

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 169**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

C08G 18/46 (2006.01)

C08G 64/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2011 E 11720523 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2571921**

54 Título: **Agente ignífugo polimérico**

30 Prioridad:

21.05.2010 EP 10163576

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

22.05.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BALBO BLOCK, MARCO;
FERBITZ, JENS;
FLECKENSTEIN, CHRISTOPH;
CRISTADORO, ANNA;
BRUCHMANN, BERND y
MASSONNE, KLEMENS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 462 169 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

Agente ignífugo polimérico

La presente invención se refiere a un policarbonato que contiene al menos un grupo que contiene fósforo, al uso del policarbonato como agente ignífugo, a un procedimiento para la preparación de un poliuretano en el que se usa un policarbonato de este tipo que contiene al menos un grupo que contiene fósforo y a un poliuretano que puede obtenerse según un procedimiento de este tipo.

Existe una serie de procedimientos distintos para dotar de manera ignífuga a polímeros, en particular poliuretanos y de manera muy especial espumas de poliuretano. Por un lado el material inflamable puede sustraerse del ataque por la llama mediante incrustación. Ciertos productos de hidrólisis térmicos retiran oxígeno de la matriz de polímero y conducen a la formación de una capa de carbón en la superficie del polímero. Esta capa de carbón protege al plástico que se encuentra por debajo de la misma tanto frente a la descomposición térmica como frente a la descomposición oxidativa por la llama. Se habla de la denominada intumescencia. Ciertos agentes ampliamente extendidos para producir la formación de una costra carbonizada en caso de incendio son compuestos que contienen fósforo, entre estos compuestos de organofósforo. Los agentes ignífugos de organofósforo se basan en la mayoría de los casos en ésteres de fosfato, de fosfonato o de fosfito.

Como agentes ignífugos se usan igualmente compuestos halogenados. A diferencia de los agentes ignífugos que contienen fósforo, éstos actúan en la fase gaseosa de la llama. A este respecto, los radicales halógeno de baja reactividad atrapan distintos radicales de alta reactividad de productos de degradación del polímero y contrarrestan por consiguiente una propagación de incendio a través de radicales. Son especialmente eficaces, a este respecto, los agentes ignífugos que contienen bromo. El fosfato de tricloroisopropilo (TCPP) representa también un agente ignífugo especialmente eficaz, que contiene tanto fosfato como cloro como halógeno y por consiguiente actúa a través de los dos mecanismos descritos anteriormente.

Los agentes ignífugos halogenados, en particular agentes ignífugos que contienen bromo, son sin embargo no deseados por motivos toxicológicos, ecológicos y reguladores. Además, los agentes ignífugos que contienen halógeno conducen a una elevada densidad de gas de combustión en caso de incendio. Por tanto se procura evitar generalmente agentes ignífugos que contienen halógeno.

Los agentes ignífugos libres de halógeno conocidos son, por ejemplo, agentes ignífugos sólidos, tales como melamina o polifosfato de amonio. A este respecto, estas partículas sólidas tienen consecuencias negativas en los polímeros, en particular en las propiedades de espumas de poliuretano. También en la preparación especialmente de los poliuretanos, los agentes ignífugos sólidos originan problemas. Así, para la preparación de poliuretanos se usan preferentemente materias primas líquidas, también en forma de disoluciones. El uso de partículas sólidas conduce a fenómenos de separación en las mezclas usadas habitualmente para la preparación de poliuretano, de modo que son posibles únicamente preparaciones diarias. Además, las partículas ignífugas sólidas conducen al desgaste en las unidades de dosificación, por ejemplo las instalaciones de espuma. Adicionalmente, estos agentes ignífugos tienen una influencia negativa sobre los procesos químicos durante la formación de espuma e influyen negativamente sobre las propiedades de la espuma.

Muchos agentes ignífugos líquidos, tales como fosfato de trietilo (TEP) o etanofosfonato de dietilo (DEEP), contribuyen por ejemplo a emisiones de los plásticos, de manera que éstas presentan un olor desagradable. Además, los agentes ignífugos líquidos influyen negativamente también en la reacción de formación de espuma en la preparación de espumas de poliuretano así como en las propiedades de las espumas, tales como propiedades mecánicas. Los agentes ignífugos líquidos, conocidos también actúan con frecuencia como plastificantes.

Para contrarrestar problemas con emisiones se desarrollaron agentes ignífugos que pueden incorporarse para poliuretanos. Los agentes ignífugos que pueden incorporarse, tales como Exolit® OP560 de la empresa Clariant tienen por regla general una funcionalidad frente a isocianatos de ≤ 2 y conducen en espumas de poliuretano con frecuencia a una reducción de la densidad de reticulación y por consiguiente empeoran las propiedades de la espuma, en particular en la espuma dura de poliuretano.

Los documentos WO 2003104374 A1, WO 2004076509 A2 y WO 2005052031 A1 describen el uso de poliacrilonitrilopoliacrilamida hiperramificada, que ha reaccionado con ácido fosfónico, poliamida y poliamina como agentes antioxidantes, agentes lubricantes, aditivos para material textil y agentes ignífugos. Para poliuretanos y en particular espumas de poliuretano no es adecuado el uso de estos compuestos, dado que las estructuras que contienen nitrógeno ejercen una fuerte influencia sobre la catálisis de la formación de espuma.

Los polifosfatos altamente ramificados se describen por Bayer AG en el documento EP 474076 B1 como agentes ignífugos para policarbonatos. Debido a su estructura de compuestos dihidroxílicos aromáticos y ésteres de fosfonato o compuestos de polifósforo es mala la solubilidad de estas estructuras en los polioles de la preparación de poliuretano, lo que hace difícil el procesamiento de esta clase de compuestos en poliuretanos.

El documento WO 2007066383 describe poliésteres hiperramificados que se hicieron reaccionar con compuestos de fósforo, tales como 9-10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, así como su uso como agente ignífugo para

resinas. Es desventajosa la baja estabilidad térmica e hidrolítica de los grupos éster.

Por tanto era objetivo de la presente invención proporcionar conjuntamente un agente ignífugo libre de halógeno que pudiera usarse también en la preparación de poliuretano.

5 Además era objetivo de la presente invención proporcionar agentes ignífugos cuyo uso no condujera a emisiones en polímeros, en particular en poliuretanos y especialmente en espumas de poliuretano y que con el uso en polímeros, en particular poliuretanos y especialmente espumas de poliuretano, no condujera a un empeoramiento de las propiedades, en particular de las propiedades mecánicas.

Otro objetivo de la presente invención era proporcionar un agente ignífugo que pudiera usarse tanto en la extrusión de plásticos termoplásticos como en la fabricación de plásticos de reticulación.

10 Estos objetivos de acuerdo con la invención se solucionan mediante un policarbonato que contiene al menos un grupo que contiene fósforo, el uso del policarbonato como agente ignífugo, un procedimiento para la preparación de un poliuretano, en el que se usa un policarbonato de este tipo que contiene al menos un grupo que contiene fósforo y un poliuretano que puede obtenerse según un procedimiento de este tipo.

15 Por un policarbonato se entiende, a este respecto, compuestos que pueden obtenerse a partir de la reacción de alcoholes o fenoles con fosgeno o a partir de la esterificación de alcoholes o fenoles con carbonatos de dialquilo o diarilo. Los policarbonatos son por eso ésteres formales del ácido carbónico. En el contexto de la invención se habla a este respecto de policarbonatos cuando la molécula presenta al menos 3, preferentemente al menos 5 y en particular al menos 10 grupos -O-(CO)-O-. A este respecto se designan a continuación también copolímeros como policarbonatos cuando éstos presentan el número mínimo mencionado anteriormente de grupos -O-(CO)-O-. En una
20 forma de realización de la presente invención, los policarbonatos de acuerdo con la invención presentan grupos OH en al menos el 50 %, de manera especialmente preferente en al menos el 70 % y en particular en al menos el 90 % de los grupos terminales.

25 La preparación de policarbonatos se conoce generalmente y se ha descrito de manera múltiple, por ejemplo en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1992, páginas 118 a 119, y "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª edición, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

En el contexto de la presente invención se usan policarbonatos hiperramificados. También se conocen policarbonatos ramificados o hiperramificados y se han descrito por ejemplo en los documentos WO 9850453 y WO 2005026234.

30 De manera especialmente preferente se usan en el contexto de la invención policarbonatos hiperramificados que pueden prepararse haciendo reaccionar o bien al menos un carbonato orgánico (A) de fórmula general $RO[(CO)O]_nR$ con al menos un alcohol (B) alifático, alifático/aromático o aromático (B), que presente al menos 3 grupos OH, con eliminación de alcoholes ROH, tratándose en caso de R respectivamente de manera independiente entre sí de un resto de hidrocarburo de cadena lineal o ramificado alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C
35 y pudiendo estar unidos entre sí los restos R también con la formación de un anillo, y representando n un número entero entre 1 y 5 o haciendo reaccionar fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el dicho alcohol alifático o aromático (B) con eliminación de ácido clorhídrico. Preferentemente se realiza a este respecto la reacción de modo que la proporción de compuestos que contienen grupos OH con respecto a fosgeno o carbonato se ajuste de modo que estén presentes grupos OH en exceso. A este respecto se prefiere el uso de carbonato orgánico (A) al uso de fosgeno, difosgeno o trifosgeno. La funcionalidad OH promedio de todos los alcoholes con los que se hace reaccionar el carbonato orgánico (A) es a este respecto preferentemente mayor de 2.

45 Por policarbonatos hiperramificados se entiende en el contexto de esta invención macromoléculas no reticuladas con grupos -O-(CO)-O-, que son irregulares tanto estructuralmente como molecularmente. Por un lado éstas pueden estar estructuradas partiendo de una molécula central de manera análoga a dendrímeros, sin embargo con longitudes de cadena de las ramas irregulares. Por otro lado éstas pueden estar estructuradas también de manera lineal, con grupos laterales funcionales o pueden presentar sin embargo, como combinación de los dos extremos, partes de molécula lineales y ramificadas. Para la definición de dendrímeros y polímeros hiperramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, N^o. 14, 2499.

50 Por "hiperramificado" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB) asciende a del 10 % al 99,9 %, preferentemente del 20 % al 99 %, de manera especialmente preferente del 20 - 95 %. Por "dendrímero" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación asciende a del 99,9 - 100 %. Para la definición del "*Degree of Branching*" véase H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30.

55 En caso de los restos R de los carbonatos orgánicos (A) usados como material de partida de fórmula general $RO[(CO)O]_nR$ se trata respectivamente de manera independiente entre sí de un resto de hidrocarburo de cadena lineal o ramificado alifático, aromático/alifático o aromático o heteroaromático con 1 a 20 átomos de C.

Los dos restos R pueden estar unidos entre sí también con la formación de un anillo. Preferentemente se trata de un resto de hidrocarburo alifático y de manera especialmente preferente de un resto alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 5 átomos de C, o de un resto fenilo sustituido o no sustituido.

5 En caso de los carbonatos A) puede tratarse preferentemente de carbonatos sencillos de fórmula general RO(CO)OR, es decir en este caso n representa 1.

Generalmente, en caso de n se trata de un número entero entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 3.

10 Los carbonatos de dialquilo o diarilo pueden prepararse, por ejemplo, a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente monoalcoholes con fosgeno. Además pueden prepararse también a través de la carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO_x. Con respecto a los procedimientos de preparación de carbonatos de diarilo o dialquilo véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª edición, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

15 Ejemplos de carbonatos A) adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromático/alifáticos o aromáticos tales como carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3-propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dixililo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dicitclohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo.

Ejemplos de carbonatos A), en los que n es mayor de 1, comprenden carbonatos de dialquilo, tales como dicarbonato de di(terc-butilo) o tricarbonatos de dialquilo tales como tricarbonato de di(terc-butilo).

20 Preferentemente se usan carbonatos alifáticos, en particular aquéllos en los que los restos comprenden de 1 a 5 átomos de C, tales como por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo o carbonato de difenilo como carbonato aromático.

25 Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifático o aromático (B), que presenta al menos 3 grupos OH, o mezclas de dos o varios alcoholes distintos. A este respecto, la mezcla presenta una funcionalidad OH promedio superior a 2, preferentemente superior a 2,5.

30 Ejemplos de compuestos con al menos tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroxiometil)amina, tris(hidroxiethyl)amina, tris(hidroxi-propil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina, poliglicerina, bis(tri-metilolpropano), tris(hidroxi-metil)isocianurato, tris(hidroxiethyl)isocianurato, floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglúcidos, hexahidroxibenceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxi-fenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, azúcares, tales como por ejemplo glucosa, derivados de azúcar, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior u óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o sus mezclas o poliesteroles. A este respecto se prefieren especialmente glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

35 Estos alcoholes multifuncionales (B) pueden usarse también en mezcla con alcoholes difuncionales (B') con la condición de que la funcionalidad OH promedio de todos los alcoholes usados juntos sea mayor de 2. Los ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, resorcina, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, sulfuro de bis-(4-hidroxi-fenilo), bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroxi-metil)benzol, Bis(hidroxi-metil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polioléteres difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliesteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

40 Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. En caso de que se usen alcoholes difuncionales, el experto establece la proporción de alcoholes difuncionales (B') con respecto a los alcoholes al menos trifuncionales (B) dependiendo de las propiedades deseadas del policarbonato. En el caso normal, la cantidad del o de los alcoholes (B') asciende a del 0 % al 39,9 % en mol con respecto a la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') juntos. Preferentemente, la cantidad asciende a del 0 % al 35 % en mol, de manera especialmente preferente del 0 % al 25 % en mol y de manera muy especialmente preferente del 0 % al 10 % en mol.

55 La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o mezcla de alcoholes se realiza por regla general con eliminación de ácido clorhídrico, la reacción de los carbonatos con el alcohol o mezcla de alcoholes para dar el policarbonato altamente ramificado de alta funcionalidad de acuerdo con la invención se realiza con eliminación del alcohol monofuncional o fenol de la molécula de carbonato.

Preferentemente se usan como alcoholes multifuncionales (B) y como alcoholes difuncionales (B') más del 70 % en mol, de manera especialmente preferente más del 90 % en mol, con respecto al número total de moles de los alcoholes usados, y en particular exclusivamente alcoholes alifáticos. Además es preferente que los policarbonatos de acuerdo con la invención no presenten componentes aromáticos en la estructura de carbonato.

- 5 Los policarbonatos altamente ramificados de alta funcionalidad formados según el procedimiento de acuerdo con la invención están terminados tras la reacción, o sea sin modificación adicional, con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato o grupos cloruro de carbamoilo. Se disuelven bien en distintos disolventes, por ejemplo en agua, alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

10 Por un policarbonato de alta funcionalidad ha de entenderse en el contexto de esta invención un producto que además de los grupos carbonato que forman la estructura polimérica presenta adicionalmente al menos tres, preferentemente al menos seis, más preferentemente al menos diez grupos funcionales de manera terminal o lateral. En caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonato o grupos cloruro de carbamoilo y/o de grupos OH, siendo la proporción de grupos OH preferentemente al menos del 50 %, de manera especialmente preferente al menos del 70 % y en particular al menos del 90 %, respectivamente con respecto a la cantidad de grupos funcionales terminales o laterales. La proporción de los grupos funcionales terminales o laterales no está limitada principalmente hacia arriba, sin embargo productos con proporción muy alta de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas, tales como por ejemplo alta viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos de alta funcionalidad de la presente invención presentan en la mayoría de los casos no más de 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferentemente no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

15 En la preparación de los policarbonatos de alta funcionalidad se ajusta preferentemente la proporción de los compuestos que contienen grupos OH con respecto a fosgeno o carbonato de modo que el producto de condensación más sencillo resultante contenga en promedio o bien un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo.

20 La reacción para obtener el policarbonato hiperramificado se realiza habitualmente a una temperatura de 0 °C a 300 °C, preferentemente de 0 °C a 250 °C, de manera especialmente preferente a de 60 °C a 200 °C y de manera muy especialmente preferente a de 60 °C a 160 °C en sustancia o en disolución. A este respecto pueden usarse generalmente todos los disolventes que sean inertes frente a los respectivos productos de partida. Preferentemente se usan disolventes orgánicos, tales como por ejemplo decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o disolvente nafta.

25 En una forma de realización preferente se realiza la reacción de condensación en sustancia. El alcohol monofuncional que se libera durante la reacción o el fenol ROH puede eliminarse del equilibrio de reacción para acelerar la reacción, por ejemplo de manera destilativa, eventualmente a presión reducida.

30 En caso de que esté prevista una separación por destilación, normalmente es recomendable usar aquellos carbonatos que durante la reacción liberan alcoholes o fenoles ROH con un punto de ebullición inferior a 140 °C a la presión existente.

35 Para la aceleración de la reacción pueden añadirse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos que catalizan las reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos, preferentemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos de organoaluminio, organoestaño, organocinc, organotitanio, organozirconio u organobismuto, adicionalmente los denominados catalizadores de cianuro metálico doble (DMC), tales como se describen por ejemplo en el documento DE 10138216 o en el documento DE 10147712.

40 Preferentemente se usan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles, tales como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutolato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos.

45 La adición del catalizador se realiza generalmente en una cantidad de 50 ppm a 10000 ppm, preferentemente de 100 ppm a 5000 ppm en peso con respecto a la cantidad del alcohol o mezcla de alcoholes usados.

Además es también posible controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto mediante adición del catalizador adecuado, como mediante elección de una temperatura adecuada. Adicionalmente puede ajustarse a través de la composición de los componentes de partida y a través del tiempo de permanencia el peso molecular promedio del policarbonato hiperramificado.

50 Para la interrupción de la reacción de policondensación intermolecular existen distintas posibilidades. Por ejemplo puede reducirse la temperatura hasta un intervalo en el que la reacción se detiene.

Adicionalmente puede desactivarse el catalizador, en caso de catalizadores básicos por ejemplo mediante adición de un componente ácido, por ejemplo de un ácido de Lewis o de un ácido protónico orgánico o inorgánico.

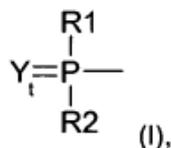
5 La preparación de los policarbonatos de alta funcionalidad de acuerdo con la invención se realiza en la mayoría de los casos en un intervalo de presión de 0,01 kPa a 2000 kPa, preferentemente a de 0,1 kPa a 500 kPa, en reactores o cascadas de reactores que se hacen funcionar en el modo de funcionamiento discontinuo, de manera semicontinua o continua.

10 En otra forma de realización preferente, los policarbonatos de acuerdo con la invención pueden contener además de los grupos funcionales obtenidos ya mediante la reacción otros grupos funcionales. La funcionalización puede realizarse a este respecto durante la constitución del peso molecular o también posteriormente, es decir tras finalizar la propia policondensación.

Si antes o durante la constitución del peso molecular se añaden componentes que además de grupos hidroxilo o carbonato tienen otros grupos funcionales o elementos funcionales, entonces se obtiene un polímero de policarbonato con funcionalidades distribuidas de manera estadística distintas de los grupos carbonato, cloruro de carbamoilo o hidroxilo.

15 Una funcionalización posterior puede obtenerse haciendo reaccionar el policarbonato altamente ramificado o hiperramificado de alta funcionalidad obtenido en una etapa de procedimiento adicional con un reactivo de funcionalización adecuado que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o cloruro de carbamoilo del policarbonato. Además, los policarbonatos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo pueden convertirse también mediante reacción con óxidos de alqueno, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en policarbonato-poliéter-poliol de alta funcionalidad. A este respecto, además de los policarbonatos no funcionalizados se prefieren especialmente policarbonato-poliésteroles como policarbonatos de acuerdo con la invención.

El policarbonato de acuerdo con la invención contiene al menos un grupo que contiene fósforo. Preferentemente, este al menos un grupo que contiene fósforo es un grupo de fórmula general (I):

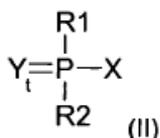


25 en la que Y representa O o S, t representa 0 o 1, R¹ y R² independientemente entre sí representa hidrógeno, alquilo C₁-C₁₆, alqueno C₂-C₁₆, alquino C₂-C₁₆, alcoxilo C₁-C₁₆, alquenoxilo C₂-C₁₆, alquinoxilo C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, arilo, ariloxilo, aril-(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₁₆, aril-(C₆-C₁₀)-alcoxilo C₁-C₁₆, (S-alquilo) C₁-C₁₆, (S-alqueno) C₂-C₁₆, (S-alquino) C₂-C₁₆, (S-cicloalquilo) C₃-C₁₀, S-arilo, NH-alquilo C₁-C₁₆, NH-arilo, SR³, COR⁴, COOR⁵, CONR⁶R⁷ y los restos R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ independientemente entre sí representan alquilo C₁-C₁₆, alqueno C₂-C₁₆, alquino C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo, arilo-alquilo C₁-C₁₆, (S-alquilo) C₁-C₁₆, (S-alqueno) C₂-C₁₆, (S-alquino) C₂-C₁₆ o (S-cicloalquilo) C₃-C₁₀ o los restos R¹ y R² junto con el átomo de fósforo forman un sistema de anillo.

30 R¹ y R² son preferentemente iguales o distintos y representan alquilo C₁-C₁₆, alcoxilo C₁-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, arilo o ariloxilo. Y representa preferentemente O, t representa preferentemente 1.

De manera especialmente preferente R¹ y R² son iguales y representan respectivamente fenilo, metoxifenilo, toliolo, furilo, ciclohexilo, fenoxilo, etoxilo, metoxilo.

40 Para la preparación de los policarbonatos que contienen al menos un grupo que contiene fósforo se hacen reaccionar policarbonatos que contienen grupos OH, preferentemente en presencia de una base, con un compuesto de fórmula general (II)



en la que X representa Cl, Br, I, alcoxilo o H y preferentemente representa Cl e Y, R¹ y R² tienen el significado indicado anteriormente.

Los compuestos de fórmula (II) se conocen y pueden obtenerse comercialmente o pueden producirse por medio de

rutas de síntesis bien conocidas en la bibliografía. Las rutas de síntesis se describen por ejemplo en Science of Synthesis 42 (2008); Houben Weyl E1-2 (1982); Houben Weyl 12 (1963-1964)].

5 Se conocen reacciones para la preparación del policarbonato que contiene al menos un grupo que contiene fósforo de acuerdo con la invención mediante reacción de un compuesto que contiene grupos OH con un compuesto de fórmula general (II). A este respecto se describen reacciones que parten del compuesto de fósforo de fórmula (II), en la que X representa Cl, Br o I, por ejemplo en el documento WO 2003062251; Dhawan, Balram; Redmore, Derek, J. Org. Chem. (1986), 51(2),179-183; el documento WO 9617853; Kumar, K. Ananda; Kasthuraiah, M.; Reddy, C. Suresh; Nagaraju, C, Heterocyclic Communications (2003), 9(3), 313-318; Givélet, Cecile; Tinant, Bernard; Van Meervelt, Luc; Buffeteau, Thierry; Marchand-Geneste, Nathalie; Bibal, Brigitte. J. Org. Chem. (2009), 74(2), 652-659.

10 Reacciones en las que X representa alcoxilo, por ejemplo la transesterificación con difenil-metilfosfonato o trifenilfosfito, se describen por ejemplo en el documento RU 2101288 o US 2005020800.

Reacciones en las que X representa H, por ejemplo la reacción con óxido de difenilfosfina, se describen por ejemplo en Tashev, Emil; Tosheva, Tania; Shenkov, Stoycho; Chauvin, Anne-Sophie; Lachkova, Victoria; Petrova, Rosica; Scopelliti, Rosario; Varbanov, Sabi, Supramolecular Chemistry (2007), 19(7), 447-457.

15 Son bases adecuadas por ejemplo hidruros metálicos, tales como hidruro de sodio, o bases de amina no nucleófilas, tales como trietilamina o base de Hünig, aminas bicíclicas, tales como DBU, N-metilimidazol o N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, piridina, o piridinas sustituidas, tales como lutidina. Se prefieren especialmente trietilamina y N-metilimidazol. Las bases se usan a este respecto generalmente en cantidades equimolares. Sin embargo pueden usarse también en exceso o eventualmente como disolventes.

20 Los productos de partida se hacen reaccionar generalmente en cantidades estequiométricas en la proporción del grado de funcionalización deseado. Puede ser ventajoso usar el componente de fósforo en exceso con respecto a las funcionalidades hidroxilo del poliol. La fosforilación estadística parcial puede conseguirse mediante uso del componente de fósforo en cantidad insuficiente. Preferentemente se usan los productos de partida en proporciones tales que el contenido en fósforo del policarbonato que contiene al menos un grupo que contiene fósforo de acuerdo con la invención asciende a al menos el 3 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 5 % en peso y en particular al menos el 7 % en peso. La condición previa para el contenido en fósforo indicado es a este respecto además de la cantidad de compuesto de fórmula (II) también la presencia de grupos OH suficientes en el policarbonato. Estos pueden ajustarse mediante conducción de reacción correspondiente en la preparación del policarbonato, en particular mediante la proporción de los polioles al menos trifuncionales y la duración de la reacción que controla la conversión y con ello el peso molecular del policarbonato obtenido. A este respecto pueden hacerse reaccionar todos o una parte de los grupos OH en el policarbonato con el componente de fósforo.

25

30

A este respecto se realiza la reacción para la preparación del policarbonato que contiene al menos un grupo que contiene fósforo de acuerdo con la invención preferentemente en presencia de un disolvente. Los disolventes adecuados para las reacciones de fosforilación son disolventes orgánicos inertes, tales como DMSO, hidrocarburos halogenados, por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano o clorobenceno. Adicionalmente, los disolventes adecuados son éteres, tales como dietiléter, metil-terc-butiléter, dibutiléter, dioxano o tetrahidrofurano. Adicionalmente, los disolventes adecuados son hidrocarburos, tales como hexano, benceno o tolueno. Adicionalmente, los disolventes adecuados son nitrilos, tales como acetonitrilo o propionitrilo. Adicionalmente, los disolventes adecuados son cetonas, tales como acetona, butanona o terc-butil-metilcetona. Pueden usarse también mezclas de los disolventes, sin embargo puede trabajarse también sin disolventes.

35

40

La reacción se realiza habitualmente a temperaturas de 0 °C hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, preferentemente de 0 °C a 110 °C, de manera especialmente preferente a temperatura ambiente hasta 110 °C.

45 Las mezclas de reacción se procesan de manera habitual, por ejemplo mediante filtración, mezclado con agua, separación de las fases y eventualmente purificación cromatográfica de los productos brutos. Los productos se producen en parte en forma de aceites viscosos que con presión reducida y a temperatura moderadamente elevada se liberan o se purifican de proporciones volátiles. Siempre que los productos se obtengan como sólidos, puede realizarse la purificación también mediante recristalización o digestión.

50 Existe otra posibilidad de funcionalización de fósforo a través de la reacción de los policarbonatos de acuerdo con la invención con organofosforo-amidas, por ejemplo neopentilen-N,N-dimetilfosforamidita [véase Nifant'ev, E. E.; Koroteev, M. P.; Kaziev, G. Z.; Koroteev, A. M.; Vasyanina, L. K.; Zakharova, I. S. Russian Journal of General Chemistry (Translation of Zhurnal Obshchei Khimii) (2003), 73(11), 1686-1690.] o BI-NOL-N,N-dimetilfosforamidita [véase: Hu, Yuanchun; Liang, Xinmiao; Wang, Junwei; Zheng, Zhuo; Hu, Xinquan, Journal of Organic Chemistry (2003), 68(11), 4542-4545. El uso de P-amiditas como reactivos de fosforilación se conoce bien en la química [véase: DE 4329533 A1 19950309].

55 El policarbonato de acuerdo con la invención, que contiene al menos un grupo que contiene fósforo, se usa como agente ignífugo, preferentemente en plásticos. A este respecto, los plásticos comprenden todos los plásticos conocidos. Éstos comprenden masas moldeables termoplásticas, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliamida (PA), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato glicol de etileno)

(PETG), poli(tereftalato de butileno) (PBT), polioximetileno (POM), policarbonato (PC), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(éter)sulfonas (PES), poliuretano procesable termoplásticamente (TPU), poli(óxido de fenileno) (PPO), polipropileno espumable y/o espumado o una mezcla de dos o varios de estos polímeros. Posteriormente puede usarse el policarbonato de acuerdo con la invención también en polímeros reticulantes, por ejemplo en poliuretano, tal como espumas de poliuretano.

Si se usa el policarbonato de acuerdo con la invención, que contiene al menos un grupo que contiene fósforo, en plásticos termoplásticos, inclusive en poliuretano termoplástico, el policarbonato de acuerdo con la invención, que contiene al menos un grupo que contiene fósforo, contiene preferentemente menos del 10 %, de manera especialmente preferente menos del 2 % y en particular ningún grupo OH libre, respectivamente con respecto a la suma de grupos que contienen fósforo y grupos OH. Esto se consigue mediante reacción del policarbonato de acuerdo con la invención con el compuesto de fórmula general (I) en proporción correspondiente.

Poliuretano en el sentido de la invención comprende todos los productos de poli-adición de poliisocianato conocidos. Éstos comprenden productos de adición de isocianato y alcohol así como poliuretanos modificados que pueden contener estructuras isocianurato, alofanato, urea, carbodiimida, uretonimina, biuret y otros productos de adición de isocianato. Estos poliuretanos de acuerdo con la invención comprenden en particular productos de poli-adición de poliisocianato masivos, tales como durómeros, y espumas a base de productos de poli-adición de poliisocianato, tales como espumas blandas, espumas semiduras, espumas duras o espumas integrales así como revestimientos de poliuretano y aglutinantes. Además ha de entenderse por poliuretanos en el sentido de la invención combinaciones de polímeros que contienen poliuretanos y otros polímeros, así como espumas de estas combinaciones de polímeros. Preferentemente se usan los policarbonatos de acuerdo con la invención, que contienen al menos un grupo que contiene fósforo, en la preparación de espumas de poliuretano.

En el contexto de la invención se entiende por espumas de poliuretano espumas de acuerdo con la norma DIN 7726. A este respecto, las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan una tensión de compresión con el 10 % de compresión o resistencia a la compresión según la norma DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de 15 kPa e inferior, preferentemente de 1 kPa a 14 kPa y en particular de 4 kPa a 14 kPa. Las espumas semiduras de poliuretano de acuerdo con la invención presentan una tensión de compresión con el 10 % de compresión según la norma DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 superior a 15 kPa a inferior a 80 kPa. Las espumas semiduras de poliuretano y espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención disponen según la norma DIN ISO 4590 de un carácter abierto de célula preferentemente superior al 85 %, de manera especialmente preferente superior al 90 %. Otros detalles con respecto a espumas blandas de poliuretano y espumas semiduras de poliuretano de acuerdo con la invención se encuentran en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 5.

Las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención presentan una tensión de compresión con el 10 % de compresión de mayor de o igual a 80 kPa, preferentemente mayor de o igual a 120 kPa, de manera especialmente preferente mayor de o igual a 150 kPa. Adicionalmente, la espuma dura de poliuretano dispone según la norma DIN ISO 4590 de un carácter cerrado de célula superior al 80 %, preferentemente superior al 90 %. Otros detalles con respecto a espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención se encuentran en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 6.

Por espumas de poliuretano elastoméricas ha de entenderse en el contexto de esta invención espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 que tras deformación breve en el 50 % del espesor según la norma DIN 53 577 tras 10 minutos no presentan deformación permanente por encima del 2 % de su espesor de partida. A este respecto puede tratarse de una espuma dura de poliuretano, una espuma semidura de poliuretano o una espuma blanda de poliuretano.

En caso de espumas integrales de poliuretano se trata de espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 con una zona de borde que presenta de manera condicionada por el procedimiento de conformación una densidad más alta que el núcleo. La densidad aparente total promediada por el núcleo y la zona de borde se encuentra a este respecto preferentemente por encima de 100 g/l. También en caso de espumas integrales de poliuretano en el sentido de la invención puede tratarse de espumas duras de poliuretano, espumas semiduras de poliuretano o espumas blandas de poliuretano. Otros detalles con respecto a espumas integrales de poliuretano de acuerdo con la invención se encuentran en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 7.

A este respecto se obtienen poliuretanos mezclando y dejando reaccionar isocianatos (a) con polioles (b), un policarbonato según una de las reivindicaciones 1 a 8 (c) y eventualmente agentes expansores (d), catalizadores (e) y otros coadyuvantes y aditivos (f) para obtener una mezcla de reacción.

Los componentes de poliisocianato (a) usados para la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención comprenden todos los poliisocianatos conocidos para la preparación de poliuretanos. Éstos comprenden los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos difuncionales o polifuncionales conocidos por el estado de la técnica así como mezclas discretionales de los mismos. Ciertos ejemplos son 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, las mezclas de difenilmetanodiisocianatos monoméricos y homólogos de núcleo superior

del difenilmetanodiiisocianato (MDI polimérico), isoforondiisocianato (IPDI) o sus oligómeros, 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato (TDI) o sus mezclas, tetrametilendiisocianato o sus oligómeros, hexametilendiisocianato (HDI) o sus oligómeros, naftilendiisocianato (NDI) o mezclas de los mismos.

5 Preferentemente se usan 2,4- y/o 2,6-tolilendiisocianato (TDI) o sus mezclas, difenilmetanodiiisocianatos monoméricos y/u homólogos de núcleo superior del difenilmetanodiiisocianato (MDI polimérico) y sus mezclas. Otros posibles isocianatos están indicados por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulos 3.2 y 3.3.2.

10 El componente de poliisocianato (a) puede usarse en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciéndose reaccionar poliisocianatos descritos anteriormente (componente (a-1)) en exceso, por ejemplo a temperaturas de 30 °C a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (componente (a-2)), para obtener el prepolímero.

15 El experto conoce los polioles (a-2) y están descritos por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hanser-Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. Así pueden usarse por ejemplo como polioles también los siguientes polioles descritos a continuación en (b). A este respecto, en una forma de realización especial, el prepolímero de poliisocianato puede contener también el policarbonato de acuerdo con la invención que contiene al menos un grupo que contiene fósforo.

20 Como polioles pueden usarse todos los compuestos (b) conocidos para la preparación de poliuretano con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, por ejemplo pueden usarse aquéllos con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 400 a 15000. Así pueden usarse por ejemplo polioles, seleccionados del grupo de los poliéterpolioles, poliésterpolioles o mezclas de los mismos.

25 Los polioléteres se preparan por ejemplo a partir de epóxidos, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, o a partir de tetrahidrofurano con compuestos iniciadores activos con hidrógeno, tales como alcoholes alifáticos, fenoles, aminas, ácidos carboxílicos, agua o compuestos a base de sustancias naturales, tales como sacarosa, sorbitol o manitol, usando un catalizador. Han de mencionarse en este caso catalizadores básicos o catalizadores de cianuro metálico doble, tal como se describen por ejemplo en los documentos PCT/EP2005/010124, EP 90444 o WO 05/090440.

30 Los poliésteres se preparan por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y alcoholes polihidroxilados, politioéterpolioles, poliésteramidas, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, preferentemente en presencia de un catalizador de esterificación. Otros posibles polioles están indicados por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1.

35 Los polioles (b) comprenden también alargadores de cadena y agentes de reticulación. Los alargadores de cadena y agentes de reticulación presentan un peso molecular inferior a 400 g/mol, designándose como alargadores de cadena moléculas con dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y designándose como reticuladores moléculas con más de dos hidrógenos reactivos frente a isocianato. A este respecto puede prescindirse sin embargo también del alargador de cadena o agente de reticulación. Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede resultar ventajosa sin embargo la adición de alargadores de cadena, agentes de reticulación o eventualmente también mezclas de los mismos.

40 Si se usan alargadores de cadena y/o agentes de reticulación, pueden usarse los alargadores de cadena y/o reticuladores conocidos en la preparación de poliuretanos. Éstos son preferentemente compuestos de bajo peso molecular con grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, glicol y diaminas. Otros posibles alargadores de cadena y/o agentes de reticulación de bajo peso molecular están indicados por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulos 3.2 y 3.3.2.

45 Además se usa como componente (c) un policarbonato de acuerdo con la invención que contiene al menos un grupo que contiene fósforo. La proporción de policarbonato que contiene al menos un grupo que contiene fósforo (c) se designa a continuación también como policarbonato (c), no estando limitado a este respecto y principalmente dependiendo del grado de protección frente a la llama que ha de conseguirse. A este respecto puede variar la proporción de policarbonato por ejemplo entre el 0,1 % y el 50 % en peso, preferentemente el 1 % y el 40 % en peso y de manera especialmente preferente el 2 % y el 30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes (a) a (e). A este respecto, el contenido en fósforo en el poliuretano acabado asciende preferentemente a del 0,01 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 % al 5 % en peso y en particular del 0,1 % al 5 % en peso, respectivamente con respecto al peso total del poliuretano.

55 Preferentemente, las mezclas de reacción de acuerdo con la invención contienen también agentes expansores (d) cuando el poliuretano deba encontrarse como espuma de poliuretano. A este respecto pueden usarse todos los agentes expansores conocidos para la preparación de poliuretanos. Éstos pueden contener agentes expansores químicos y/o físicos. Tales agentes expansores se describen por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.5. Por agentes expansores químicos se entiende a

este respecto compuestos que forman productos en forma de gas mediante reacción con isocianato. Los ejemplos de tales agentes expansores son agua o ácidos carboxílicos. Por agentes expansores físicos se entiende a este respecto compuestos que están disueltos o emulsionados en las materias primas de la preparación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata por ejemplo de

5 hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, tales como por ejemplo alcanos perfluorados, tales como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales y/o dióxido de carbono líquido. A este respecto puede usarse el agente expansor en cualquier cantidad discrecional. Preferentemente se usa el agente expansor en una cantidad de modo que la espuma de poliuretano resultante presente una densidad de 10 g/l a 1000 g/l, de manera especialmente preferente de 20 g/l a 800 g/l y en particular de 25 g/l a 200 g/l.

10 Como catalizadores (e) pueden usarse todos los catalizadores habituales para la preparación de poliuretano. Tales catalizadores se describen por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.1. A este respecto se tienen en consideración por ejemplo compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos de estaño orgánicos, tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño

15 (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, tales como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas. Otros posibles catalizadores son catalizadores de amina básicos. Los ejemplos de ellos son amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-,

20 N-etil-N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, trisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Los catalizadores pueden usarse individualmente o como mezclas. Eventualmente se usan

25 como catalizadores (e) mezclas de catalizadores metálicos y catalizadores de amina básicos.

En particular con el uso de un exceso de poliisocianato mayor se tienen en consideración como catalizadores: tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas, preferentemente tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido

30 de sodio, y alcoholatos alcalinos, tales como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas o de amonio de ácidos carboxílicos tales como por ejemplo formiato, acetato u octoato de potasio o de amonio.

Los catalizadores (e) pueden usarse por ejemplo en una concentración del 0,001 % al 5 % en peso, en particular del 0,05 % al 2 % en peso como catalizador o combinación de catalizadores, con respecto al peso del componente (b).

Además pueden usarse coadyuvantes y/o aditivos (f). A este respecto pueden usarse todos los coadyuvantes y aditivos conocidos para la preparación de poliuretanos. Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas,

35 estabilizadores de espuma, reguladores de célula, agentes de desmoldeo, cargas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores frente a la hidrólisis, sustancias de acción fungiestática y bacterioestática. Tales sustancias se mencionan por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulos 3.4.4 y 3.4.6 a 3.4.11.

40 Generalmente se llevan a reacción en la preparación del poliuretano de acuerdo con la invención los poliisocianatos (a), los polioles (b), los policarbonatos (c) y eventualmente los agentes expansores (d) en cantidades tales que la proporción en equivalentes de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c) y eventualmente (d) ascienda a de 0,75 a 1,5:1, preferentemente de 0,80 a 1,25:1. En caso de que los plásticos celulares contengan al menos parcialmente grupos isocianurato, se usa habitualmente una proporción de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto a la suma de los átomos de

45 hidrógeno reactivos del componente (b), (c) y eventualmente (d) y (f) de 1,5 a 20:1, preferentemente de 1,5 a 8:1. Una proporción de 1:1 corresponde a este respecto a un índice de isocianato de 100.

Las sustancias de partida especiales (a) a (f) para la preparación de poliuretanos de acuerdo con la invención se diferencian respectivamente de manera cuantitativa y cualitativa únicamente de manera insignificante cuando como poliuretano de acuerdo con la invención debe prepararse un poliuretano termoplástico, una espuma blanda, una

50 espuma semidura, una espuma dura o una espuma integral. Así no se usan agentes expansores por ejemplo para la preparación de poliuretanos macizos y se usan para poliuretano termoplástico predominantemente sustancias de partida estrictamente difuncionales. Además puede variarse por ejemplo por medio de la funcionalidad y la longitud de cadena del compuesto de peso molecular superior con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos la elasticidad y la dureza del poliuretano de acuerdo con la invención. Tales modificaciones las conoce el experto.

55 Los productos de partida para la preparación de un poliuretano macizo se describen por ejemplo en los documentos EP 0989146 o EP 1460094, los productos de partida para la preparación de una espuma blanda en los documentos PCT/EP2005/010124 y EP 1529792, los productos de partida para la preparación de una espuma semidura en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 5.4, los productos de partida para la preparación de una espuma dura en el documento PCT/EP2005/010955 y los productos de partida

60 para la preparación de una espuma integral en los documentos EP 364854, US 5506275 o EP 897402. A los

productos de partida descritos en estos documentos se les añade entonces respectivamente aún el policarbonato (c).

5 En una forma de realización de la invención se usa a este respecto un policarbonato (c) que presenta menos del 10 %, de manera especialmente preferente menos del 2% y en particular ningún grupo OH libre, respectivamente con respecto a la suma de grupos que contienen fósforo y grupos OH.

10 En otra forma de realización de la presente invención, el policarbonato (c) presenta grupos OH. A este respecto se adapta el policarbonato (c), preferentemente con respecto a la funcionalidad e índice de OH, de modo que las propiedades mecánicas del polímero obtenido se empeoren sólo de manera insignificante, preferentemente incluso se mejoren. Al mismo tiempo se modifica el perfil de procesamiento a ser posible de manera insignificante. Una adaptación de este tipo puede realizarse por ejemplo debido a que el compuesto (c) presenta un índice de OH y una funcionalidad que se encuentra en el intervalo del índice de OH y la funcionalidad del polioli usado para la preparación de poliuretano.

15 Cuando el policarbonato (c) presenta grupos OH se usa en la preparación de espumas blandas de poliuretano como policarbonato (c) preferentemente un compuesto que presenta un índice de OH de 2 mg de KOH/g a 100 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 10 mg de KOH/g a 80 mg de KOH/g y en particular de 20 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g con una funcionalidad de OH de preferentemente 2 a 4, de manera especialmente preferente de 2,1 a 3,8 y en particular de 2,5 a 3,5.

20 Cuando el policarbonato (c) presenta grupos OH se usa en la preparación de espumas duras de poliuretano como policarbonato (c) preferentemente un compuesto que presenta un índice de OH de preferentemente 2 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 50 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g y en particular de 100 mg de KOH/g a 400 mg de KOH/g con una funcionalidad de OH de preferentemente 2 a 8, de manera especialmente preferente de 2 a 6.

25 Cuando el policarbonato (c) presenta grupos OH se usa en la preparación de poliuretano termoplástico (TPU) como policarbonato (c) preferentemente un compuesto que presenta un índice de OH de 2 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 10 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g y en particular de 20 mg de KOH/g a 400 mg de KOH/g con una funcionalidad de OH de preferentemente 1,8 a 2,2, de manera especialmente preferente de 2,9 a 2,1 y en particular de 2,0.

30 Si se prepara una espuma de poliisocianurato con una proporción de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos del componente (b), (c) y eventualmente (d) y (f) de 1,5 a 20:1, la funcionalidad de OH del componente (c) asciende preferentemente a de 2 a 3 con un índice de OH de preferentemente 20 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 50 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g y en particular de 100 mg de KOH/g a 400 mg de KOH/g.

Sin embargo es posible también respectivamente el uso de todos los policarbonatos (c).

35 A este respecto, el policarbonato que contiene al menos un grupo que contiene fósforo (c) es soluble preferentemente en los polioli (b). A este respecto ha de entenderse por "soluble" que en una mezcla de componente polioli (b) y el componente (c) en la proporción de la cantidad de uso posterior para la preparación del poliuretano tras dejar reposar durante 24 h a 50 °C no se forma una segunda fase visible a simple vista. A este respecto puede mejorarse la solubilidad por ejemplo mediante funcionalización del componente (c) o del policarbonato de acuerdo con la invención, por ejemplo con óxido de alquileo.

40 A continuación se ilustrará la invención por medio de ejemplos.

Síntesis de un policarbonato

45 Se dispusieron 2400 g de trimetilolpropano x 1,2 de óxido de propileno, 1417,5 g de carbonato de dietilo y 0,6 g de K_2CO_3 como catalizador (250 ppm de catalizador, con respecto a la masa de alcohol) en un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con agitador, refrigerante de reflujo y termómetro interno. La mezcla se calentó hasta 120 °C - 140 °C y se agitó durante 2 h a esta temperatura. A medida que progresaba la reacción se redujo la temperatura de la mezcla de reacción debido a la refrigeración por evaporación producida por el etanol liberado. A continuación se cambió el refrigerante de reflujo por un refrigerante descendente, se separó el etanol por destilación y se elevó la temperatura de la mezcla de reacción lentamente hasta 160 °C. A este respecto se obtuvieron 795 g de etanol.

Análisis químico:

50 Los productos de reacción se analizaron a continuación por cromatografía de permeación en gel, el eluyente era dimetilacetamida, como patrón se usó poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Se determinaron los siguientes valores:

M_n : 827 g/mol
 M_w : 1253 g/mol

La determinación del índice de OH se realizó según la norma DIN 53240:

Índice de OH: 416 mg de KOH/g

Fosforilación del policarbonato con cloruro de ácido difenilfosfínico:

5 En un matraz de cuatro bocas de 2 l, equipado con agitador de teflón, refrigerante de reflujo, termómetro y embudo de adición, se disolvieron 403,5 g del policarbonato altamente ramificado del ejemplo 1 en 400 ml de tolueno con inertización de argón. Se añadieron 379,5 g de trietilamina en una vez. La mezcla se calentó hasta 90 °C y se añadieron gota a gota 710,5 g de cloruro de ácido difenilfosfínico en el intervalo de 120 minutos. A continuación se agitó posteriormente la mezcla a 80 °C durante 12 horas. El control de la conversión por medio de RMN-³¹P indicó la conversión cuantitativa del cloruro de ácido.

10 Tras enfriar hasta temperatura ambiente se extrajo la mezcla de reacción dos veces con un litro de disolución al 10 % en peso de bicarbonato de sodio y una vez con 500 ml de agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio. Tras eliminar los componentes volátiles a vacío se aisló el producto (polímero 1) como aceite amarillo oscuro.

Análisis químico:

Índice de OH: 2 mg de KOH/g

15 De acuerdo con la tabla 1 y tabla 2 se prepararon espumas de poliuretano, mezclándose con agitación en primer lugar todos los componentes excepto catalizadores metálicos e isocianato. A continuación se añadieron eventualmente catalizadores metálicos y se introdujeron con agitación igualmente. El isocianato se pesó por separado y entonces se añadió al componente de polioli. La mezcla se mezcló con agitación hasta que comenzó la reacción y entonces se vertió en una caja de metal revestida con una lámina de plástico. El tamaño de la mezcla de reacción total ascendía respectivamente a 1800 g. La espuma se curó completamente durante la noche y se partió con sierra en probetas.

20

Tabla 1:

	Referencia 1	Referencia 2	Referencia 3	Referencia 4	Referencia 5
Poliol 1	66,70	66,70	66,70	66,70	66,7
Poliol 2	33,30	33,30	33,30	33,30	33,3
Tegostab B8681	0,50	0,50	0,50	0,50	0,5
Sistema de catalizadores 1	0,42	0,38	0,45	0,35	0,45
Dietanolamina (80 %)	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49
Ortegol 204	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Sistema de catalizadores 2					
Glicerina					
Agua	1,90	2,10	2,10	2,10	2,10
Reofos® TPP		8,00			
Fyroflex® BDP			8,00		
Fyrol® 6				8,00	
T CPP					8,00
Isocianato 1	100	100	100	100	100

ES 2 462 169 T3

(continuación)

		Referencia 1	Referencia 2	Referencia 3	Referencia 4	Referencia 5
Contenido en P de espuma	[%]	0	0,5	0,5	0,6	0,5
Contenido en Cl de espuma	[%]	0	0	0	0	1,7
Peso por unidad de volumen	[kg/m ³]	37,2	36	32,8	35,5	35,4
Resistencia al aplastamiento al 40 %	[kPa]	3,5	4,2	3,4	4,8	3,7
Elasticidad de rebote	[%]	53	54	54	49	55
Permeabilidad al aire	[dm ³ /s]	0,567	0,598	1,153	0,695	0,667
<i>California TB 117 A</i>						
Longitud carbonizada promedio	[cm]	262	134	207	155	112
Longitud carbonizada máxima	[cm]	306	147	256	176	128
Tiempo de combustión posterior promedio	[s]	29	0	25	1	0
Tiempo de combustión posterior máximo	[s]	42	0	68	2	0
Tiempo de recocido posterior promedio	[s]	0	0	0	0	0
Resultado		no apto	apto	no apto	no apto	apto

Tabla 2:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Poliol 1	66,70	66,70	66,70	66,70	66,70
Poliol 2	33,30	33,30	33,30	33,30	33,30
Tegostab B8681	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Sistema de catalizadores 1	0,4	0,45			
Dietanolamina (80 %)	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49
Ortegol 204	1,50	1,50	1,50	1,50	
Sistema de catalizadores 2			1,00	1,00	0,65
Glicerina					
Agua	2,20	2,00	2,45	2,70	2,80

(continuación)

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
HB-Poliol 1		12,00				
HB-Poliol 2			12,00			
HB-Poliol 3				12,00		
HB-Poliol 4					12,00	
HB-Poliol 5						12,00
Isocianato 1		100	100	100	100	100
Contenido en P de espuma	[%]	0,5	0,4	0,7	0,7	0,6
Contenido en Cl de espuma	[%]	0	0	0	0	0
<i>Mecánica</i>						
Peso por unidad de volumen	[kg/m ³]	32,3	36,7	37,4	32,3	37,5
Resistencia al aplastamiento al 40 %	[kPa]	3	3,5	5,8	4,2	3,1
Elasticidad de rebote	[%]	53	52	50	51	52
Permeabilidad al aire	[dm ³ /s]	1,133	0,816	0,518	0,788	0,429
<i>California TB 117 A</i>						
Longitud carbonizada promedio	[cm]	138	129	117	120	132
Longitud carbonizada máxima	[cm]	152	145	127	124	150
Tiempo de combustión promedio	[s]	0	1	0	0	1
Tiempo de combustión posterior máximo	[s]	0	3	0	0	0
Tiempo de recocido posterior promedio	[s]	0	0	0	0	0
Resultado		apto	apto	apto	apto	apto

A este respecto significa:

Poliol 1:

polioxipropileno-polioxietileno-poliol; índice de OH: 35;
funcionalidad: 2,7

(continuación)

ES 2 462 169 T3

5	Poliol 2: Sistema de catalizadores 1: Sistema de catalizadores 2: Isocianato 1: HB-Poliol 1: HB-Poliol 2: HB-Poliol 3: HB-Poliol 4: HB-Poliol 5: Reofos [®] TPP: Fyrolflex [®] BDP: Fyrol [®] 6:	poliol de injerto a base de estireno-acrilonitrilo; contenido en sólidos: 45 %; polioxipropileno-oxietileno-poliol; índice de OH: 20; funcionalidad: 2,7 catálisis convencional a partir de catalizador metálico y catalizador de amina catalizadores de amina bloqueados parcialmente con ácido fórmico mezcla de 2,4- y 2,6-toluendiisocianato policarbonato hiperramificado, que ha reaccionado parcialmente con fosfato de clorodifenilo; índice de OH: 12; 6,6 % en peso de P policarbonato hiperramificado, que ha reaccionado con fosfato de clorodifenilo; índice de OH: 0; 4,8 % en peso de P policarbonato hiperramificado, que ha reaccionado parcialmente con cloruro de ácido clorodifenilfosfónico; índice de OH: 2; 9,1 % en peso de P policarbonato hiperramificado, que ha reaccionado parcialmente con cloruro de ácido clorodifenilfosfónico; índice de OH: 19; 9,0 % en peso de P policarbonato hiperramificado, que ha reaccionado parcialmente con óxido de clorodifenil-fosfónico; índice de OH: 43; 7,7 % en peso de P fosfato de trifenilo; 9,5 % en peso de P (Chemtura) bisfenol A bis(difenilfosfato)/fosfato de trifenilo; 8,9 - 9 % en peso de P (Supresta) éster [bis(2-hidroxietyl)amino]metildietil del ácido fosfónico; 12 % en peso de P (Supresta)
---	--	---

Los parámetros se determinaron según los siguientes procedimientos:

25	Densidad aparente en kg/m ³ : Resistencia al aplastamiento en kPa: Elasticidad de rebote en %: Permeabilidad al aire en dm ³ /s: Agente ignífugo:	norma DIN EN ISO 845 norma DIN EN ISO 3386 norma DIN EN ISO 8307 norma DIN EN ISO 7231 California TB 117 A
----	---	--

A partir de las tablas es evidente que las espumas blandas de poliuretano libres de halógeno de acuerdo con la invención presentan una muy buena protección frente a la llama, de manera similar o mejor que las espumas comparativas que se produjeron con patrones comercialmente obtenibles con contenido en fósforo similar o incluso superior. Adicionalmente ha de observarse que las propiedades mecánicas de las espumas no empeoran a pesar de los agentes ignífugos que pueden incorporarse, sino que más bien se mejoran.

El ejemplo comparativo 4 muestra que esto con patrones comerciales no es necesariamente el caso, en este caso se empeora claramente la elasticidad. En caso de densidades bajas, las estructuras novedosas actúan con contenido en fósforo igual o insignificamente superior mejor que los patrones comerciales del ejemplo comparativo 3. Un espuma de poliuretano con fosfato de trifenilo como agente ignífugo (ejemplo comparativo 2) si bien muestra las mismas calidades con respecto a la protección frente a la llama y las propiedades mecánicas que los policarbonatos hiperramificados que contienen fósforo, sin embargo a este respecto el compuesto de bajo peso molecular contribuye de manera significativa a emisiones. Si se comparan los resultados de la tabla 2 con el resultado que se consiguió con el agente ignífugo comercial más ampliamente extendido fosfato de tris(cloroisopropilo) (TCPP), entonces se observa que los resultados pueden compararse por completo. A este respecto, la espuma con fosfato de tricloroisopropilo presenta el mismo contenido en fósforo, sin embargo adicionalmente aún el 1,7 % de cloro. Por consiguiente no se trata de una protección frente a la llama libre de halógeno. Los resultados muestran que los policarbonatos hiperramificados fosforilados son agentes ignífugos adecuados para sustituir al fosfato de tris(cloroisopropilo) halogenado. A este respecto no debe elevarse sorprendentemente a pesar del cloro ausente el contenido en fósforo para conseguir efectos iguales.

Además se preparó de acuerdo con la tabla 3 una espuma dura de poliuretano:

Tabla 3

	Ejemplo 5	Referencia 6
Poliol 3	65	65
Poliol 4	10	10
Estabilizador 1	2	2
HB-Poliol 5	25	
Fosfato de tricloroisopropil		25
Agente expansor 1	9	9

(continuación)

	Ejemplo 5	Referencia 6
Agente expansor 2	1,6	1,6
Catalizador 3	1,2	1,2
Catalizador 4	2	2
Isocianato 2	190	190
Densidad (g/l)	45	45
Tiempo de fraguado (s)	45	45
Tiempo sin adhesión (s)	65	64
Prueba BKZ 5	apto	apto

A este respecto se usaron las siguientes materias primas:

5	Poliol 3:	producto de esterificación de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol, índice de OH = 220 mg de KOH/g
	Poliol 4:	polietilenglicol, índice de OH = 200 mg de KOH/g
	Estabilizador 1:	Tegostab® B 8467 (Evonik Goldschmidt GmbH)
	HB-Poliol 5:	policarbonato hiperramificado, que ha reaccionado parcialmente con fosfato de clorodifenilo; índice de OH = 19 mg de KOH/g, contenido en fósforo del 10,3 % en peso
10	Agente expansor 1:	n-pentano
	Agente expansor 2:	ácido fórmico (85 % en peso)
	Agente expansor 3:	mezcla de agua y dipropilenglicol, proporción en peso 3:2
	Catalizador 1:	formiato de potasio (36 % en peso en etilenglicol)
	Catalizador 2:	bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol)
15	Isocianato 1:	MDI polimérico

A este respecto se define el tiempo sin adhesión como el intervalo de tiempo entre el inicio de la agitación y el momento en el que apenas puede determinarse aún un efecto de adhesión al poner en contacto la superficie de la espuma con una varilla o similar. El tiempo sin adhesión es una medida de la efectividad de la reacción de uretano.

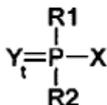
20 Prueba BKZ5: prueba de llama según la norma de comprobación y clasificación suiza de la Asociación Cantonal de Servicios contra Incendios para la determinación de la inflamabilidad de materiales de construcción.

Para la preparación de espumas duras de PU se mezclaron con agitación los poliols, estabilizadores, agentes ignífugos, catalizadores y agentes expansores usados y a continuación se mezclaron con el isocianato y se espumaron para dar la espuma dura de PU.

25 A partir de la tabla 3 es evidente que con policarbonatos que contienen fósforo de acuerdo con la invención puede aprobarse la prueba BKZ5 sin que se vea influida la reactividad del sistema de espuma. En comparación con agentes ignífugos comerciales habituales como TCPP, los agentes ignífugos de acuerdo con la invención sin embargo están libres de halógeno.

REIVINDICACIONES

1. Policarbonatos que contienen al menos un grupo que contiene fósforo, que pueden obtenerse mediante reacción de policarbonatos que contienen grupos OH con compuestos de fórmula general



- 5 en la que X representa Cl, Br, I, alcoxilo o H,
Y representa O o S,
t representa 0 o 1,
R¹ y R² independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alquinilo C₂-C₁₆,
alcoxilo C₁-C₁₆, alquenoxilo C₂-C₁₆, alquinoxilo C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, arilo, ariloxilo, aril-
10 (C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₁₆, aril-(C₆-C₁₀)-alcoxilo C₁-C₁₆, (S-alquilo) C₁-C₁₆, (S-alquenilo) C₂-C₁₆, (S-alquinilo) C₂-C₁₆,
(S-cicloalquilo) C₃-C₁₀, S-arilo, NH-alquilo C₁-C₁₆, NH-arilo, SR³, COR⁴, COOR⁵, CONR⁶R⁷ y los restos R³, R⁴,
R⁵, R⁶ y R⁷ independientemente entre sí representan alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alquinilo C₂-C₁₆, cicloalquilo
15 C₃-C₁₀, arilo, aril-alquilo C₁-C₁₆, (S-alquilo) C₁-C₁₆, (S-alquenilo) C₂-C₁₆, (S-alquinilo) C₂-C₁₆ o (S-cicloalquilo) C₃-
C₁₀ o los restos R¹ y R² junto con el átomo de fósforo forman un sistema de anillo, **caracterizados porque** el
policarbonato es un policarbonato hiperramificado.
2. Policarbonatos según la reivindicación 1, en los que R¹ es igual a R² y R¹ y R² respectivamente representan metoxifenilo, tolilo, furilo, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, etoxilo o metoxilo.
3. Policarbonatos según una de las reivindicaciones 1 o 2, en los que el policarbonato contiene al menos el 3 % en peso de fósforo.
- 20 4. Policarbonato según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que no están contenidos grupos OH.
5. Policarbonato según una de las reivindicaciones 1 a 3 que contiene al menos un grupo OH.
6. Policarbonatos según la reivindicación 5, en los que el policarbonato presenta un índice de OH de 2 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g.
- 25 7. Policarbonatos según una de las reivindicaciones 1 a 6 que contienen unidades de óxido de propileno y/u óxido de etileno.
8. Policarbonatos según la reivindicación 1, **caracterizados porque** para la preparación del policarbonato se usan alcoholes al menos trifuncionales (B) y eventualmente alcoholes difuncionales (B'), ascendiendo la proporción de los alcoholes difuncionales (B') con respecto al peso total de los alcoholes al menos trifuncionales (B) y de los alcoholes difuncionales (B') a del 0 % al 39,9 % en peso.
- 30 9. Policarbonatos según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados porque** el policarbonato no presenta componentes aromáticos en la estructura de carbonato.
10. Procedimiento para la preparación de un poliuretano, en el que se mezclan isocianatos (a) con polioles (b), un policarbonato según una de las reivindicaciones 1 a 9 (c) y eventualmente agente expansor (d), catalizador (e) y otros coadyuvantes y aditivos (f) para obtener una mezcla de reacción y se dejan reaccionar para obtener el
35 poliuretano.
11. Procedimiento para la preparación de un poliuretano según la reivindicación 10, en el que el poliuretano es una espuma de poliuretano.
12. Poliuretano que puede obtenerse según la reivindicación 10 u 11.