



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 625**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06014359 .1**
96 Fecha de presentación : **11.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1746129**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.01.2007**

54 Título: **Espumas de poliuretano ignífugas sin halógenos.**

30 Prioridad: **22.07.2005 DE 10 2005 034 269**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **LANXESS Deutschland GmbH**
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Hansel, Jan-Gerd;**
Tebbe, Heiko y
Dahmen, Hans

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 318 625 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).

ES 2 318 625 T3

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano ignífugas sin halógenos.

5 La presente invención se refiere a espumas de poliuretano ignífugas, que contienen como agente ignífugo bisfosfatos de tetraalquilo sin halógenos, así como a un procedimiento para la preparación de tales espumas y sus usos.

10 Las espumas de poliuretano se usan en muchos campos, como muebles, colchones, transporte, construcción e insonorización industrial. Para conseguir los exigentes requerimientos de protección frente al fuego, como los requeridos para materiales, entre otros, para el sector del equipamiento interior de automóviles, ferrocarriles y aviones así como para el aislamiento en construcción, se deben dotar a las espumas de poliuretano por lo general de agentes ignífugos. A tal fin se conoce una multiplicidad de distintos agentes ignífugos y que se pueden adquirir comercialmente. Su uso plantea no obstante múltiples problemas de aplicación o inconvenientes toxicológicos considerables.

15 Así aparecen con el uso de agentes ignífugos sólidos como, por ejemplo, melamina, polifosfato de amonio y sulfato de amonio, problemas técnicos de dosificación, que hacen necesarias múltiples modificaciones de los dispositivos de espumación, es decir, transformaciones y ajustes costosos.

20 Los agentes ignífugos usados frecuentemente fosfato de tris(cloroetilo) (peso molecular 285 g/mol) y fosfato de tris(cloroisopropilo) (peso molecular 327 g/mol) representan líquidos fácilmente dosificables. Sin embargo de los sistemas de espuma de poliuretano blanda de celda abierta para el equipamiento interior de automóviles se exige recientemente cada vez más que las emisiones gaseosas (compuestos orgánicos volátiles, COV) y sobre todo las emisiones condensables (empañamiento (fogging)) de estas espumas no superen los valores límites inferiores. Estos requerimientos ya no son cumplidos por los líquidos anteriormente citados debido a su peso molecular relativamente

25 bajo y a la volatilidad demasiado alta resultante de esto.
Por empañamiento se entiende la condensación no deseada de componentes volátiles evaporados del equipamiento interior de vehículos, en planchas de vidrio, de forma particular en el parabrisas. Este fenómeno se puede valorar cuantitativamente según la norma DIN 75201. La industria del automóvil exige típicamente que el condensado del empañamiento sea inferior a 1 mg según el procedimiento de la norma DIN 75201 B.

30 El fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo) igualmente líquido tiene con un peso molecular de 431 g/mol una volatilidad tan baja que se pueden alcanzar buenos índices de empañamiento. Sin embargo se prefieren desde el punto de vista ecotoxicológico así como en base a fenómenos de combustión relativos a densidad de humo y toxicidad de humo frecuentemente sistemas de agentes ignífugos sin halógenos. También por motivos técnicos de aplicación pueden ser de especial interés agentes ignífugos sin halógenos. De esta forma se observa, por ejemplo, con el uso de agentes ignífugos halogenados fuertes fenómenos corrosivos en las piezas de equipos usadas para el laminado a la llama de espumas de poliuretano. Esto se puede reducir en las emisiones de ácido halogenhídrico que se da con la laminación a la llama de espumas de poliuretano que contienen halógeno.

35 Como laminación a la llama se designa a un procedimiento para la unión de materiales textiles y espumas, en el que un lado de una lámina de espuma se funde con ayuda de una llama e inmediatamente a continuación se prensa con una banda textil.

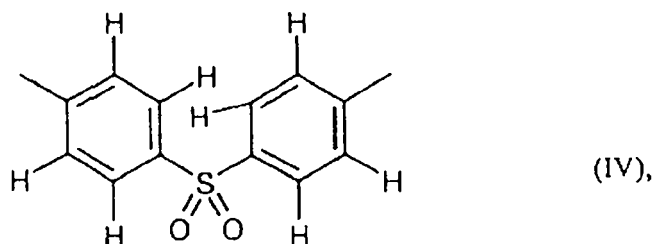
40 Los sistemas de agentes ignífugos líquidos sin halógenos conocidos hasta ahora como, por ejemplo, fosfato de trietilo u otros fosfatos de alquilo o arilo como, por ejemplo, fosfato de difenilcresilo, satisfacen los requerimientos anteriormente citados en COV y/o fogging reducido sólo de forma insuficiente o no muestran efecto ignífugo suficiente.

45 En los documentos JP 2004339409 y JP 2004352773 A2 se describe éster tetraétilico de ácido etilenglicol-1,2-difosfórico como agente ignífugo para espumas de poliuretano. Debido a su bajo peso molecular de 334 g/mol este es demasiado volátil para que sea posible un empañamiento reducido.

50 Soluciones en lo referente a baja contribución al empañamiento las ofrecen ésteres de ácido fosfórico reactivos que portan grupos reactivos (documento DE-OS 4342972) o ésteres de ácido fosfónico (documento DE-PS 19927548). Estos reaccionan con el poliisocianato usado para la preparación de espuma y se incorporan así al poliuretano. Por tanto muestran muy poca contribución al empañamiento. No obstante su procesamiento es difícil ya que alteran las reacciones de isocianato durante la espumación. La calidad de la espuma de una espuma de poliuretano depende de la sintonización del sistema de catalizador con las reacciones concurrentes de los poliisocianatos con los polioles y dado el caso con el agua. Si se incorpora ahora con un agente ignífugo que porte grupos hidroxilo un componente reactivo adicional, entonces se puede llegar a deficiencias de preparación como, por ejemplo, contracción o fisuras. El sistema de catalizador consistente frecuentemente en varios componentes se debe sintonizar entonces considerando los estabilizadores, agentes expansivos, reguladores de celda y dado el caso otros componentes usados en cuanto a reactividad del agente ignífugo. Esta sintonización requiere trabajos de desarrollo intensivos en tiempo. Adicionalmente se debe

65 usar una cantidad adicional de poliisocianato lo que no es deseable por motivos económicos.
El documento US 2.782.128 describe el uso de ésteres de tetraalquilo de ácidos bisfosfóricos alifáticos como, por ejemplo, bis(dipropilfosfato) de dietilenglicol o bis(dipropilfosfato) de 1,4-butilenglicol, como plastificantes para el

un resto de fórmula general (IV),



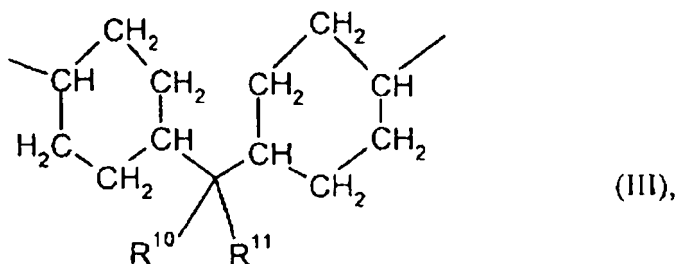
o un resto de fórmula $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$,

15 R^{10} y R^{11} representan independientemente uno de otro H o alquilo C_1 a C_4 o R^{10} y R^{11} juntos representan un anillo opcionalmente sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de C y

20 R^{12} representa un resto alquilenos C_2 a C_8 de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno.

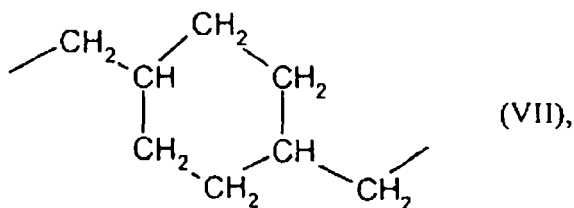
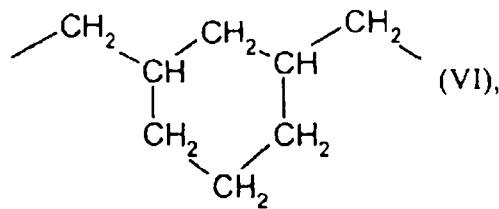
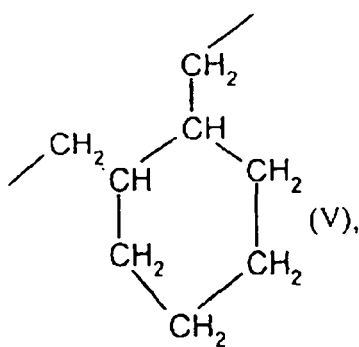
En una forma de realización especialmente preferida adicional R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales y significan bien etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo o n-butoxietilo.

25 En una forma de realización especialmente preferida A es un resto alquilenos C_4 a C_6 de cadena lineal, o igualmente una agrupación de fórmula general (III)



en la que

40 R^{10} y R^{11} son iguales y significan metilo, o una agrupación de fórmulas (V); (VI) o (VII),



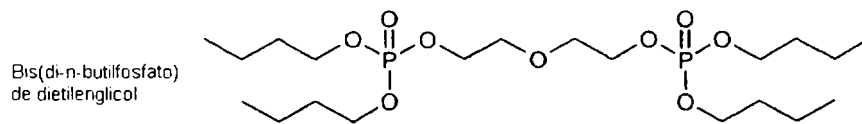
ES 2 318 625 T3

o A es una agrupación $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, en la que a es un número de 1 a 2, y R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales y significan H, o A es una agrupación $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6)_c-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-(\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, en la que c y d son independientemente uno de otro un número de 1 a 2, R^9 es una agrupación de fórmula general (II) y R^{10} y R^{11} son iguales y significan metilo.

5

De forma particular con especial preferencia las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención contienen uno o varios de los bisfosfatos de tetraalquilo de las siguientes fórmulas específicas (VIII) a (XII):

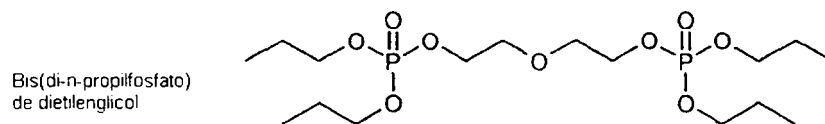
10



15

(VIII)

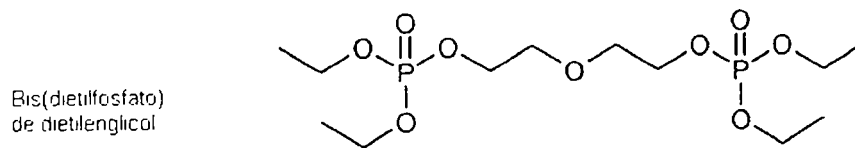
20



25

(IX)

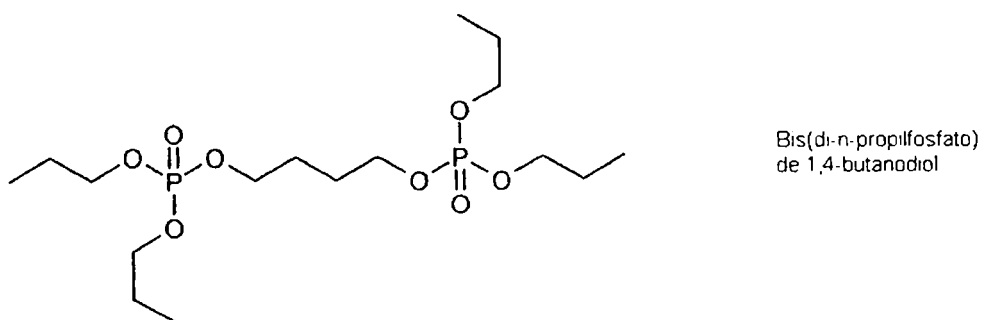
30



35

(X)

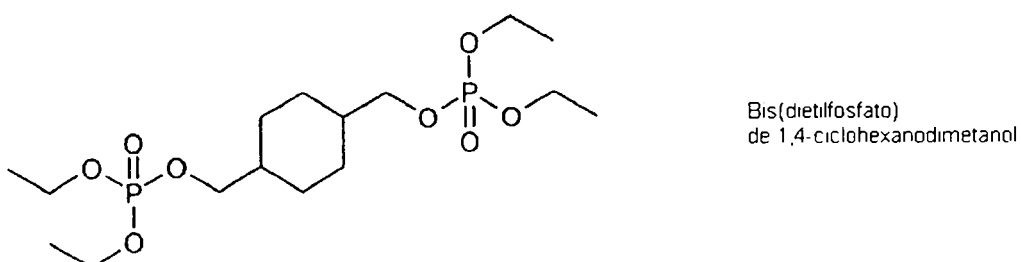
40



50

(XI)

55



65

(XII)

ES 2 318 625 T3

Preferiblemente los bisfosfatos de tetraalquilo de fórmula general (I) se tratan a las temperaturas de procesamiento de compuestos líquidos. Por temperatura de procesamiento se entiende a este respecto la temperatura a la que se alimentan las materias primas de poliuretano a los equipos de dosificación y mezcla de las instalaciones de espumación. Por lo general se selecciona aquí en función de las viscosidades de los componentes y de la concepción de los equipos de dosificación, temperaturas entre 15 y 90°C, preferiblemente entre 20 y 80°C.

Preferiblemente los bisfosfatos de tetraalquilo que se usan de acuerdo con la invención presentan una baja volatilidad. Esto significa que la volatilidad de los bisfosfonatos de tetraalquilo que se usan de acuerdo con la invención es más baja que la volatilidad de fosfato de tris(cloroisopropilo).

Se prefieren los bisfosfatos de tetraalquilo que se pueden usar de acuerdo con la invención frente a otros materiales de partida usados para la preparación de espumas de poliuretano, de forma particular frente a isocianatos, no reactivos. Esta afirmación se basa en la reactividad anteriormente aclarada de agentes ignífugos frente a isocianatos.

Las espumas de poliuretano ignífugas de acuerdo con la invención se preparan haciendo reaccionar poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con isocianato con agentes expansivos, estabilizadores, activadores y/o otros coadyuvantes y aditivos habituales en presencia de bisfosfatos de tetraalquilo sin halógenos, sin grupos hidroxilo.

Se usan bisfosfatos de tetraalquilo en una cantidad de 0,5 a 30 partes, preferiblemente de 3 a 25 partes, referido a 100 partes de componente polioli.

Las espumas de poliuretano son espumas basadas en isocianato, que presentan sobre todo grupos uretano y/o isocianurato y/o alofanato y/o uretdiona y/o urea y/o carbodiimida. Se conoce la preparación de espumas basadas en isocianato y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-OS 1694142, DE-OS 1694215 y DE-OS 1720768 así como del *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, Polyurethane, publicado por G. Oertel. Editorial Carl-Hanser Munich, Viena 1993.

Las espumas de poliuretano se diferencian a groso modo en espumas blandas y duras. Ciertamente las espumas blandas y duras pueden presentar fundamentalmente aproximadamente la misma densidad específica y composición, sin embargo las espumas de poliuretano blandas están reticuladas mínimamente y presentan bajo sollicitación de presión poca resistencia a la deformación. Por el contrario a esto, la estructura de las espumas de poliuretano duras está constituida por unidades altamente reticuladas y la espuma de poliuretano dura muestra bajo sollicitación de presión una resistencia a la deformación muy alta. La espuma de poliuretano típica es de celda cerrada y presenta una conductividad térmica muy baja. En primer lugar en la preparación de poliuretanos, que procede con la reacción de polioles con isocianatos, se influye con la estructura y masa molecular del polioli así como con la reactividad y cantidad (funcionalidad) de grupos hidroxilo contenidos en el polioli, en la estructura de espuma posterior y en sus propiedades. Otras particularidades en cuanto a espumas duras y blandas, los materiales de partida que se pueden usar para su preparación así como al procedimiento para su preparación se encuentra en Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Wittbecker, Donald-Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Kart-Ludwig Noble y Hans Georg Wussow: "Polyurethanes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005*, Electronic Release, séptima edición, capítulo 7 ("Foams"), Wiley-VCH, Weinheim 2005.

Preferiblemente las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan pesos específicos de 16 a 130 kg/m³. Con especial preferencia presentan pesos específicos de 20 a 40 kg/m³.

Para la preparación de espumas basadas en isocianato se usan los siguientes componentes de partida:

1. poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos (por ejemplo, W. Siefken in *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 562, páginas 75 a 136), por ejemplo aquellos de fórmula Q(NCO)_n, en a que n = 2 a 4, preferiblemente 2 a 3, y Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferiblemente 6 a 10 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferiblemente 5 a 10 átomos de C, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15, preferiblemente 6 a 13 átomos de C o un resto hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferiblemente 8 a 13 átomos de C. En general los poliisocianatos son con especial preferencia aquellos que se pueden obtener técnicamente fácilmente, que se derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato y/o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato.
2. Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol ("componente polioli"). Con esto se entiende además compuestos que presentan grupos amino, grupo tio o grupos carboxilo, preferiblemente compuestos que presentan grupos hidroxilo, de forma particular compuestos que presentan de 2 a 8 grupos hidroxilo. Si la espuma de poliuretano debe ser una espuma blanda, entonces se usan preferiblemente polioles con pesos moleculares de 2.000 a 8.000 g/mol y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula. Si por el contrario se prepara una espuma dura, entonces se usan preferiblemente polioles muy ramificados con pesos moleculares de 400 a 1.000 g/mol y de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. Los polioles se tratan de poliéteres y poliésteres así como policarbonatos y poliesteramidas, como se conocen para la preparación de poliuretanos homogéneos y en forma de celda y como se describen, por ejemplo, en el documento DE-OS 2832253. Son preferidos de acuerdo con la invención los poliéteres y poliésteres que presentan al menos dos grupos hidroxilo.

ES 2 318 625 T3

Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden preparar también como espumas duras o blandas mediante elección de las sustancias de partida correspondientes de acuerdo con el estado de la técnica.

5 Dado el caso se pueden usar como componentes de partida adicionales compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos y un peso molecular de 32 a 399. También se entiende en este caso con esto compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tio y/o grupos carboxilo, preferiblemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes de alargamiento de cadena o agentes reticulantes. Estos compuestos presentan por
10 lo general de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 átomos de hidrógeno capaces de reaccionar frente a isocianatos. Ejemplos de estos se describen igualmente en el documento DE-OS 2832253.

15 3. Agua y/o sustancias orgánicas poco volátiles como agentes expansivos, por ejemplo, n-pentano, i-pentano, ciclopentano, alcanos que contienen halógeno, como triclorometano, cloruro de metileno o clorofluoroalcanos, CO₂ y otros.

20 4. Dado el caso se usan conjuntamente coadyuvantes y aditivos, como catalizadores del tipo conocido, aditivos tensioactivos, como emulsionantes y estabilizadores de espuma, retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida como ácido clorhídrico o halogenuros de ácido orgánicos, además de reguladores de celda del tipo conocido como parafinas o alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano así como pigmentos o colorantes y otros agentes ignífugos, además de estabilizadores frente a influencias del envejecimiento e inclemencias meteorológicas, inhibidores de la coloración del núcleo, plastificantes y sustancias de acción fungistática y bacteriostática así como cargas, como sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbón o creta lavada (documento DE-OS 2732292). Como inhibidores de la coloración del núcleo pueden
25 estar contenidos de forma particular trialquilfenoles impedidos estéricamente, ésteres de alquilo de ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, benzofuran-2-ona, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles.

30 Como otros agentes ignífugos además de los bisfosfatos de tetraalquilo pueden estar contenidos en las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención dado el caso

35 a) compuestos de fósforo orgánicos como, por ejemplo, fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bisfosfatos aromáticos, bis (difenilfosfato) de neopentilglicol, ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro como, por ejemplo, fosfato de tris(cloroisopropilo) o fosfato de tris(dicloropropilo), metanofosfonato de dimetilo, etanofosfonato de dietilo, propanofosfonato de dimetilo, fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano.

40 b) Compuestos de fósforo inorgánicos como, por ejemplo, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina,

c) compuestos de nitrógeno como, por ejemplo, melamina, cianurato de melamina,

45 d) compuestos de bromo como, por ejemplo, ésteres alquílicos de un ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromo preparados a partir de anhídrido de ácido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo, difeniléteres que contienen bromo, o

50 e) agentes ignífugos inorgánicos como, por ejemplo, hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expandido o minerales arcillosos.

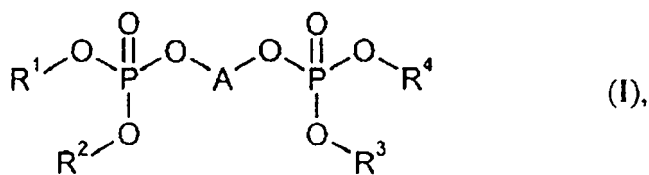
55 Otros ejemplos de aditivos y estabilizadores de espuma tensioactivos de uso conjunto de acuerdo con la invención dado el caso así como reguladores de celda, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias que retardan la llama, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias de acción fungistática y/o bacteriostática así como particularidades de la forma de uso y acción de estos aditivos se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editorial Carl-Hanser, Munich, 1993, en las páginas 104 a 123.

60 Pero es también objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano ignífugas mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos y agentes expansivos, estabilizadores, catalizadores, activadores habituales y/o otros coadyuvantes y aditivos habituales de 20 a 80°C, caracterizado porque se usan agentes ignífugos en una cantidad de 0,5 a 30 partes, referido a 100 partes de componente polioliol, bisfosfatos de tetraalquilo sin halógenos, sin grupos hidroxilo con un peso molecular de al menos 350 g/mol.

65

ES 2 318 625 T3

En una forma de realización preferida se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención bisfosfatos de tetraalquilo de fórmula general (I)



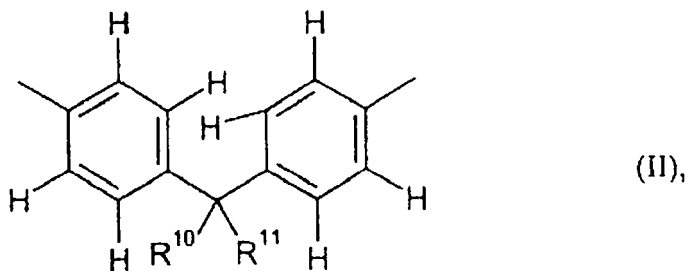
en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ representan independientemente unos de otros un resto alquilo C_1 a C_8 o alcoxi C_1 a C_4 -etilo,

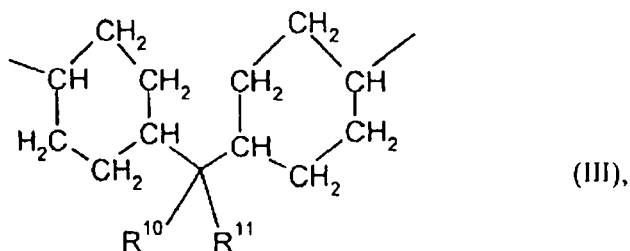
A representa un resto alquileo C_4 a C_{20} de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, una agrupación $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, una agrupación $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, una agrupación $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, en la que a es un número de 1 a 5, una agrupación $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{S}(\text{O})_b-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8-$, en la que b es un número de 0 a 2, o una agrupación $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6)_c-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-(\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, en la que c y d son independientemente uno de otro números de 1 a 5, y

$\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$ representan independientemente uno de otro H o metilo,

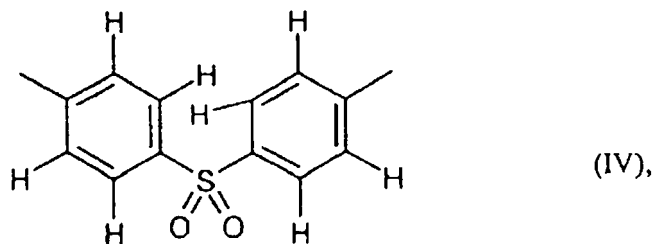
R^9 representa una agrupación $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, una agrupación $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, un resto de fórmula general (II),



un resto de fórmula general (III),



un resto de fórmula general (IV),



o un resto de fórmula $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{12}-\text{C}(=\text{O})-$,

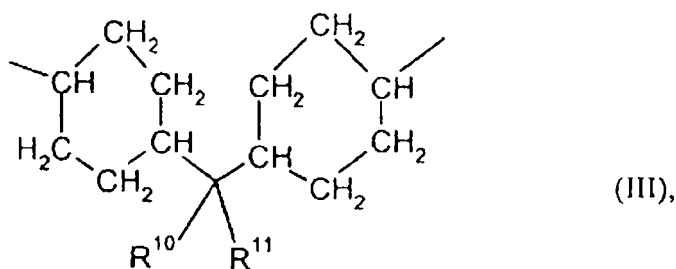
ES 2 318 625 T3

R¹⁰ y R¹¹ representan independientemente uno de otro H o alquilo C₁ a C₄ o R¹⁰ y R¹¹ juntos representan un anillo opcionalmente sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de C y

R¹² representa un resto alquileno C₂ a C₈ de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno.

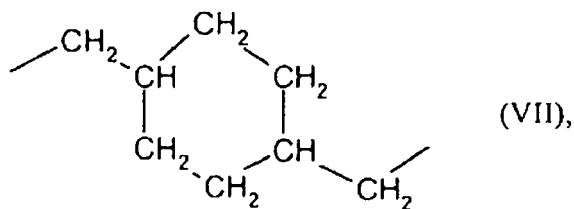
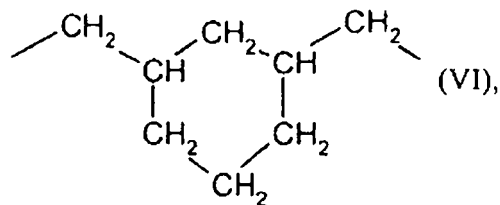
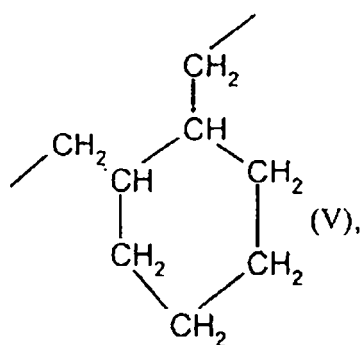
En una forma de realización preferida adicional R¹, R², R³ y R⁴ son iguales y significan bien etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o n-butoxietilo.

En una forma de realización preferida adicional A es un resto alquileno C₄ a C₆ de cadena lineal o igualmente una agrupación de fórmula general (III)



en la que

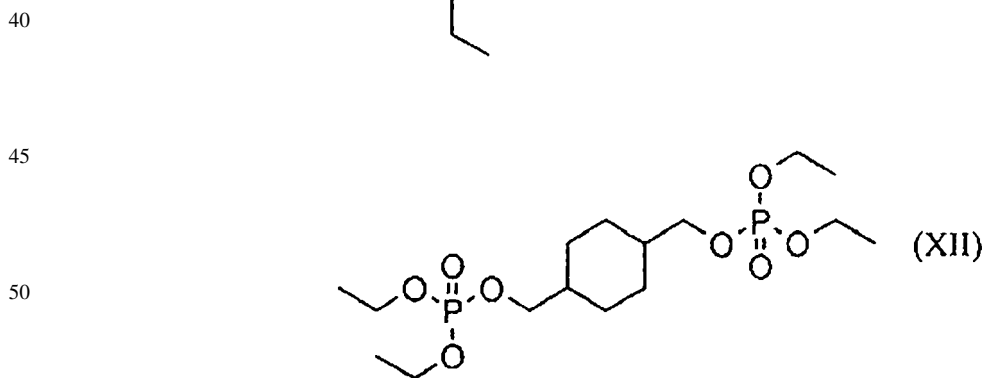
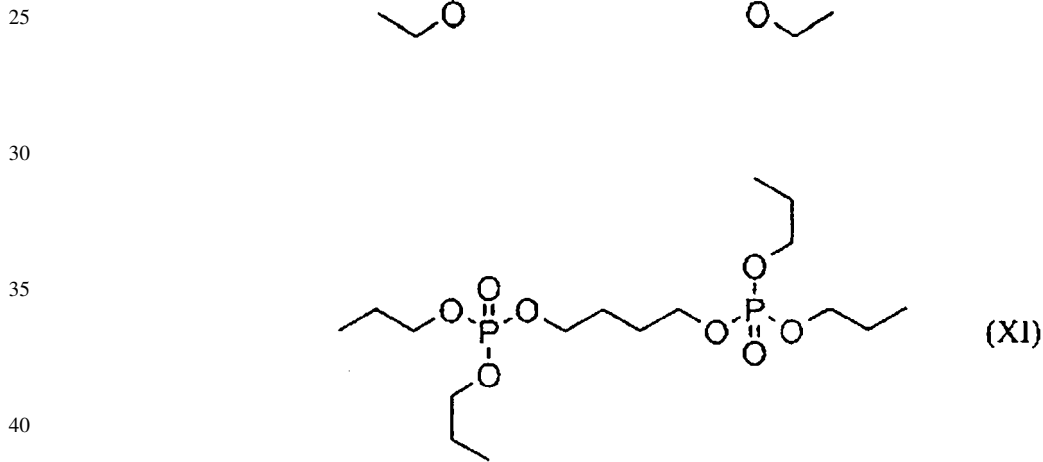
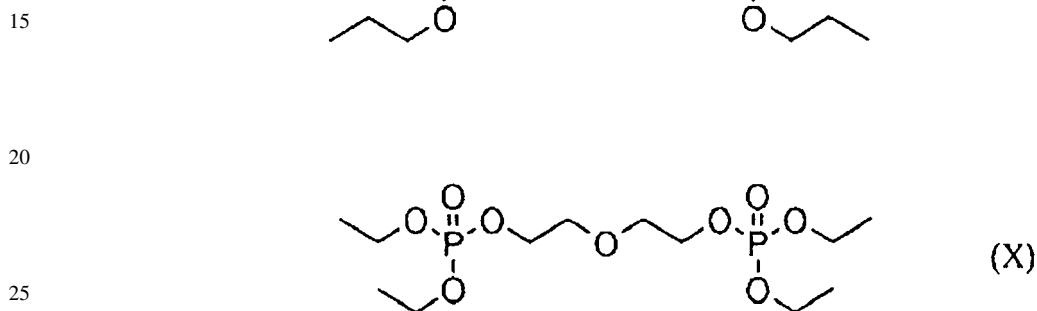
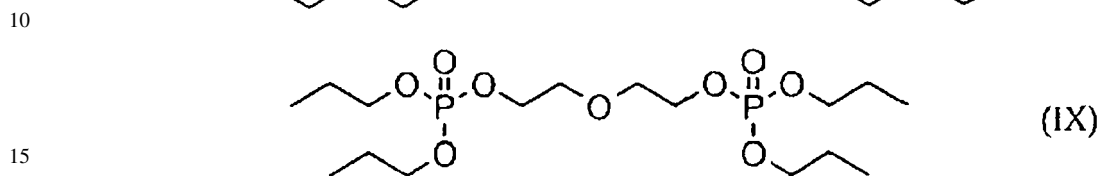
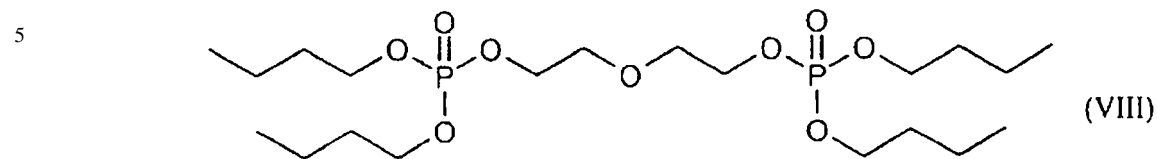
R¹⁰ y R¹¹ son iguales y significan metilo, o una agrupación de fórmulas (V), (VI) o (VII),



o A es una agrupación $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, en la que a es un número de 1 a 2, y R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son iguales y significan H, o

A es una agrupación $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6)_c-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-(\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, en la que c y d son independientemente uno de otro un número de 1 a 2, R⁹ es una agrupación de fórmula general (II) y R¹⁰ y R¹¹ son iguales y significan metilo.

De forma particular se usan con especial preferencia en el procedimiento de acuerdo con la invención uno o varios de los bisfosfatos de tetraalquilo de las siguientes fórmulas específicas (VIII) a (XII):



55 En la realización del procedimiento para la preparación de las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención se hacen reaccionar los componentes de reacción anteriormente descritos según el procedimiento de una etapa conocido, el procedimiento del prepolímero o el procedimiento del semiprepolímero, sirviendo frecuentemente dispositivos de máquinas, por ejemplo, aquellos que se describen en el documento US 2.764.565. Se describen particularidades sobre los dispositivos de procesamiento que se tienen en cuenta también de acuerdo con la invención, en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Polyurethane, publicado por G. Oertel, editorial Carl-Hanser, Munich, Viena 1993, en las páginas 139 a 192.

60 Según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar también espumas que se endurecen en frío (documentos GB-PS 1162517, DE-OS 2153086). Evidentemente se pueden preparar también espumas mediante espumación en bloques o según el procedimiento de cinta de transporte doble conocido.

65 Se preparan espumas de poliisocianurato según los procedimientos y condiciones conocidas para tal fin.

ES 2 318 625 T3

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de espumas de poliuretano ignífugas como espumas duras o blandas en forma de preparación continua o discontinua o como artículos de moldeo espumados. Se prefiere el procedimiento de acuerdo con la invención en la preparación de espumas blandas, que se preparan mediante un procedimiento de espumación en bloques.

5

Los productos que se pueden obtener según la invención son de uso, por ejemplo, en: acolchados de muebles, forros textiles, colchones, asientos, preferiblemente asientos de avión o asientos de automóviles, apoyabrazos y elementos de construcción así como revestimientos de asientos y de herrajes.

10

Los bisfosfatos de tetraalquilo contenidos en las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención y/o usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son conocidos o bien se pueden preparar según procedimientos conocidos. A este respecto se tienen en cuenta a escala industrial materiales de partida disponibles que permiten la preparación sencilla de productos finales deseados.

15

La preparación del compuesto (VIII) bis(di-n-butilfosfato) de dietilenglicol, peso molecular 491 g/mol, número de registro CAS 62955-03-7, a partir de dietilenglicol, oxiclорuro de fósforo y n-butanol se describe en el documento US 4.056.480, ejemplos 1 y 2, columna 7, líneas 4 a 38.

20

La preparación del compuesto (IX) bis(di-n-propilfosfato) de dietilenglicol, peso molecular 434 g/mol, número de registro CAS 109598-81-4, a partir de dietilenglicol, triclорuro de fósforo, cloro y n-propanol se describe en el documento US 2.782.128, ejemplo 1, columna 2, línea 47 - columna 3, línea 21.

25

El compuesto (X) bis(dietilfosfato) de dietilenglicol, peso molecular 378 g/mol, número de registro CAS 500347-73-9, se puede preparar según el procedimiento indicado en el documento US 4.056.480 para la preparación del compuesto (VIII) con uso de dietilenglicol, oxiclорuro de fósforo y etanol.

30

La preparación del compuesto (XI) bis(di-n-propilfosfato) de 1,4-butanodiol, peso molecular 418 g/mol, número de registro CAS 109441-43-2, a partir de 1,4-butanodiol, triclорuro de fósforo, cloro y n-propanol se describe en el documento US 2.782.128, ejemplo 3, columna 3, línea 35 - columna 4, línea 3.

35

El compuesto (XII) bis(dietilfosfato) de 1,4-ciclohexanodimetanol, peso molecular 416 g/mol, se pueden preparar según el procedimiento indicado en el documento US 4.056.480, columna 8, líneas 5 a 39, para la preparación de bis (di-n-butilfosfato) de 1,4-ciclohexanodimetanol, número de registro CAS 62955-05-9, con uso de 1,4-ciclohexanodimetanol, oxiclорuro de fósforo y etanol.

40

Los bisfosfatos de tetraalquilo líquidos se dosifican bien. Estos no reaccionan con las otras sustancias de partida usadas para la preparación de espumas de poliuretano y por tanto son muy fáciles de procesar como aditivos. De forma sorprendente se pueden preparar espumas con los bisfosfatos de tetraalquilo que no sólo responden a los requerimientos de retardo de la inflamación, sino que también muestran índices de empañamiento especialmente bajos.

45

Se aclara la invención más detalladamente a partir de los siguientes ejemplos, sin que se deba provocar con ellos limitación alguna de la misma.

45 Ejemplos

Espuma blanda de poliuretano

50

Las partes indicadas se refieren al peso

Materiales usados

55

Componente	Función	Descripción
A	Poliol	Arcol® 1105 (Bayer MaterialScience), polieterpoliol con índice de OH 56 mg de KOH/g
B	Agente expansivo	Agua
C	Catalizador	NiAx® A-1 (GE Silicones, solución al 70% de bis(2-

65

ES 2 318 625 T3

		dimetilaminoetil)-éter en dipropilenglicol	
5	D	Catalizador	Desmorapid® SO (Rheinchemie), 2-etilhexanoato de estaño
	E	Estabilizador	Tegostab® B 8232 (Degussa), estabilizador de silicona
10	F1	Agente ignífugo	Fosfato de tris(cloroisopropilo), TCPP, número de registro CAS 13674-84-5
15	F2	Agente ignífugo	Fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo), TDCP, número de registro CAS 13674-87-8
20	F3	Agente ignífugo	Fosfato de difenilcresilo, número de registro CAS 26444-49-5
	F4	Agente ignífugo	Bis(dietilfosfato) de dietilenglicol, fórmula X, número de registro CAS 500347-73-9
25	G	Diisocianato	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), diisocianato de toluileno, mezcla de isómeros

30

Preparación de espumas de poliuretano blandas

35 Los componentes dados en la tabla 1 según tipo y cantidad con excepción del diisocianato (componente G) se agitaron hasta dar una mezcla homogénea. Luego se alimentó el diisocianato y se agitó brevemente de forma intensiva. Después de un tiempo de inicio de 15 a 20 segundos y un tiempo de subida de 200 a 220 segundos se obtuvo una espuma de poliuretano blanda con un peso específico de 33 kg/m³.

40 *Determinación de la ignifugidad*

45 Las espumas blandas de poliuretano se ensayaron según las prescripciones de Federal Motor Vehicle Safety Standard FMVSS-302 y se asignaron las clases de combustión SE (autoextinguible), SE/NBR (autoextinguible/sin velocidad de combustión), SE/B (autoextinguible/con velocidad de combustión), BR (velocidad de combustión) y RB (rápidamente combustible). Los ensayos de comportamiento en fuego se llevaron a cabo para cada ejemplo cinco veces. El peor resultado de cada serie de cinco se indica en la tabla 1.

50 *Determinación del empañamiento*

55 Se ensayó el comportamiento de empañamiento de las espumas de poliuretano blandas según la norma DIN 75201 B. Se dan en la tabla 1 las cantidades de condensado medidas.

60

65

ES 2 318 625 T3

TABLA 1

Composición (partes) y resultados del banco de ensayos del ejemplo E1 de acuerdo con la invención y de los ejemplos comparativos C1 a C4 no de acuerdo con la invención

Ejemplo	C1	C2	C3	C4	E1
A	100	100	100	100	100
B	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
D	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
E	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
F1		6			
F2			6		
F3				6	
F4					6
G	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9
Clase según MVSS	RB	No determinado	SE	BR	SE
Condensado de empañamiento [mg] según DIN 75201 B	0,3	17,8	0,8	0,8	0,8

Resultados

En ausencia de un agente ignífugo (ejemplo comparativo C1) la espuma de poliuretano blanda se quema rápidamente, pero muestra un índice de empañamiento muy bajo. La dotación con el agente ignífugo usado frecuentemente fosfato de tris(cloroisopropilo) (ejemplo comparativo C2) conduce a gran empañamiento. Ya una espuma con fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo) (ejemplo comparativo C3) puede cumplir el índice de empañamiento requerido por la industria del automóvil de 1 mg de condensado como máximo y conseguir la mejor clase de combustión SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de comportamiento en fuego. No obstante el fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo) conlleva las desventajas anteriormente descritas de un agente ignífugo que contiene halógenos. Con el uso del agente ignífugo sin halógenos fosfato de difenilcresilo (ejemplo comparativo C4) se evita este problema y también se consigue un índice de empañamiento inferior, pero el efecto ignífugo es insuficiente. El ejemplo 1 muestra que las espumas de poliuretano blandas sin halógenos de acuerdo con la invención se caracterizan por la mejor clase de combustión SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de comportamiento en fuego y por un índice de empañamiento muy bajo.

Espuma de poliuretano dura

Las partes indicadas se refieren al peso.

ES 2 318 625 T3

Materiales usados

Componente	Función	Descripción
A	Poliol	Stepanol® PS-2352 (Stepan), poliesterpoliol con índice de OH 240 mg de KOH/g
B	Agente expansivo	Agua
C	Agente expansivo	n-pentano
D	Catalizador	DABCO® K-15 (Air Products), formulación de octoato de potasio
E	Catalizador	DABCO® 2097 (Air Products), formulación de acetato de potasio
G	Catalizador	Polycat® 5 (Air Products), pentametildietilentriamina
H	Estabilizador	DABCO® DC-5598 (Air Products), estabilizador de silicona
I	Diisocianato	Desmodur® 44 V 40 L (Bayer MaterialScience), difenilmetanodiisocianato polimérico, contenido en isocianato: 31,5% en peso
F1	Agente ignífugo	Fosfato de tris(cloroisopropilo), TCPP, número de registro CAS 13674-84-5
F2	Agente ignífugo	Fosfato de trietilo, TEP, número de registro CAS 78-40-0
F3	Agente ignífugo	Bis(dietilfosfato) de dietilenglicol, fórmula X, número de registro CAS 500347-73-9

Preparación de espumas de poliuretano duras

Los componentes dados en la tabla 2 según tipo y cantidad con excepción del diisocianato (componente I) se agitaron hasta dar una mezcla homogénea. Luego se alimentó el diisocianato y se agitó brevemente de forma intensiva. Después de un tiempo de inicio de 15 a 20 segundos y un tiempo de subida de 200 a 220 segundos se obtuvo una espuma de poliuretano dura con un peso específico de 28 kg/m³.

Determinación de la ignifugidad

Se ensayaron las espumas duras de poliuretano según las prescripciones de la norma DIN 4102-1 y se asignaron las clases de combustión B2 (inflamabilidad normal) o B3 (ligera inflamabilidad). En este ensayo de pequeña combustión se determina la altura de la llama con una inflamación de 15 segundos. Esta es una medida de la efectividad de un agente ignífugo.

ES 2 318 625 T3

TABLA 2

Composición (partes) y resultados del banco de ensayos del ejemplo E2 de acuerdo con la invención y de los ejemplos comparativos C5 a C6 no de acuerdo con la invención

Ejemplo	V5	V6	E2
A	100	100	100
B	0,5	0,5	0,5
C	24,3	24,3	24,3
D	1,9	1,9	1,9
E	0,35	0,35	0,35
G	0,25	0,25	0,25
H	2,5	2,5	2,5
I	205	205	205
F1	25		
F2		25	
F3			25
Clase según norma DIN 4102-1	B2	B3	B2
Altura media de llama	143	146	125

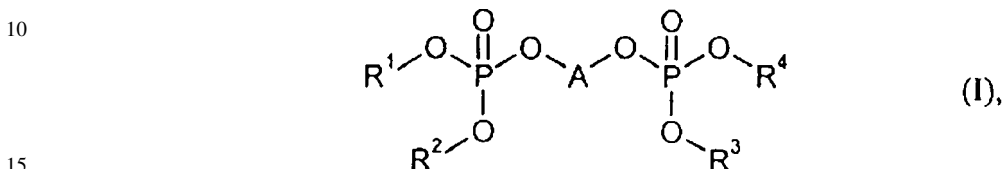
Resultados

Los ensayos muestran que con el agente ignífugo que contiene halógenos TCPP (ejemplo comparativo C5) se consigue una clasificación B2, frente al agente ignífugo TEP con la misma cantidad sin halógenos (ejemplo comparativo C6) que sólo se puede conseguir la clasificación B3. El ejemplo B2 con el agente ignífugo sin halógenos de acuerdo con la invención alcanza por contra la clasificación B2 con una altura de llama media inferior a la del ejemplo comparativo I con el agente ignífugo TCPP que contiene halógenos.

REIVINDICACIONES

1. Espumas de poliuretano ignífugas, que contienen como agentes ignífugos bisfosfatos de tetraalquilo sin halógenos, sin grupos hidroxilo con un peso molecular de al menos 350 g/mol.

2. Espumas de poliuretano ignífugas según la reivindicación 1, que contienen como agentes ignífugos bisfosfatos de tetraalquilo sin halógenos, sin grupos hidroxilo, de fórmula general (I)



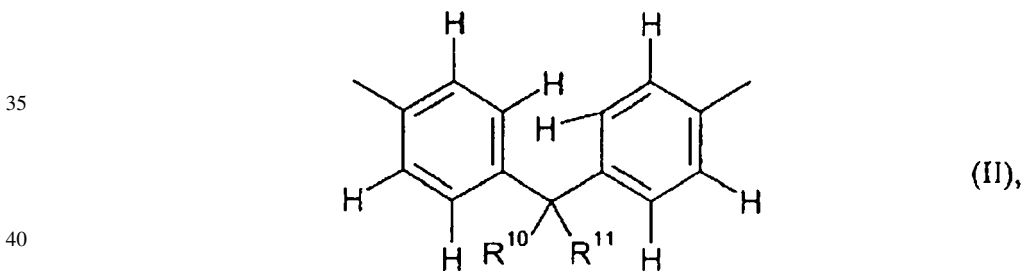
en la que

R¹, R², R³, R⁴ representan independientemente unos de otros un resto alquilo C₁ a C₈ o alcoxi C₁ a C₄-etilo,

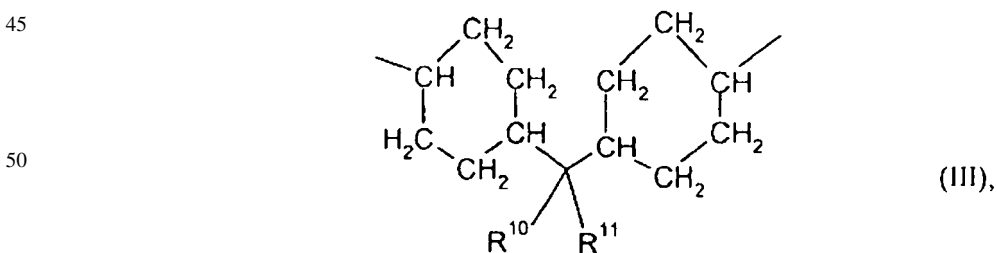
20 A representa un resto alquilenos C₄ a C₂₀ de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, una agrupación -CH₂-CH=CH-CH₂-, una agrupación -CH₂-C≡C-CH₂-, una agrupación -CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-, en la que a es un número de 1 a 5, una agrupación -CHR⁵-CHR⁶-S(O)_b-CHR⁷-CHR⁸-, en la que b es un número de 0 a 2, o una agrupación -(CHR⁵-CHR⁶)_c-O-R⁹-O-(CHR⁷-CHR⁸)_d-, en la que c y d son independientemente uno de otro números de 1 a 5, y

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ representan independientemente uno de otro H o metilo,

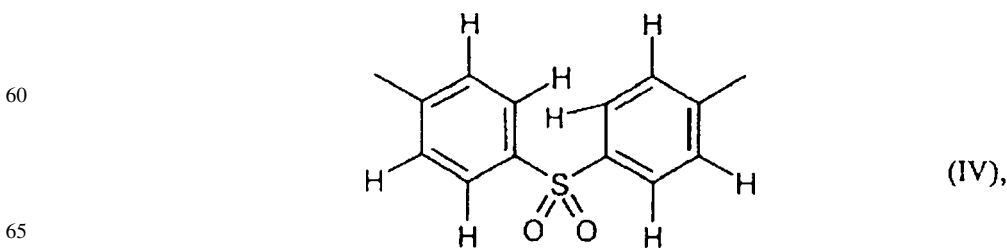
30 R⁹ representa una agrupación -CH₂-CH=CH-CH₂-, una agrupación -CH₂-C≡C-CH₂-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, un resto de fórmula general (II),



un resto de fórmula general (III),



un resto de fórmula general (IV),



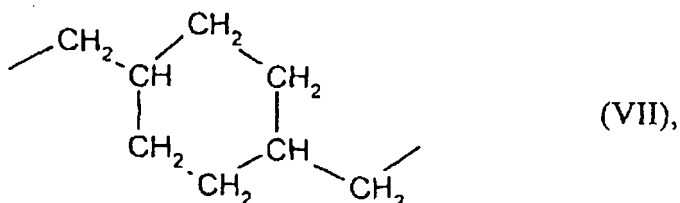
o un resto de fórmula -C(=O)-R¹²-C(=O)-,

ES 2 318 625 T3

R¹⁰ y R¹¹ representan independientemente uno de otro H o alquilo C₁ a C₄ o R¹⁰ y R¹¹ juntos representan un anillo opcionalmente sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de C y

R¹² representa un resto alquileo C₂ a C₈ de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno.

3. Espumas de poliuretano ignífugas según la reivindicación 2, **caracterizadas** porque A significa un resto alquileo C₄ a C₆, una agrupación de fórmula (VII)



o una agrupación -CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-, en la que a es un número de 1 a 3 y R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son todos iguales a H.

4. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque los bisfosfatos de tetraalquilo son bis(di-n-butilfosfato) de dietilenglicol, bis(di-n-propilfosfato) de dietilenglicol, bis(dietilfosfato) de dietilenglicol, bis(di-n-propilfosfato) de 1,4-butanodiol o bis(dietilfosfato) de 1,4-ciclohexanodimetanol.

5. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque además de los bisfosfatos de tetraalquilo se usan otros agentes ignífugos conocidos.

6. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque se trata a este respecto de espumas blandas o de espumas duras.

7. Procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano ignífugas mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno que pueden reaccionar con isocianatos y agentes expansivos, estabilizadores, activadores habituales y/o otros coadyuvantes y aditivos habituales de 20 a 80°C, **caracterizado** porque como agentes ignífugos se usan en una cantidad de 0,5 a 30 partes, referida a 100 partes de componente polioliol, bisfosfatos de tetraalquilo sin halógenos, sin grupos hidroxilo con un peso molecular de al menos 350 g/mol.

8. Uso de espumas de poliuretano según la reivindicación 1 en acolchados de muebles, forros textiles, colchones, asientos, apoyabrazos, elementos de construcción así como revestimientos de asientos y de herrajes.