



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 173**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09167599 .1**

96 Fecha de presentación : **11.08.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2154185**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54

Título: **Espumas de poliuretano ignífugas, sin halógenos con baja prevulcanización.**

30

Prioridad: **16.08.2008 DE 10 2008 038 054**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2011

73

Titular/es: **LANXESS DEUTSCHLAND GmbH**
51369 Leverkusen, DE

72

Inventor/es: **Friedrich, Anne;**
Hansel, Jan-Gerd y
Tebbe, Heiko

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 358 173 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

La presente invención se refiere a espumas de poliuretano ignífugas, sin halógenos con baja prevulcanización, que contienen como agente ignífugo una mezcla de al menos un poli(fosfato de arilo) y al menos un fosfato de monoarilo, así como a un procedimiento para la preparación de tales espumas y a su uso.

5 Las espumas de poliuretano se usan en muchos sectores como muebles, colchones, transporte, construcción y aislamiento industrial como plásticos. Para conseguir mayores requerimientos ignífugos, como se requiere para materiales, entre otros, para los campos del equipamiento interior de automóviles, trenes y aviones, así como el aislamiento en construcción, las espumas de poliuretano se deben dotar por lo general de agentes ignífugos. A tal fin se conoce una pluralidad de distintos agentes ignífugos y se pueden adquirir comercialmente. Su aplicación da lugar por el contrario a muchos y considerables problemas técnicos de aplicación o consideraciones toxicológicas.

10 De este modo con el uso de agentes ignífugos sólidos como, por ejemplo, melamina, polifosfato de amonio y sulfato de amonio aparecen problemas de dosificación debidos a la sedimentación o agregación, que hacen necesarias muchas modificaciones de los dispositivos de espumación, es decir, transformaciones y ajustes costosas.

15 Los agentes ignífugos usados frecuentemente fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(cloroisopropilo) y fosfato de tris(dicloroisopropilo) constituyen líquidos fácilmente dosificables. Sin embargo los sistemas de espumas flexibles de poliuretano de célula abierta para el equipamiento interior de automóviles requieren cada vez más en los últimos tiempos que las emisiones en forma gaseosa (compuestos orgánicos volátiles, COV) y sobre todo las emisiones condensables (empañamiento) de estas espumas no superen bajos valores límite. Estos requerimientos no se cumplen por parte de los líquidos citados debido a su alta volatilidad.

20 Con empañamiento se entiende la condensación no deseada de componentes volátiles vaporizados desde el equipamiento interior de vehículos en lunas, de forma particular en la luna parabrisas. Este fenómeno se puede valorar cuantitativamente según la norma DIN 75201. La industria del automóvil requiere de forma típica que el empañamiento-condensado según el procedimiento de la norma DIN 75201 B pueda ser inferior a 1 mg.

25 Adicionalmente se prefieren desde el punto de vista ecotoxicológico así como debido al mejor comportamiento frente al fuego en lo referente a densidad del gas de combustión y toxicidad del gas de combustión, agentes ignífugos sin halógenos. También pueden ser de especial interés por motivos de aplicación industrial agentes ignífugos sin halógenos. De este modo se observa, por ejemplo, con el uso de agentes ignífugos halogenados fuertes fenómenos de corrosión en las piezas de equipos usados para el laminado a la llama de espumas de poliuretano. Esto se puede atribuir a las emisiones de ácido halogenhídricos que aparecen en el laminado a la llama de espumas de poliuretano que contienen halógenos.

30 Con laminado a la llama se hace referencia a un procedimiento para la unión de materiales textiles y espumas, en el que una cara de una lámina de espuma se funde con ayuda de una llama e inmediatamente después se prensa con una banda textil.

35 Por parte de la industria del automóvil y del mobiliario se requiere cada vez más el uso de agentes ignífugos que provoquen de forma particular en espumas de poliuretano de célula abierta la menor prevulcanización posible.

40 Con prevulcanización se entiende la descoloración no deseada en espumas de poliuretano. La prevulcanización es provocada supuestamente por degradación térmica y oxidativa de la espuma de poliuretano en presencia de agua. Los ensayos mecánicos mostraron que la descoloración es debida a los productos de oxidación de aminas aromáticas que resultan de la hidrólisis de los grupos isocianato [Luda, M. P., Bracco, P., Costa, L., Levchik, S. V. (2004). Discoloration in Fire Retardent Flexible Polyurethane Foam. Part I. Characterization, Polym. Degrad. Stab., 83: 215–220 ; Levchik, S. V., Luda, M. P., Bracco, P., Nada, P., Costa, L. (2005). Discoloration in Fire Retardent Flexible Polyurethane Foam, J. Cellular Plast., 41 (3): 235–250]. La prevulcanización se observa por lo general en el centro del bloque de espuma de poliuretano ya que aquí la temperatura interna se mantiene elevada durante periodos prolongados de tiempo.

45 Los agentes ignífugos pueden ejercer una influencia considerable en el proceso de prevulcanización de una espuma de poliuretano. Como agentes ignífugos de baja prevulcanización se consideran difeniléteres bromados, ésteres dialquílicos de ácido tetrabromoftálico y fosfatos de arilo. La combinación de baja prevulcanización y ausencia de halógenos se da por tanto sólo en fosfatos de arilo.

50 El fosfato de trifenilo es un fosfato de arilo fácilmente disponible y se conoce por ejemplo del documento EP 0 170 206 A1 como agente ignífugo de alta calidad en espumas de poliuretano. Sin embargo se aprecia como desventaja agravante el hecho de que el fosfato de trifenilo presente un punto de fusión de 49 °C y por tanto con una temperatura de procesamiento de aproximadamente 20 °C comporta los problemas anteriormente descritos del uso de agentes ignífugos sólidos.

55

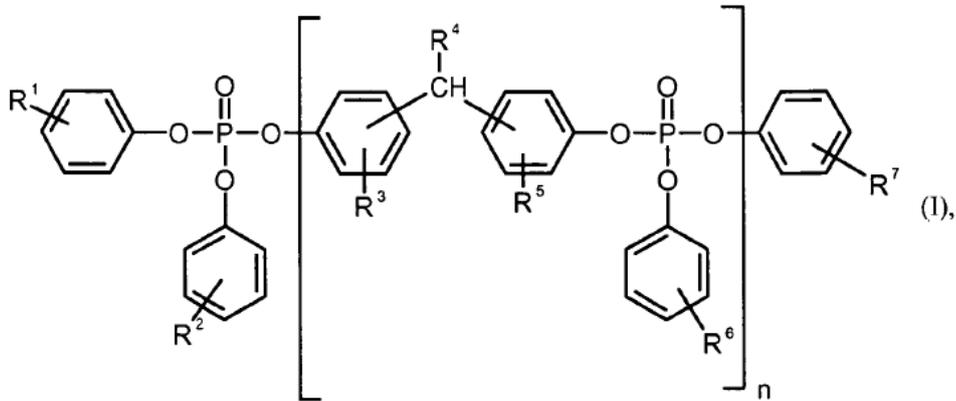
5 Los fosfatos de arilo sustituidos con alquilo como, por ejemplo, fosfato de difenilcresilo (documento EP-A 0 308 733), son por lo general líquidos y por tanto fáciles de procesar como agentes ignífugos para espumas de poliuretano. En el documento WO-A 2006119369 se describe un agente ignífugo líquido para espumas de poliuretano que se compone de una combinación de fosfato de trifenilo alquilados y un reticulante de poliol. El documento EP-A 1 506 256 describe mezclas de agentes ignífugos que contienen fosfatos de triarilo sustituidos con alquilo con fósforo para espumas de poliuretano. Se describen espumas de poliuretano ignífugas con baja prevulcanización que contienen los fosfatos de fenilo alquilados con proporciones de fosfito variables en el documento WO 2006060573 A1.

10 Los fosfatos de arilo sustituidos con alquilo contienen en comparación con el fosfato de trifenilo menos fósforo. El menor contenido en fósforo conduce a un menor efecto ignífugo.

Es objetivo de la presente invención proporcionar espumas de poliuretano ignífugas, sin halógenos, que se caractericen por bajos valores de empañamiento y a la vez baja prevulcanización. Los agentes ignífugos requeridos para tal fin deben encontrarse fácilmente disponibles, constituir líquidos de procesamiento simple y posibilitar una alta actividad con menor coste.

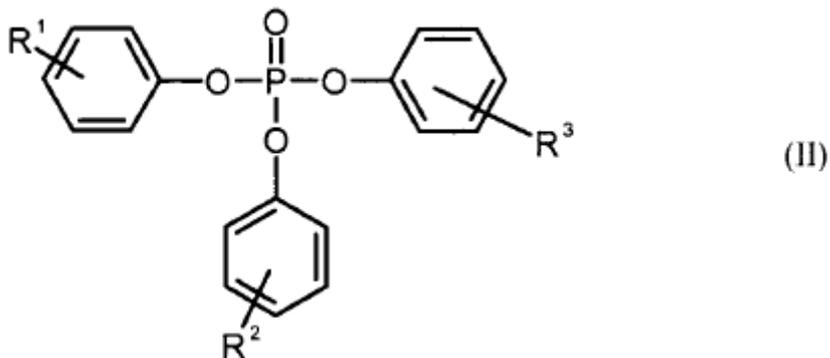
15 Este objetivo se consigue con espumas de poliuretano ignífugas, que contienen como agente ignífugo una mezcla de

a) al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I)



y

20 b) al menos un fosfato de monoarilo sin halógenos de fórmula general (II),



en las que

25 R¹, R², R³, R⁵, R⁶ y R⁷ representan respectivamente independientemente unos de otros H o un resto alquilo C₁ a C₄ de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

R⁴ representa H o un resto hidrocarburo C₁ a C₁₀ de cadena lineal, ramificada o cíclica y

n representa un número de 1 a 20.

El término "sin halógenos" significa que los poli(fosfatos de arilo) y fosfatos de monoarilo no contienen los elementos flúor, cloro, bromo y/o yodo en una proporción en masa mayor del 0,1 %.

A título aclaratorio es de reseñar que en el marco de la invención están comprendidos todas las definiciones y parámetros en combinaciones discrecionales citadas en lo sucesivo de forma general o de forma preferida.

5 Los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 así como el resto alquilideno puenteado R^4 -CH: pueden situarse según las fórmulas (I) y (II) independientemente unos de otros en el anillo de seis miembros relativamente respecto del enlace C-O en posición orto, meta y/o para.

Preferiblemente R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan independientemente unos de otros H o metilo, con especial preferencia R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan H.

Preferiblemente R^4 representa H, metilo o fenilo, con especial preferencia R^4 representa H.

10 Preferiblemente con los poli(fosfatos de arilo) de fórmula (I) se trata de mezclas de varios componentes estructuralmente similares, que se diferencian por ejemplo en el número n, los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 y/o los modelos de sustitución de estos restos, por ejemplo, orto, meta o para. En tales mezclas pueden estar contenidos además de los poli(fosfatos de arilo) lineales de fórmula (I) también otros poli(fosfatos de arilo) de cadena ramificada, en forma de estrella, cíclicos o reticulados de otro modo.

15 Las espumas de poliuretanos ignífugas y protegidas contra la prevulcanización contienen, referido a toda la espuma de poliuretano, preferiblemente

a) del 0,1 a 20 % en peso de poli(fosfatos de arilo) de fórmula (I) y

b) del 0,1 a 20 % en peso de fosfatos de monoarilo de fórmula (II).

En una forma especialmente preferida de la invención las espumas de poliuretano contienen:

20 a) del 0,5 a 16 % en peso de poli(fosfatos de arilo) de fórmula (I) y

b) del 0,5 a 16 % en peso de fosfatos de monoarilo de fórmula (II).

25 Preferiblemente la mezcla de poli(fosfatos de arilo) y fosfatos de monoarilo es a la temperatura de procesamiento un líquido. Con temperatura de procesamiento se entiende a este respecto la temperatura a la que las materias primas de poliuretano se alimentan a los equipos de dosificación y mezcla de los dispositivos de espumación. Por lo general se seleccionan aquí en función de las viscosidades de los componentes y configuración de los equipos de dosificación temperaturas entre 20 y 80 °C. Preferiblemente la mezcla líquida de poli(fosfatos de arilo) y fosfatos de monoarilo presenta a 20 °C una viscosidad entre 10 mPas y 5000 mPas, preferiblemente entre 50 mPas y 2000 mPas.

30 Los poli(fosfatos de arilo) y fosfatos de monoarilo contenidos en las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención son conocidos por el especialista en la técnica y se encuentran fácilmente disponibles. De forma especialmente ventajosa estos pueden estar contenidos, por ejemplo, en forma de una mezcla, cuando los fosfatos de monoarilo de fórmula (II) se hacen reaccionar con deshidratación con cantidades subestequiométricas de aldehídos R^4 -CHO, presentando R^4 el significado anteriormente citado, o sus derivados. Esto se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 001 215 A1.

35 Las espumas de poliuretano ignífugas de acuerdo con la invención se preparan preferiblemente haciendo reaccionar poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno capaces de reaccionar frente a isocianatos con agentes expansivos, estabilizadores, activadores habituales y/o otros coadyuvantes y aditivos habituales en presencia de poli(fosfatos de arilo) de fórmula (I) y fosfatos de monoarilo de fórmula (II) sin halógenos.

40 Con las espumas de poliuretano se trata de 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. La preparación de las espumas basadas en isocianato se conoce y se describe, por ejemplo en los documentos DE-OS 16 94 142 (= GB 1 211 405), DE-OS 16 94 215 (= US 3.580.890) y DE-OS 17 20 768 (= US 3.620.986) así como en Kunststoff-Handbuch tomo VII, Polyurethane, de G. Oertel, editorial Carl Hanser Munich, Viena 1993.

45 Las espumas de poliuretano se dividen a groso modo en espumas flexibles y rígidas. En concreto las espumas flexibles y rígidas pueden presentar fundamentalmente el mismo peso específico y composición, sin embargo las espumas flexibles de poliuretano están poco reticuladas y presentan bajo carga de presión una pequeña resistencia a la deformación. Por contraposición la estructura de las espumas rígidas de poliuretano se compone de unidades muy reticuladas y la espuma rígida de poliuretano muestra bajo carga de presión una resistencia a la deformación muy alta. La espuma rígida de poliuretano típica es de célula cerrada y presenta una baja conductividad térmica. Principalmente en la preparación de poliuretanos, que transcurre con la reacción de polioles con isocianatos, se influye con la estructura y masa molar del polioliol así como con la reactividad y número (funcionalidad) de los grupos hidroxilo contenidos en el polioliol en la estructura posterior de la espuma y sus propiedades. Otras particularidades en relación a espumas rígidas y flexibles, las sustancias de partida que se pueden usar para su preparación, así como respecto a los procedimientos para su preparación se encuentran 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, Karl-Ludwig Noble y Hans-Georg Wussow: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7ª ed., cap. 7 ("Foams"), Wiley-VCH, Weinheim 2005.

5 Preferiblemente las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan pesos específicos de 10 a 130 kg/m³. Con especial preferencia presentan pesos específicos de 15 a 40 kg/m³.

Para la preparación de espumas que se van a proteger de acuerdo con la invención basadas en isocianato se usan los siguientes componentes de partida:

10 1. Poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos (por ejemplo, W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136), preferiblemente aquellos de fórmula Q(NCO)_n, en la 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 de 5 a 10 átomos de C, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15, preferiblemente de 6 a 13 átomos de C o un resto hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferiblemente de 8 a 13 átomos de C. Son especialmente preferidos por lo general los poliisocianatos que se obtienen fácilmente industrialmente que se derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

20 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 poliol"). En estos se entienden además de compuestos que presentan grupos amino, grupos 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 se trata de una espuma flexible entonces se prefieren usar polioles con masas molares 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 rígida, entonces se prefieren usar polioles muy ramificados con masas molares 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, tal como se conocen para la preparación de poliuretanos homogéneos y de célula abierta y como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-OS 28 32 253 (= US 4.263.408) y EP 1 555 275 A2 (= US 2005 159 500). Son preferidos de acuerdo con la invención los poliéteres y poliésteres que presentan al menos dos grupos hidroxilo.

25 30 Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden preparar por tanto como espumas rígidas o espumas flexibles, fácilmente en correspondencia con el estado de la técnica, mediante elección de las sustancias de partida.

35 En una forma de realización preferida otros componentes de partida son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos y de un peso molecular de 32 a 399. También en este caso se entiende aquí 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 lo general de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos. Ejemplos de ellos se describen igualmente en el documento DE-OS 28 32 253 (= US 4.263.408).

40 4. Agua y/o sustancias volátiles como agentes expansivos, por ejemplo n-pentano, i-pentano, ciclopentano, alcanos que contienen halógeno, como triclorometano, cloruro de metileno o clorofluoroalcanos, gases, como CO₂ y otros. También se puede usar una mezcla de varios agentes expansivos.

45 5. En una forma de realización preferida adicional se usan coadyuvantes y aditivos, como catalizadores de tipo conocido, aditivos tensioactivos como emulsionantes y estabilizadores de espuma, retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias reactivas ácidas como ácido clorhídrico o halogenuros de ácido orgánicos, además de reguladores de célula de tipo conocido, como parafinas o alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos así como pigmentos o colorantes y otros agentes ignífugos, además de estabilizadores frente al envejecimiento e inclemencias meteorológicas, inhibidores de la descoloración, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacteriostático así como cargas como sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbón o creta levigada (documento DE-OS 27 32 292 = US 4.248.930). Como inhibidores de la descoloración pueden estar contenidos de forma particular trialkilfenoles estéricamente impedidos, ésteres de alquilo del ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, benzofuran-2-ona, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles.

50 6. En una forma de realización especialmente preferida pueden estar contenidos como agentes ignífugos adicionales además de la mezcla de poli(fosfatos de arilo) y fosfatos de monoarilo en las espumas de poliuretano

55 a) compuestos de fósforo orgánicos, de forma particular fosfato de trietilo, bisfosfatos alifáticos, neopentilglicol-bis(fosfato de difenilo), ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro como, por ejemplo, fosfato de tris(cloropropilo) o fosfato de tris(dicloropropilo), fosfonato de dimetilmetano, fosfonato de dietilmetano, fosfonato de dimetilpropano, fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano.

b) compuestos de fósforo en forma de sal, de forma particular fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, sales metálicas de ácidos dialquifosfónicos, sales metálicas de ácidos alcanofosfónicos,

c) compuestos de nitrógeno, de forma particular melamina, cianurato de melamina,

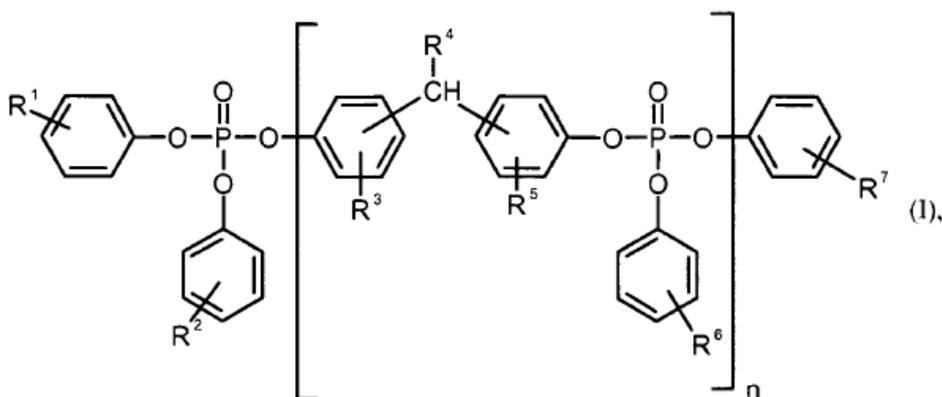
5 d) compuestos de cloro y bromo, de forma particular ésteres de alquilo de un ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromo preparados a partir de anhídrido de ácido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo y/o cloro,

e) agentes ignífugos inorgánicos, de forma particular hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expandido o minerales de arcilla.

10 Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma así como reguladores de célula, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias ignífugas, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias de efecto fungistático o bacteriostático de uso conjunto dado el caso de acuerdo con la invención así como particularidades sobre el uso y modo de acción de estos aditivos se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editorial Carl Hanser, Munich, 1993, en las páginas 104 a 123.

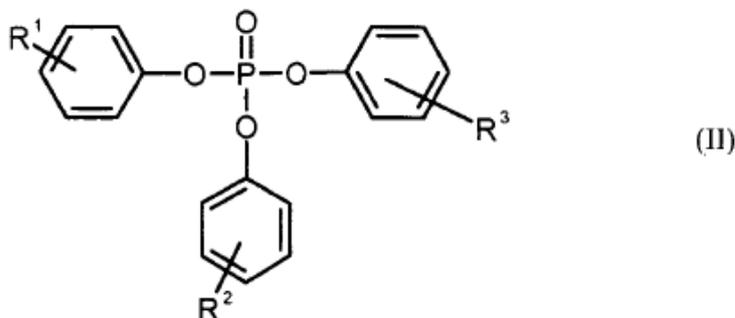
15 La presente invención comprende también un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano ignífugas mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos y agentes expansivos, estabilizadores, activadores opcionales u otros coadyuvantes y aditivos de 20 a 80 °C, caracterizado porque se usa como agente ignífugo una mezcla de

20 a) de 0,1 a 40 partes, preferiblemente de 1 a 30 partes, referidas a 100 partes del componente polioliol, de al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I),



y

25 b) de 0,1 a 40 partes, preferiblemente de 1 a 30 partes referidas a 100 partes de componente polioliol, de al menos un fosfato de monoarilo sin halógenos de fórmula general (II)



en las que

R¹, R², R³, R⁵, R⁶ y R⁷ representan respectivamente independientemente unos de otros H o un resto alquilo C₁ a C₄ de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

30 R⁴ representa H o un resto hidrocarburo C₁ a C₁₀ de cadena lineal, ramificada o cíclica y n representa un número de 1 a 20.

En una forma de realización preferida I del procedimiento se usan poli(fosfatos de arilo) y fosfatos de monoarilo, en los que según las fórmulas (I) y (II) los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan independientemente unos de otros H o metilo. Con especial preferencia los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan H.

5 En una forma de realización preferida adicional del procedimiento se usan poli(fosfatos de arilo), en los que según la fórmula (I) el resto R^4 representa H, metilo o fenilo. Con especial preferencia el resto R^4 representa H.

Preferiblemente los poli(fosfatos de arilo) se tratan de mezclas de varios componentes estructuralmente similares, que se diferencian por ejemplo en el número n, los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 y/o los modelos de sustitución de estos restos, por ejemplo, orto, meta o para.

Realización del procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano:

10 Los componentes de reacción anteriormente descritos se hacen reaccionar preferiblemente según el procedimiento de una etapa conocido, el procedimiento del prepolímero o el procedimiento del semiprepolímero, sirviendo frecuentemente dispositivos, por ejemplo, los que se describen en el documento US 2.764.565. Se describen particularidades sobre los dispositivos de procesamiento que también se consideran de acuerdo con la invención en Kunststoff-Handbuch como VII, Polyurethane, autor G. Oertel, editorial Carl Hanser, Munich, Viena 1993, en las páginas 139 a 192.

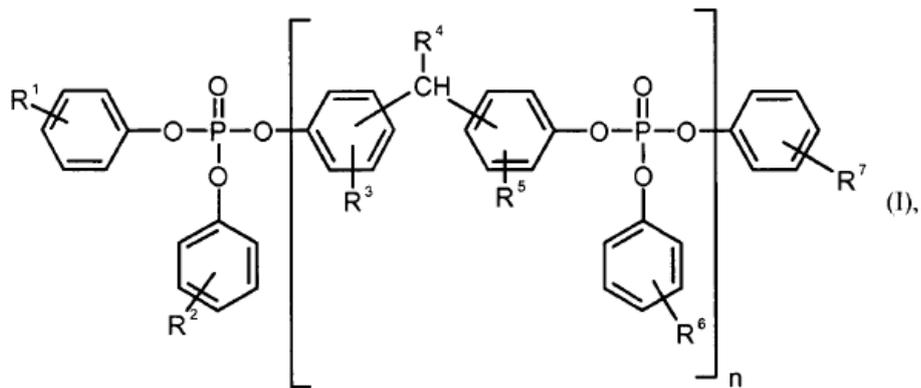
15 Se pueden preparar también de acuerdo con la invención espumas que se endurecen en frío (documentos GB-PS 11 62 517, DE-OS 21 53 086). Por supuesto se pueden preparar también espumas mediante espumación de bloques o según el procedimiento de la cinta transportadora doble. Se preparan espumas de poliisocianurato según el procedimiento y condiciones conocidas a tal fin.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de espumas de poliuretano ignífugas como espumas rígidas o flexibles en continuo o discontinuo o como artículos conformados espumados. Se prefiere el procedimiento de acuerdo con la invención en la preparación de espumas flexibles que se preparan mediante un procedimiento de espumación de bloques.

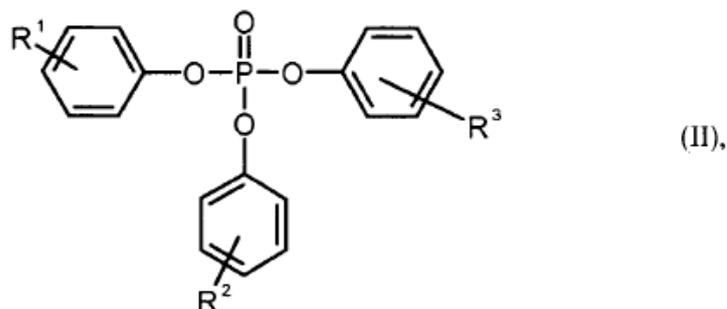
25 Los productos que se pueden obtener de acuerdo con la invención son de uso, por ejemplo, en las siguientes aplicaciones: acolchados de muebles, inserciones textiles, colchones, asientos, asientos de avión o asientos de automóviles preferidos, reposabrazos y materiales de construcción así como revestimientos de asientos y de equipamientos industriales

La presente invención también se refiere al uso de una mezcla de

a) al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I)



y
b) al menos un fosfato de monoarilo sin halógenos de fórmula general (II)



en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan respectivamente independientemente unos de otros H, o un resto alquilo C_1 a C_4 de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

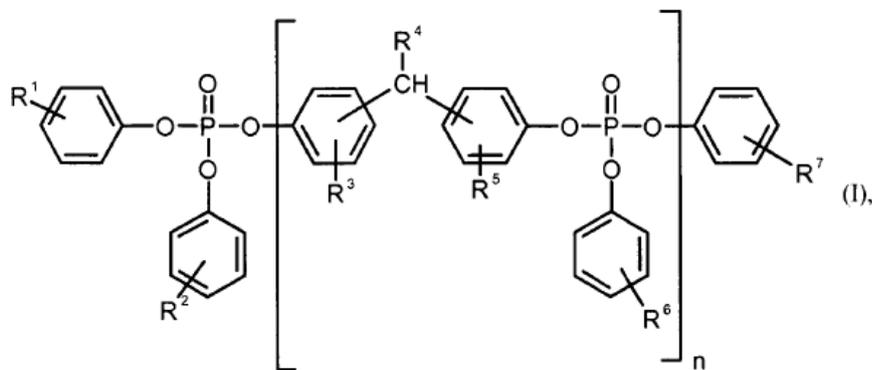
R^4 representa H o un resto hidrocarburo C_1 a C_{10} de cadena lineal, ramificada o cíclica y

5 n representa un número de 1 a 20,

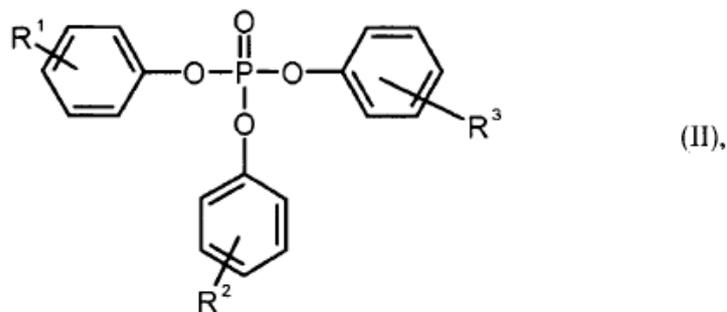
para impedir la prevulcanización y el empañamiento en o de las espumas de poliuretano ignífugas sin halógenos.

La presente invención también se refiere finalmente a un procedimiento para impedir la prevulcanización o empañamiento de o en espumas de poliuretano ignífugas, caracterizado porque como agente ignífugo se usa una mezcla de

10 a) al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I)



15 y b) al menos un fosfato de monoarilo de fórmula general (II) sin halógenos



en la que

20 R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan respectivamente independientemente unos de otros H, o un resto alquilo C_1 a C_4 de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

R^4 representa H o un resto hidrocarburo C_1 a C_{10} de cadena lineal, ramificada o cíclica y

n representa un número de 1 a 20.

A partir de los siguientes ejemplos se aclara la invención con mayor detalle sin que se provoque limitación alguna de la misma.

25 **Ejemplos**

Las partes dadas se refieren al peso.

Tabla 1: materiales usados

Componente	Función	Descripción
A	Poliol	ArcoI [®] 1105 (Bayer MaterialScience AG), polieterpoliol con OHZ de 56 mg KOH/g
B	Agente expansivo	Agua
C	Catalizador	Niax [®] A-1 (GE Silicones), solución al 70 % de bis(2-dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol
D	Catalizador	Desmorapid [®] SO (Rheinchemie), 2-etilhexanoato de estaño (II)
E	Estabilizador	Tegostab [®] B 8232 (Degussa), estabilizador de silicio
F1	Agente ignífugo	Fosfato de tris(diclorisopropilo), TDCP, nº de registro CAS 13674-87-8
F2	Agente ignífugo	Fosfato de difenilcresilo, nº de registro CAS 26444-49-5
F3	Agente ignífugo	Bisfenol-A-bis-(fosfato de difenilo), nº de registro CAS 181028-79-5
F4	Agente ignífugo	Producto de reacción de la reacción de fosfato de trifenilo con paraformaldehído según EP 0 001 215 A1 Viscosidad 311 mPas a 20 °C Contenido en fosfato de trifenilo según CG: 54 % en peso.
F5	Agente ignífugo	Producto de reacción de la reacción de fosfato de trifenilo con paraformaldehído según EP 0 001 215 A1 Viscosidad 292 mPas a 20 °C Contenido en fosfato de trifenilo según CG: 50 % en peso.
F6	Agente ignífugo	Producto de reacción de la reacción de fosfato de trifenilo con paraformaldehído según EP 0 001 215 A1 Viscosidad 290 mPas a 20 °C Contenido en fosfato de trifenilo según CG: 49 % en peso.
F7	Agente ignífugo	Producto de reacción de la reacción de fosfato de trifenilo con paraformaldehído según EP 0 001 215 A1 Viscosidad 285 mPas a 20 °C Contenido en fosfato de trifenilo según CG: 49 % en peso.
G	Diisocianato	Desmodur [®] T 80 (Bayer MaterialScience AG), toluilendiisocianato, mezcla de isómeros

Preparación de espumas flexibles de poliuretano

- 5 Se agitaron los componentes especificados en la tabla 1 con excepción del diisocianato (componente G) según cada tipo de espuma en las relaciones de masa indicadas en la tabla 2 dando una mezcla homogénea. Luego se añadió el diisocianato y se agitó brevemente de forma intensiva. Después de un tiempo de inicio de 15 a 20 s y un tiempo de subida de 190 a 210 s se obtuvieron espumas flexibles de poliuretano con un peso específico según cada formulación de 26 o 33 kg/m³.

Determinación del efecto ignífugo

- 10 Se ensayaron las espumas flexibles de poliuretano según las prescripciones de Federal Motor Vehicle Safety Standards FMVSS-302. A este respecto se prendió fuego a probetas de espuma en una sujeción horizontal

5 de dimensiones 210 mm x 95 mm x 15 mm (L x B x H) axialmente por el borde corto durante 15 s con una llama de quemador de gas de 40 mm de altura y se observó la propagación de la llama tras la retirada de la llama de encendido. Después de esto, en función de si y en qué extensión se quemó la probeta, se asignó la categoría de inflamación SE (autoextinguible, menos de 38 mm de la muestra quemada), SE/NBR (autoextinguible en el periodo de 60 s/ningún rastro de combustión), SE/B (autoextinguible/combustión medible), BR (se quema hasta el final de la probeta, combustión medible) y RB (se quema rápidamente, combustión no medible). Los ensayos del comportamiento al fuego se llevaron a cabo para cada ejemplo cinco veces. La tabla 2 reproduce el peor resultado de cada serie de cinco.

Determinación del empañamiento

10 Se ensayó el comportamiento de empañamiento de las espumas flexibles de poliuretano según la norma DIN 75201 B. A este respecto se calentaron probetas de espuma cilíndricas de las dimensiones 80 mm x 10 mm (Ø x H) durante 16 h a 100 °C y se pesaron las cantidades de condensado que se depositaron sobre láminas de aluminio colocadas sobre la probeta enfriadas a 21 °C durante este tiempo. Se reproducen en la tabla 2 las cantidades de condensado medidas.

15 Determinación de la prevulcanización

20 Se mezclaron los componentes y luego se vertieron en un molde de papel de 20 x 20 x 14 cm. 5 minutos tras la finalización del proceso de espumación (la temperatura en el núcleo de la espuma alcanza aproximadamente 135 °C) se irradió la espuma en una estufa de microondas (Mars 5, CEM) durante 4 minutos a 300 W. Luego se retiró la espuma (temperatura en la espuma aproximadamente 160 °C) y se enfrió durante la noche. A continuación se parte la espuma en dos y se ensayó la prevulcanización. A tal fin se analizó la espuma mediante un colorímetro (CR-400/410, Konica Minolta). El colorímetro determinó los tres brillos característicos de color (L), tonos rojo y verde (a) así como tonos amarillo y azul (b) de la espuma ensayada. Se determinaron en comparación con un espuma de referencia sin prevulcanización las diferencias dL, da y db. A partir de estos datos se calculó luego el cambio de color (dE) de la espuma ensayada frente a la espuma de referencia: $dE = (dL^2 + da^2 + db^2)^{0,5}$.

25 Tabla 2: Composición (partes) y resultados de ensayo de los ejemplos E1 y E2 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	E2
A	10	10	10	10	10	10
B	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
D	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
E	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
F1		6				
F2			6			
F3				6		
F4					6	
F5						6
G	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9
Peso específico	33	33	33	33	33	33
Clase FMVSS	R	SE	B	R	B	B
Empañamiento [mg]	0,2	0,7	0,8	0,2	0,3	0,4

Resultados

30 En ausencia de un agente ignífugo (ejemplo comparativo C1, tabla 2) la espuma flexible de poliuretano se quemó rápidamente (categoría de inflamación FMVSS RB), pero mostró un valor de empañamiento muy bajo. Una espuma con fosfato de tris(dicloroisopropilo) (ejemplo comparativo C2) pudo presentar el valor de empañamiento requerido por la industria del automóvil de 1 mg de condensado como máximo y alcanzar la mejor categoría de inflamación FMVSS SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de comportamiento al fuego. Sin embargo el fosfato de tris(dicloroisopropilo) comporta las desventajas anteriormente descritas de un agente ignífugo

que contiene halógenos. Con el uso del agente ignífugo sin halógenos fosfato de difenilcresilo (ejemplo comparativo C3) se solventó este problema y se superó el ensayo de FMVSS con una categoría baja, siendo sin embargo alto el valor del empañamiento. El uso de bisfenol-A-bis-(fosfato de difenilo) (ejemplo comparativo C4) dio un valor de empañamiento bajo, sin embargo el comportamiento al fuego no es suficiente con la clasificación RB.

5 Los ejemplos E1 y E2 mostraron que las espumas flexibles de poliuretano sin halógenos de acuerdo con la invención se caracterizan por una clasificación de comportamiento al fuego BR suficiente en todas las repeticiones del ensayo de comportamiento al fuego y un valor de empañamiento muy bajo.

Tabla 3: Composición (partes) y resultados de ensayo de los ejemplos E3 a E4 de acuerdo con la invención y de los ejemplos comparativos C5 a C8 no de acuerdo con la invención.

Ejemplo	C5	C6	C7	C8	E3	E4
A	100	100	100	100	100	100
B	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
D	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
F1		18				
F2			18			
F3				18		
F6					18	
F7						18
G	57,3	57,3	57,3	57,3	57,3	57,3
Peso específico	26	26	26	26	26	26
Prevulcanización [dE]	3,9	18,	7,7	7,2	5,9	9,1

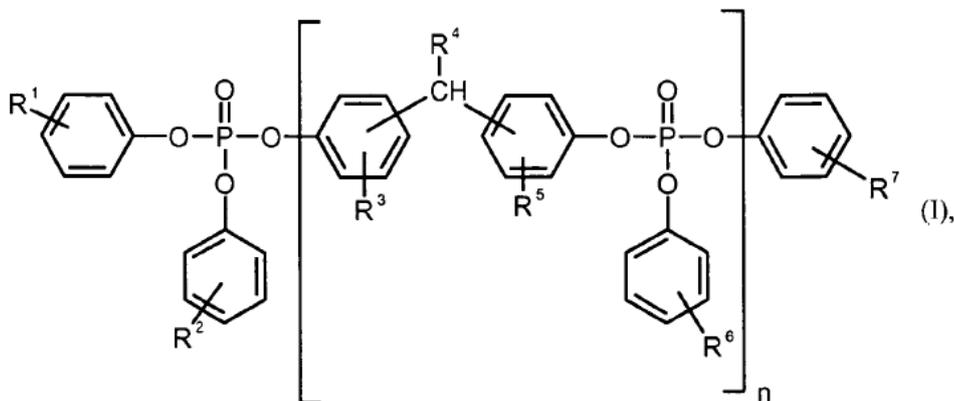
10 En ausencia de un agente ignífugo la espuma de poliuretano (C5, tabla 3) presentaba un bajo valor de dE, es decir, una baja prevulcanización. Con adición de fosfato de tris(dicloroisopropilo) (C6) dio una espuma con un valor de dE alto, es decir, una fuerte prevulcanización. Con el uso del agente ignífugo sin halógenos fosfato de difenilcresilo (C7) y bisfenol-A-bis(fosfato de difenilo) (C8) la espuma mostró un bajo nivel de prevulcanización.

15 Los ejemplos E3 y E4 mostraron que las espumas flexibles de poliuretano sin halógenos de acuerdo con la invención se caracterizan por una prevulcanización baja.

REIVINDICACIONES

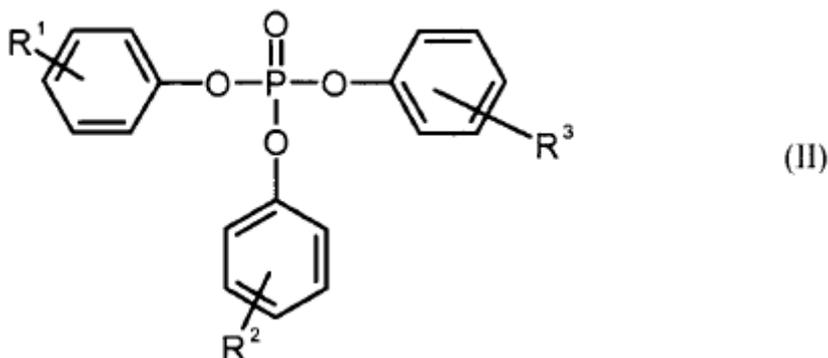
1. Espumas de poliuretano ignífugas que contienen como agente ignífugo una mezcla de

a) al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I)



5 y

b) al menos un fosfato de monoarilo sin halógenos de fórmula general (II),



en la que

10 R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan respectivamente independientemente unos de otros H o un resto alquilo C_1 a C_4 de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

R^4 representa H o un resto hidrocarburo C_1 a C_{10} de cadena lineal, ramificada o cíclica y n representa un número de 1 a 20.

15 2. Espumas de poliuretano ignífugas según la reivindicación 1, caracterizadas porque R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan independientemente unos de otros H o metilo.

3. Espumas de poliuretano ignífugas según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas porque R^4 representa H, metilo o fenilo.

20 4. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque contienen del 0,1 al 20 % en peso de poli(fosfatos de arilo) de fórmula (I) y del 0,1 al 20 % en peso de fosfatos de monoarilo de fórmula (II).

5. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos unas de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque contienen del 0,5 al 16 % en peso de poli(fosfatos de arilo) de fórmula (I) y del 0,5 al 16 % en peso de fosfatos de monoarilo de fórmula (II).

25 6. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos unas de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque la mezcla de poli(fosfato de arilo) y fosfato de monoarilo se trata de un líquido en el intervalo de temperatura entre 20 °C y 80 °C.

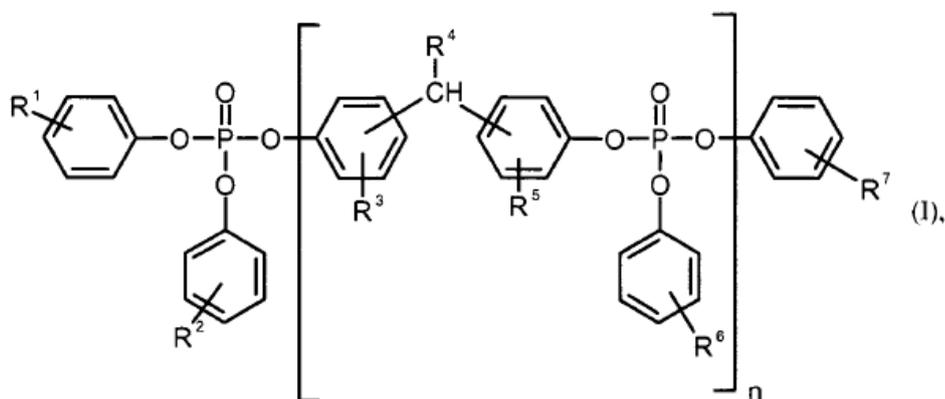
7. Espumas de poliuretano ignífugas según la reivindicación 6, caracterizadas porque la viscosidad de la mezcla de poli(fosfato de arilo) y fosfato de monoarilo a 20 °C se encuentra entre 10 mPas y 5000 mPas.

8. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos unas de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque se trata de espumas flexibles.

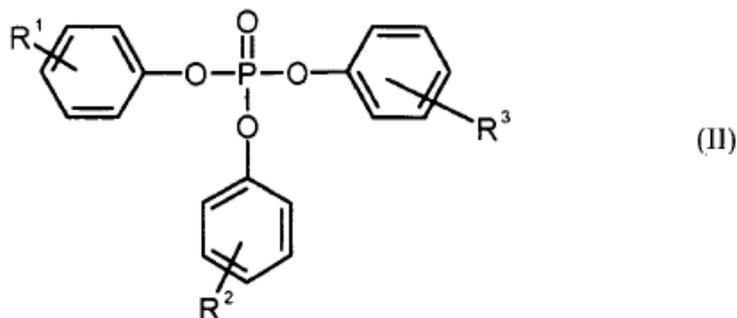
5 9. Espumas de poliuretano ignífugas según al menos unas de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque contienen otros agentes ignífugos.

10 10. Procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano ignífugas mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos y agentes expansivos, estabilizadores, activadores opcionales u otros coadyuvantes y aditivos a 20 a 80 °C, caracterizado porque se usa como agente ignífero una mezcla de

a) de 0,1 a 40 partes, referidas a 100 partes del componente polioli, de al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I),



15 y b) de 0,1 a 40 partes referido a 100 partes de componente polioli, de al menos un fosfato de monoarilo sin halógenos de fórmula general (II)



en las que

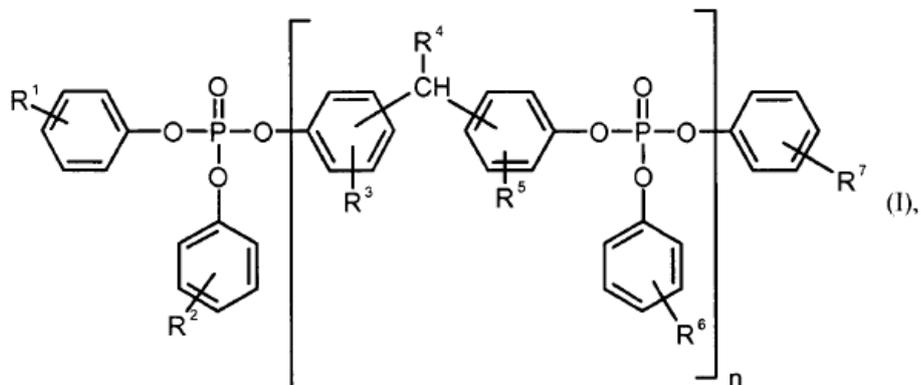
20 R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 y R^7 representan respectivamente independientemente unos de otros H o un resto alquilo C_1 a C_4 de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

R^4 representa H o un resto hidrocarburo C_1 a C_{10} de cadena lineal, ramificada o cíclica y n representa un número de 1 a 20.

25 11. Uso de las espumas de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 en acolchados de muebles, inserciones textiles, colchones, asientos, reposabrazos, materiales de construcción así como revestimientos de asientos y de equipamientos industriales.

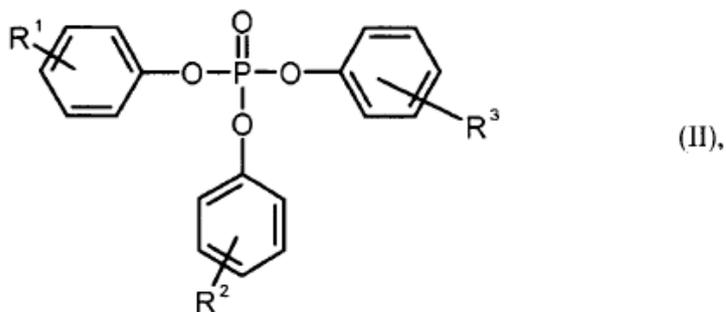
12. Uso de una mezcla de

a) al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I)



y

b) al menos un fosfato de monoarilo sin halógenos de fórmula general (II)



5 en la que

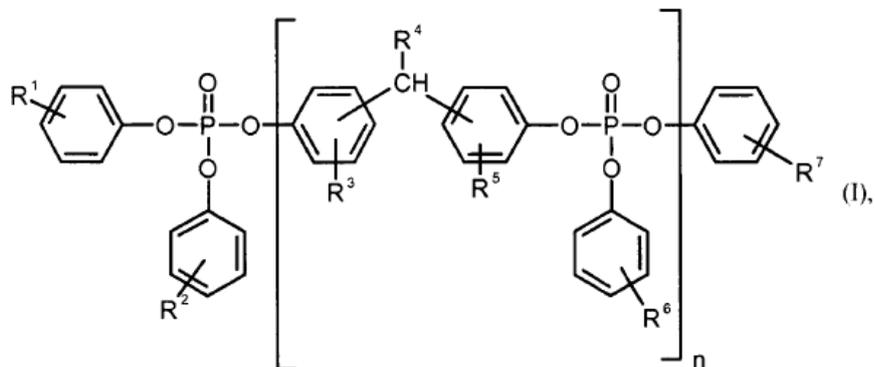
R¹, R², R³, R⁵, R⁶ y R⁷ representan respectivamente independientemente unos de otros H, o un resto alquilo C₁ a C₄ de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

R⁴ representa H o un resto hidrocarburo C₁ a C₁₀ de cadena lineal, ramificada o cíclica y n representa un número de 1 a 20,

10 para impedir la prevulcanización y el empañamiento en o de las espumas de poliuretano ignífugas y sin halógenos.

13. Procedimiento para impedir la prevulcanización y/o el empañamiento de o en espumas de poliuretano ignífugas, caracterizado porque como agente ignífugo se usa una mezcla de

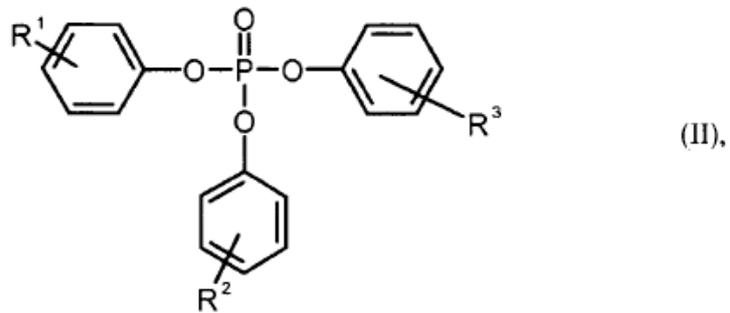
a) al menos un poli(fosfato de arilo) sin halógenos de fórmula general (I)



15

y

b) al menos un fosfato de monoarilo sin halógenos de fórmula general (II)



en la que

5

R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan respectivamente independientemente unos de otros H, o un resto alquilo C_1 a C_4 de cadena lineal, ramificada o cíclica o fenilo,

R^4 representa H o un resto hidrocarburo C_1 a C_{10} de cadena lineal, ramificada o cíclica y n representa un número de 1 a 20.