. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde x/y tiene un valor de 3 a 7.

8. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde x/y tiene un valor de 4 a 7.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad c.

15 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde la unidad a tiene un peso molecular promedio de mezcla de 4000 Dalton a 4500 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 %; la unidad b tiene un peso molecular promedio de mezcla de 1400 Dalton a 1600 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 % y la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de 400 Dalton a 600 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 %.

20 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad d.

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad c y una unidad d.

13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en donde el tensioactivo comprende una unidad a y una unidad c.

25 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde la unidad a tiene un peso molecular promedio de mezcla de 4000 Dalton a 4500 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 % y la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de 400 Dalton a 600 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 %.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-14, en donde el tensioactivo está presente en la composición en la concentración de 0,1 ppcp a 5 ppcp, donde ppcp son partes por cien partes de polioli.

30 16. Un procedimiento para producir un material laminar o una estructura de material compuesto, comprendiendo el procedimiento unir por calor un sustrato a una espuma de poliuretano, en donde la espuma de poliuretano se produce haciendo reaccionar una composición que comprende:

(a) un poliéter polioli que contiene una funcionalidad de 2 a 6 y un peso molecular promedio numérico de 1000 g/mol a 10 000 g/mol;

35 (b) un poliisocianato;

(c) al menos un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano;

(d) un aditivo para laminación a la llama;

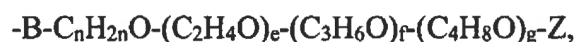
(e) un aditivo para retardo de llama;

(f) al menos un agente soplador que comprende agua y

40 (g) un tensioactivo de silicona que comprende polímero que contiene silicona de la fórmula:



donde R¹, R² y R³ son poliéteres de poli(óxido de alquilenos) de la fórmula:



- R¹ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de 3000 g/mol a 6000 g/mol y el contenido de óxido de etileno es del 20 al 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter; R² tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de 800 g/mol a 2900 g/mol y el contenido de óxido de etileno es del 20 al 60 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter; R³ tiene un peso molecular promedio de mezcla en el intervalo de 130 g/mol a 800 g/mol y el contenido de óxido de etileno es del 0 al 75 por ciento en peso del contenido de óxido de alquileo del poliéter; R⁴ es un grupo alquilo, alcarilo o arilo, sustituido o no, de C₁ a C₁₂;
- B deriva de un resto capaz de experimentar hidrosilación;
- Z se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, restos alquilo o aralquilo C₁-C₈, -C(O)Z¹, -C(O)OZ¹ y -C(O)NHZ¹, donde Z¹ representa restos alquilo o arilo C₁-C₈ monofuncionales;
- cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en R¹, R², R³ y R⁴;
- x tiene un valor de 40 a 150;
- y tiene un valor de 5 a 40 y equivale a a + b + c + d, donde b o c, pero no ambos, pueden ser 0, d/(a + b + c) es un valor de 0 a 1 y a + b > 0; x/y ≤ 7; n ≥ 4 y e, f y g se definen por el peso molecular requerido por el poliéter.
17. El procedimiento según la reivindicación 16, en donde x/y tiene un valor de 4 a 7.
18. El procedimiento según las reivindicaciones 16 o 17, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad c.
19. El procedimiento según la reivindicación 18, en donde la unidad a tiene un peso molecular promedio de mezcla de 4000 Dalton a 4500 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 %; la unidad b tiene un peso molecular promedio de mezcla de 1400 Dalton a 1600 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 % y la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de 400 Dalton a 600 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 %.
20. El procedimiento según las reivindicaciones 16 o 17, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad b y una unidad d.
21. El procedimiento según las reivindicaciones 16 o 17, en donde el tensioactivo comprende una unidad a, una unidad c y una unidad d.
22. El procedimiento según las reivindicaciones 16 o 17, en donde el tensioactivo comprende una unidad a y una unidad c.
23. El procedimiento según la reivindicación 22, en donde la unidad a tiene un peso molecular promedio de mezcla de 4000 Dalton a 4500 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 % y la unidad c tiene un peso molecular promedio de mezcla de 400 Dalton a 600 Dalton y un contenido de óxido de etileno del 40 % al 50 %.
24. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16-23, en donde el sustrato se elige de madera, papel, metal, un material de cuero, un género, un plástico, una espuma o una combinación de dos o más de los mismos.
25. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16-23, en donde el sustrato se elige de un material de poli(cloruro de vinilo).