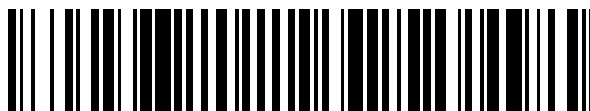


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 544**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2011 E 11702416 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2531554**

54 Título: **Derivados de difosfinas como agentes retardadores de llama para poliuretanos**

30 Prioridad:

01.02.2010 EP 10152289

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

03.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BALBO BLOCK, MARCO;
FERBITZ, JENS;
HENZE, OLIVER STEFFEN;
FLECKENSTEIN, CHRISTOPH y
MASSONNE, KLEMENS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 502 544 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

Derivados de difosfinas como agentes retardadores de llama para poliuretanos

5 La invención se refiere al uso de difosfinas específicas como agentes retardadores de llama para poliuretanos (PU) y a un procedimiento para la reducción de la inflamabilidad de poliuretanos incorporando en los polímeros esta especificidad de difosfinas. Adicionalmente la invención se refiere a un material de poliuretano que comprende al menos una difosfina de la invención.

10 La resistencia a la llama es una propiedad significativa de materiales orgánicos, tales como madera, principalmente madera para construcción, papel, cartón, textiles, líquidos inflamables y en particular materiales poliméricos. En algunas aplicaciones la resistencia a la llama se da en primer lugar prioritariamente debido al riesgo para los seres humanos y bienes materiales, por ejemplo, en materiales estructurales para construcción de aviones y vehículos a motor y para vehículos de transporte público. En aplicaciones electrónicas la resistencia a la llama es necesaria debido a que los componentes pueden generar altas temperaturas localizadas. Por lo tanto se garantiza un gran nivel de protección frente a llama/fuego.

15 De acuerdo con lo anterior es usual incorporar en materiales orgánicos y en particular en materiales poliméricos agentes retardadores de llama.

El mercado de agentes retardadores de llama hoy en día está comprendido por productos que funcionan para interferir con el proceso de combustión por medios químicos y/o físicos. Mecánicamente estos agentes retardadores de llama se han propuesto para funcionar durante la combustión de un artículo bien en la fase gas, la fase condensada o ambas.

20 Los agentes retardadores de llama más comunes por tanto usados desde hace tiempo comercialmente han sido halógenos que contienen compuestos tales como tetrabromobisfenol A, óxidos de decabromodifenilo, decabromodifeniletano, oligómeros de carbonato brominados, oligómeros de epoxi brominados, poli(bromoestirenos) y especialmente éteres brominados para espumas rígidas de PU como Ixol B251 o alcoholes brominados como PHT-4-diol. En compuestos clorados de espumas de poliuretano flexibles como fosfatos de tris(cloro-isopropilo) son los usados más ampliamente. Los organohalógenos son propuestos para generar especies de halógeno que interfieren en la fase gas con "combustible" orgánico de radical libre del sustrato polimérico.

30 Por lo general agentes retardadores de llama que contienen halógeno, tales como los enumerados anteriormente, se considera que son seguros y efectivos. Sin embargo, ha sido de interés creciente usar sustancias retardadoras de llama sin halógenos. Es deseable para los materiales equipados con estos compuestos que sean capaces de cumplir los requerimientos de retardancia de llama y mostrar las mismas o mejores propiedades, tales como resistencia mecánica, rugosidad, resistencia a disolvente y humedad etc., esto es ofertarse con los materiales halogenados usados en la actualidad. Se han investigado muchos enfoques diferentes para polímeros orgánicos que retardan la llama sin el uso de halógenos (para revisiones recientes véase: Journal of Fire Sciences 24, 345-364, 2006; Journal of Fire Sciences 22, 251-264, 2004; Polymer International 54, 11-35, 2005; Polymer International 54, 981-998, 2005).

40 Agentes retardadores de llama basados en fósforo sin halógeno conocidos adecuados para PU son, por ejemplo, fosfato de trietilo (TEP), etilfosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trifenilo (TPP) y otros. Estos son menos efectivos como agentes retardadores de llama que los fosfatos halogenados o deterioran las propiedades del material debido a su plasticidad o a efectos de apertura de célula. Otro enfoque para mejorar la retardancia de la llama es añadir agentes retardadores de llama inorgánicos. Estos son menos efectivos en poliuretanos y tienen que ser usados en grandes cantidades y/o conducen a consecuencias negativas en las propiedades mecánicas y/o el procesamiento. Las cargas usadas a veces incluyen melamina, cianurato de melamina, polifosfato de amonio, grafito expandible, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, borato de cinc, silicatos, siliconas, fibras de vidrio, bombillas de vidrio, asbestos, caolín, mica, sulfato de bario, sulfato de calcio, óxidos de metal, hidratos e hidróxidos tales como óxido de cinc, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio, sílice, silicato de calcio y silicato de magnesio.

45 El documento JP-A 2004-075729 divulga el uso de mono- y dióxidos de difosfina como agentes retardadores de llama para polímeros. Se citan poliuretanos de termosellado en una larga lista de polímeros posibles pero no se dan ejemplos.

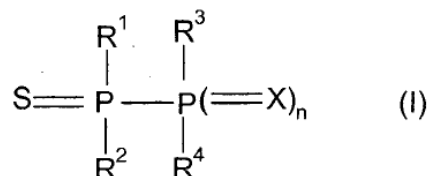
50 El documento US 3.957.720 divulga disulfuros de disfosfina con ligandos cíclicos como agentes retardadores de llama para poliamidas, poliésteres y poliolefinas. De este documento no se pueden extraer conclusiones en relación a la adecuación de estos compuestos como agentes retardadores de llama para otros polímeros específicos.

El documento US 5.436.280 divulga óxidos y sulfuros de difosfina como agentes de transferencia de cadena en la polimerización de polímeros de vinilo. Se citan propiedades de retardo de la llama, pero los polímeros finales no contienen difosfinas.

Es un objeto de la presente invención proporcionar agentes retardadores de llama sin halógeno que se pueden aplicar en PU que son efectivos y económicos y que no muestran las desventajas de los sistemas conocidos.

Se ha encontrado que derivados específicos de difosfinas imparten buenas propiedades de retardo de la llama a PU equipado con los mismos.

- 5 En un aspecto de la invención se proporciona el uso de al menos una difosfina de fórmula (I),



X es S u O;

n es 0 ó 1;

- 10 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ son independientemente alquilo C₁-C₁₀, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, hidroxialcoxi C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, aril C₆-C₁₀-oxi, aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄, aril C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₄, hidroxiarilo C₆-C₁₀, hidrox-aril C₆-C₁₀-oxi, tio-alquilo C₁-C₁₀, tioarilo C₆-C₁₀, tioalquil C₁-C₄-arilo C₆-C₁₀, NR⁵R⁶, COR², COOR⁵ o CONR⁵R⁶;

R^5, R^6 son H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ o aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄;

como un agente retardador de llama en un material de poliuretano.

- 15 En un aspecto adicional de la invención se proporciona un procedimiento de mejora de la retardancia de la llama de un material de poliuretano, que comprende la etapa de incorporar en el material de poliuretano al menos un compuesto de difosfina de fórmula (I) anterior.

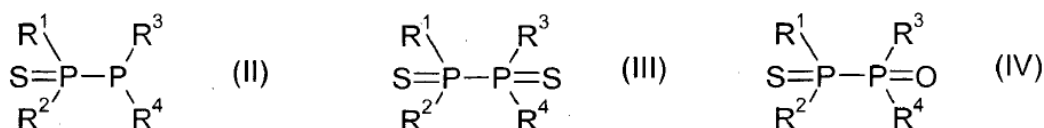
Aún en otro aspecto adicional de la invención se proporciona un material de poliuretano, que comprende

- a) un componente de poliuretano, y
20 b) al menos un compuesto de difosfina de fórmula (I).

- 25 Materiales de poliuretano de acuerdo con la invención muestran excelente retardancia de la llama incluso sin el uso de sustancias halogenadas – como se evidencia con los ensayos en la sección de ejemplos. Los aditivos de difosfina de la invención no afectan de forma adversa las propiedades mecánicas y físicas del material de poliuretano. Estos presentan altas temperaturas de ebullición o de descomposición y, por tanto, muestran bajas emisiones del material de poliuretano y efectúan propiedades de protección de la llama a la temperatura de descomposición del polímero. Además las difosfinas de la invención no interfieren con la reacción de polimerización y el proceso de espumación y pueden, por tanto, añadirse de forma ventajosa en esta fase que conduce a una distribución homogénea en el producto final.

- 30 Tal como se usa en esta invención el término “agentes ignífugos” se entiende que significa aquellas sustancias que reducen la inflamabilidad de sustratos que están equipados con ellos. Estos son activos durante la fase de partida de un fuego mejorando la resistencia del material con agente retardador de llama hasta la descomposición por estrés térmico y/o evitando la extensión de una fuente de ignición para el material con agente ignífugo, evitando, retrasando o inhibiendo de este modo la extensión de un fuego.

- 35 Los compuestos de difosfina de la invención (I) son difosfinas de fórmulas (II) a (IV) o mezclas de dos o más de estos compuestos



en las que los símbolos presentan los significados dados anteriormente.

En una realización preferida la difosfina se selecciona de los compuestos de grupos (III) y (IV), siendo particularmente preferidos los compuestos del grupo (IV).

Preferiblemente los símbolos e índices en la fórmula (I) presentan los siguientes significados:

X es preferiblemente S u O.

n es preferiblemente 1.

- 5 R^1, R^2, R^3, R^4 son preferiblemente independientemente alquilo C_1-C_{10} , hidroxialquilo C_1-C_{10} , alcoxi C_1-C_{10} , hidroxialcoxi C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalcoxi C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , aril C_6-C_{10} -oxi, aril C_6-C_{10} -alquilo C_1-C_4 , aril C_6-C_{10} -alcoxi C_1-C_4 , hidroxiarilo C_6-C_{10} , hidroxi-aril C_6-C_{10} -oxi, tio-alquilo C_1-C_{10} , tioarilo C_6-C_{10} , tioalquil C_1-C_4 -arilo C_6-C_{10} .

Se prefieren difosfinas de fórmula (I) donde todos los símbolos e índices presentan los significados preferidos.

Más preferiblemente los símbolos e índices en la fórmula (I) presentan los siguientes significados:

- 10 X es más preferiblemente S u O.

n es más preferiblemente 1.

R^1, R^2 son más preferiblemente idénticamente alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , alcoxi C_1-C_{10} , o aril C_6-C_{10} -oxi.

R^3, R^4 son más preferiblemente idénticamente alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , alcoxi C_1-C_{10} , o aril C_6-C_{10} -oxi.

- 15 Son compuestos más preferidos de fórmula (I) aquellos donde todos los símbolos e índices presentan los significados más preferidos.

En particular preferiblemente los símbolos e índices en la fórmula (I) presentan los siguientes significados:

X es en particular preferiblemente S u O.

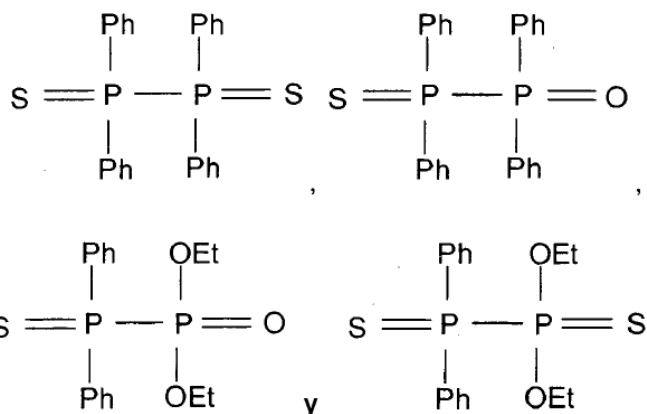
n es en particular preferiblemente 1.

R^1, R^2 son en particular preferiblemente idénticamente arilo C_6-C_{10} .

- 20 R^3, R^4 son en particular preferiblemente arilo C_6-C_{10} o alcoxi C_1-C_{10} .

Son compuestos particularmente preferidos de fórmula (I) aquellos donde todos los símbolos e índices presentan los significados particularmente preferidos.

También son particularmente preferidos los siguientes compuestos



- 25 Compuestos preferidos adicionales de fórmula (I) son aquellos donde $R^1 = R^2$ y $R^3 = R^4$.

Compuestos preferidos adicionales de fórmula (I) son aquellos donde $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$.

Compuestos preferidos adicionales de fórmula (I) son aquellos donde R^1, R^2, R^3, R^4 son arilo C_6-C_{10} , preferiblemente fenilo y fenilo sustituido con alquilo como para-metilfenilo.

Compuestos preferidos adicionales de fórmula (I) son líquidos a temperatura ambiente (20-25° C).

- 30 Son compuestos de fórmula (I) más preferidos los solubles en el componente polioli o isocianato del poliuretano, más preferiblemente en el componente polioli.

Son más preferidos compuestos de fórmula (I) donde R^1 y R^2 o R^3 y R^4 o R^1, R^2, R^3, R^4 son hidroxialquilo C_1-C_{10} o hidroxialcoxi C_1-C_{10} , preferiblemente hidroxialcoxi C_2-C_4 . Son particularmente preferidos compuestos en los que R^1 y R^2 o R^3 y R^4 son hidroxialcoxi C_1-C_{10} , preferiblemente hidroxialcoxi C_2-C_4 .

5 En los términos de la presente invención, alquilo C_1-C_4 se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado de cadena ramificada o recta que presenta de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos del mismo son metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo (isopropilo), butilo, 1 -metilpropilo (sec-butilo), 2-metilpropilo (isobutilo) y 1,1-dimetiletilo (terc-butilo).

10 Alquilo C_1-C_6 se refiere a un grupo hidrocarburo saturado de cadena ramificada o recta que presenta de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de los mismos son aquellos enumerados anteriormente para alquilo C_1-C_4 y adicionalmente pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo.

15 Alquilo C_1-C_8 se refiere a un grupo hidrocarburo saturado de cadena ramificada o recta que presenta de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de los mismos son aquellos enumerados para alquilo C_1-C_6 y adicionalmente heptilo, octilo, 2-etilhexilo y sus isómeros posicionales.

Alquilo C_1-C_{10} se refiere a un grupo hidrocarburo saturado de cadena ramificada o recta que presenta de 1 a 10 átomos de carbono. Por tanto son ejemplos aquellos enumerados anteriormente para alquilo C_1-C_8 y adicionalmente nonilo, decilo y sus isómeros posicionales.

20 Alcoxi se refiere a grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que presentan de n a m átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 10, en particular de 1 a 8 o de 1 a 6 o de 1 a 4 átomos de carbono unidos a través de enlaces oxígeno a cualquier átomo de C en el grupo alquilo. Alcoxi C_1-C_4 es un grupo alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado unido mediante un átomo de oxígeno. Son ejemplos aquellos enumerados para alquilo C_1-C_4 y adicionalmente pentiloxi, hexiloxi y sus isómeros posicionales. Alcoxi C_1-C_8 es un grupo alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado unido mediante un átomo de oxígeno. Son ejemplos aquellos enumerados anteriormente para alquilo C_1-C_6 y adicionalmente heptiloxi, 2-etilhexiloxi y sus isómeros posicionales. Alcoxi C_1-C_{10} es un grupo alquilo C_1-C_{10} unido por un átomo de oxígeno. Son ejemplo aquellos enumerados anteriormente para alquilo C_1-C_8 y adicionalmente noniloxi, deciloxi y sus isómeros posicionales.

30 Alquilo C_1-C_4 -tio es un grupo alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado unido por un átomo de azufre tal como metiltio, etiltio, propiltio, 1-metiletio (isopropiltio), butiltio, 1-metilpropiltio (sec-butiltio), 2-metilpropiltio (isobutiltio) y 1,1-dimetiletio (terc-butiltio).

35 Cicloalquilo C_5-C_6 se refiere a un radical cicloalifático saturado de 5 ó 6 miembros monocíclico, tal como ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalquilo C_3-C_6 se refiere a un radical cicloalifático saturado de 3 a 6 miembros, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalquilo C_3-C_8 se refiere a un radical cicloalifático saturado de 3 a 8 miembros monocíclico. Son ejemplos aquellos enumerados anteriormente para cicloalquilo C_3-C_6 y adicionalmente cicloheptilo y ciclooctilo. Cicloalquilo C_3-C_{10} se refiere a un radical cicloalifático saturado de 3 a 10 miembros monocíclico. Son ejemplos aquellos enumerados anteriormente para cicloalquilo C_3-C_8 se y adicionalmente ciclononilo y ciclodecilo.

40 Cicloalcoxi se refiere a un radical cicloalifático saturado monocíclico como se definió anteriormente que está unido por un átomo de oxígeno. Ejemplos incluyen ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, cicloheptiloxi, ciclooctiloxi, ciclononiloxi y ciclodeciloxi.

Arilo C_6-C_{10} se refiere a fenilo o naftilo. El grupo arilo está no sustituido o bien porta de 1 a 3 sustituyentes. Sustituyentes adecuados comprenden hidroxilo, NO_2 , alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , fenilo, naftilo, NR^aR^b , COR^a , $COOR^a$ y $CONR^aR^b$, donde cada R^a y R^b se selecciona independientemente de H y alquilo C_1-C_4 . Preferiblemente arilo es fenilo no sustituido o metilfenilo.

45 Aril C_6-C_{10} -oxi es arilo C_6-C_{10} como se definió anteriormente unido por un átomo de oxígeno. Un ejemplo es fenoxi.

Aril C_6-C_{10} -tio es arilo C_6-C_{10} como se definió anteriormente unido por un átomo de azufre. Un ejemplo es feniltio.

Aril C_6-C_{10} -alquilo C_1-C_4 es arilo C_6-C_{10} como se definió anteriormente unido por una unión alquileo C_1-C_4 . Son ejemplos bencilo y 2-fenitilo.

50 Aril C_6-C_{10} -alcoxi C_6-C_4 es arilo C_6-C_{10} como se definió anteriormente unido por un grupo alcoxi C_1-C_4 . Un ejemplo es benciloxi.

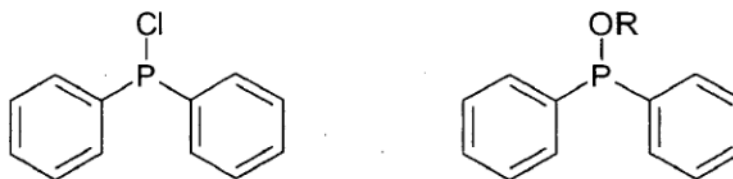
Hidroxialquilo C_1-C_{10} es alquilo C_1-C_{10} como se definió anteriormente donde un átomo de hidrógeno, preferiblemente en el átomo de carbono se reemplaza con un grupo hidroxilo. Un ejemplo es el grupo hidroximetilo.

Hidroxialcoxi C₁-C₁₀ es alcoxi C₁-C₁₀ como se definió anteriormente donde un átomo de hidrógeno, preferiblemente en el átomo de carbono ω está reemplazado por un grupo hidroxilo. Un ejemplo es el grupo 2-hidroxi-etoxi.

En lo que respecta al uso de acuerdo con la invención de los compuestos de fórmula (I) a (IV), se da preferencia a las realizaciones descritas anteriormente, en cada caso tal cual o en combinación entre ellas.

- 5 En realizaciones preferidas cada R es independientemente alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀. Más preferiblemente cada R es independientemente alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₅-C₆ o arilo C₆-C₁₀. Incluso más preferiblemente cada R es independientemente alquilo C₁-C₄ o fenilo. Preferiblemente arilo C₆-C₁₀ está no sustituido, es decir, es fenilo no sustituido o naftilo no sustituido.

- 10 Se pueden producir compuestos de fórmula (I) de acuerdo con procedimientos conocidos para la preparación de monóxido de tetrafenildifosfina, por ejemplo como se describe en J. Chem. Soc. 1965, 3500; Zh. Obshch. Khim. 1979, 49, 2418; los contenidos de estos se incorporan a esta invención como referencia. Son procedimientos adecuados, por ejemplo, reaccionar una diarilhalogenofosfina con una diarilalcoxi-fosfina de fórmula



- 15 en las que R es un grupo alquilo. La reacción se lleva a cabo por lo general en un disolvente adecuado o sin un disolvente. Disolventes adecuados son éteres acíclicos, tales como dietiléter, dipropiléter, diisopropiléter, dibutiléter, diisobutiléter, metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter y similares, éteres cíclicos, tales como tetrahydrofurano y 1,4-dioxano y disolventes aromáticos apróticos, tales como benceno, tolueno o los xilenos. Se prefiere la producción del producto en presencia de exceso de diarilalcoxi-fosfina líquida. La diarilhalogenofosfina y la diarilalcoxi-fosfina se usan preferiblemente en una relación molar de 0,5:1 a 1:5, más preferiblemente de 0,8:1 a 1:3, incluso más
- 20 preferiblemente de 0,9:1 a 1:2,6. La temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 150° C o de 20 a 130° C. Tras completarse la reacción la mezcla de reacción se libera del disolvente usado y del material de partida no reaccionado, por ejemplo, por filtración y evaporación del disolvente. El producto obtenido se puede usar tal cual o se puede purificar. La purificación se puede llevar a cabo mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, por lavado o digestión del residuo con no disolventes o por recristalización, prefiriéndose esta última. La recristalización
- 25 se lleva a cabo en un disolvente adecuado, en general a temperatura elevada, por ejemplo, en el punto de ebullición de la mezcla. Son disolventes adecuados apróticos o próticos en ausencia de aire. Son ejemplos disolventes aromáticos, tales como benceno, tolueno o los xilenos, disolventes cicloalifáticos, tales como ciclo-pentano, ciclohexano o metilciclohexano, y derivados de ácido carbónico, tales como acetato de etilo, propionato de etilo o acetato de propilo; metanol, etanol, isopropanol, agua o mezclas de los mismos. Se usan preferiblemente
- 30 disolventes aromáticos, de forma específica tolueno.

En una realización preferida de la invención se usa un compuesto de fórmula (I) como un agente retardador de llama.

En una realización preferida adicional de la invención se usan dos o más, preferiblemente dos compuestos de fórmula (I) como un agente retardador de llama.

- 35 Los compuestos de difosfina de fórmula (I) se pueden usar adicionalmente en combinación con uno o más agente(s) retardador(es) de llama convencionales adicionales.

En una realización preferida adicional se usan una mezcla de al menos una difosfina (I) y uno o más, preferiblemente uno o dos agente(s) retardador(es) de llama estructuralmente diferentes, como fosfato(s) orgánico(s), como agente retardador de llama.

- 40 Por lo general se usan de 1 a 35, preferiblemente de 1 a 25, más preferiblemente de 2 a 15, en particular de 5 a 15 partes en peso (por 100 partes en peso del componente de poliuretano).

En una mezcla preferida la relación en peso de difosfinas a agentes retardadores de llama estructuralmente diferentes es preferiblemente de 10:1 a 1:10, más preferiblemente de 5:1 a 1:5.

- 45 Son agentes retardadores de llama convencionales preferidos los hidróxidos, óxidos e hidratos de óxidos del grupo 2, 4, 12, 13, 14 y 15 (semi)metales, agentes retardadores de llama basados en nitrógeno y agentes retardadores de llama basados en fósforo.

Ejemplos de hidróxidos, óxidos e hidratos de óxidos del grupo 2, 4, 12, 13, 14 y 15 (semi)metales son óxido o hidróxido de magnesio, óxido de aluminio, trihidrato de aluminio, sílice, óxido de estaño, óxido de antimonio (III y V) óxido hidratado, óxido de titanio y óxido de cinc u óxido hidratado.

Ejemplos de agentes retardadores de llama basados en nitrógeno son melamina y urea, resinas basadas en melamina y urea y cianurato de melamina y borato de melamina.

5 Ejemplos de agentes retardadores de llama basados en fósforo son fósforo rojo, polifosfatos de amonio, ésteres fosfóricos, en particular fosfatos de triarilo, tales como fosfato de trifenilo, fosfato de tribencilo, fosfato de tricresilo, fosfato de tri(dimetilfenilo), dimetilfosfato de bencilo, fenilfosfato de di-(dimetilfenilo), fosfato de difenilcresilo (DPK), resorcinol-bis(fosfato de difenilo) (RDP), resorcinol-bis-[fosfato de di(2,6-dimetilfenilo)] (PX-200), dietilfosfinato de aluminio (Exolit® OP 1230), pero también fosfatos alifáticos, tales como fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (Lupragen® TCPP), fosfato de trietilo (TEP), polifosfatos aromáticos, por ejemplo polifosfatos derivados de bisfenoles tales como los compuestos descritos en el documento US 2004/0249022), y ésteres fosfónicos, tales como metilfosfonato de dimetilo, etilfosfonato de dietilo (DEEP) y (2-((hidroximetil)carbamil)etil)dimetiléster de ácido fosfónico, compuestos que contienen fósforo policíclico, tales como 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y fosfitos y fosfinitos.

15 En una realización preferida los compuestos de difosfina de fórmula (I) no se usan junto con un agente retardador de llama adicional seleccionado de agentes retardadores de llama basados en halógeno. En una realización los compuestos de difosfina de fórmula (I) no se usan juntan con un agente retardador de llama adicional.

Aún en otra realización preferida las difosfinas de la invención se usan junto con uno o más retardador(es) de llama adicionales y/o uno o más sinergista(s). Los sinergistas son compuestos que mejoran el efecto del agente retardador de llama apropiado, frecuentemente de una forma sobreaditiva (sinérgica). Los sinergistas que se puede combinar de forma ventajosa con las difosfinas de la invención se seleccionan de hidróxidos, óxidos e hidratos de óxidos del grupo 2, 4, 12, 13, 14 y 15 de (semi)metales, tal como óxido o hidróxido de magnesio, óxido de aluminio, trihidrato de aluminio, sílice, óxido de estaño, óxido y óxido hidratado de antimonio (III y V), óxido de titanio y óxido u óxido hidratado de cinc, de compuestos de cinc adicionales, tales como borato de cinc, estannato de cinc o sulfuro de cinc, de agentes retardadores de llama basados en nitrógeno, tales como melamina y urea, resinas basadas en melamina y urea, cianurato de melamina, borato de melamina, fosfato de melamina, polifosfato de melamina o pirofosfato de melamina, y de agentes retardadores de llama basados en fósforo, tales como sales metálicas de fosfinato, tales como dietilfosfinato de aluminio (Exolit® OP 1230), fosfatos, tales como resorcinol-bis[fosfato de difenilo], resorcinol-bis[fosfato de di-(2,6-dimetilfenilo)] (PX-200), o fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (Lupragen® TCPP), ésteres fosfónicos, tales como metilfosfonato de dimetilo, compuestos que contienen fósforo policíclico, tales como 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) o derivados de los mismos. Otro sinergistas pueden ser materiales basados en la familia noalaca fenólica, tal como los obtenidos de reacciones de condensación de fenol-formaldehído. Se pueden usar también sustancias que contienen azufre como agentes retardadores de llama y/o sinergistas adicionales, como azufre elemental, tioéteres, tiofosfatos, disulfuros orgánicos, como disulfuro de difenilo y similares. Sinergistas preferidos son fosfatos inorgánicos u orgánicos.

35 Los hidróxidos, óxidos y óxidos hidratados anteriormente citados también poseen en general propiedades antigoteo, que es relevante para PU termoplástico. Ejemplos adicionales para agentes antigoteo son politetrafluoroetileno.

40 El término material de poliuretano tal como se usa en esta invención denota un material que comprende un componente poliuretano (a), un agente retardador de llama (b), que comprende uno o más compuestos de difosfina de fórmula (I) y de forma opcional uno o más compuestos retardadores de llama y/o uno o más sinergistas; de forma opcional adicionalmente uno o más polímeros distintos de poliuretano (c), y adicionalmente uno o más aditivos (d) que no son agentes retardadores de llama.

El término "componente de poliuretano" tal como se usa en esta invención denota uno o más poliuretanos. El término "poliuretano" tal como se usa en esta invención comprende poliuretanos así como también poliisocianuros.

45 Productos de poliadición de poliisocianato adecuados (poliuretanos) son, por ejemplo, poliuretanos celulares. Estos polímeros son conocidos habitualmente y su preparación se ha descrito de forma amplia. Estos se preparan de forma típica haciendo reaccionar isocianatos difuncionales y polifuncionales superiores o análogos de isocianato correspondientes con compuestos reactivos frente a isocianato. La preparación tiene lugar por procedimientos típicos, tales como por un procedimiento en una etapa o por el procedimiento del prepolímero, en moldes abiertos o cerrados, en un extrusor de reacción o incluso en una unidad de cinta transportadora, por ejemplo. Un procedimiento de preparación específico es el procedimiento de moldeo por inyección (RIM), que se usa preferiblemente para la preparación de poliuretanos que presentan un núcleo espumado o compacto y una superficie predominantemente compacta no porosa. Los compuestos de difosfina (I) son adecuados para todos estos procedimientos.

55 Los poliuretanos se sintetizan por lo general a partir de al menos un poliisocianato y al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos por molécula que son reactivas frente a grupos isocianato. Poliisocianatos adecuados poseen preferiblemente de 2 a 5 grupos NCO. Los grupos que son reactivos frente a grupos isocianato se seleccionan preferiblemente de hidroxilo, mercapto, grupos amino primario y secundario. Se incluyen aquí preferiblemente polioles dihidricos o polihidricos superiores.

Poliisocianatos adecuados son isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos. Diisocianatos aromáticos adecuados son, por ejemplo, difenilmetano-2,2'-, 2,4'-y/o 4,4'-diisocianato (MDI), naftileno-1,5-

diisocianato (NDI), toliilen-2,4- y/o 2,6-diisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o fenilenodiisocianato. Diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos comprenden, por ejemplo, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilenediisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 2-etilbutileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o 2,6-ciclohexanodiisocianato y/o dicitclohexil-metano-4,4', 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato. Ejemplos de isocianatos polifuncionales superiores son MDI polimérico y mezclas de MDI monomérico y MDI polimérico (conocido como MDI bruto o mezclas comercialmente disponibles como Lupranat M50), triisocianatos, tales como trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, y también los isocianuratos, carbodiimidias, alofanatos, y/o uretdionas de los diisocianatos anteriormente citados, y también los oligómeros que se pueden obtener por reacción parcial de diisocianatos con agua, tales como los biurets de los diisocianatos anteriormente citados y, adicionalmente, oligómeros que se pueden obtener por reacción dirigida de diisocianatos semibloqueados con polioles que presenta una media de más de 2 y preferiblemente 3 o más grupos hidroxilo. Poliisocianatos adecuados también incluyen los denominados prepolímeros, que se obtienen mediante la reacción de di- y/o poliisocianatos con compuestos reactivos frente a NCO di- y/o polifuncionales, por ejemplo, polioles de forma que se presenta un exceso de grupos NCO y se obtiene un producto que contiene oligómeros que contiene, por ejemplo, restos uretano dentro del esqueleto de oligómero y grupos NCO en los terminales del esqueleto del oligómero.

Componentes polioliol usados en este contexto, para espumas de poliuretano rígidas, que en caso que sea apropiado pueden tener estructuras de isocianurato, son polioles de alta funcionalidad, especialmente polieterpolioles basados en alcoholes de alta funcionalidad, glicerina y alcoholes de trimetilolpropano, alcoholes de pentaeritritol, alcoholes de azúcares y/o sacáridos como moléculas iniciadoras. También se pueden usar polioles de baja funcionalidad como polioles adicionales. En muchos casos se usan también poliesteroles. Para productos de poliadición de poliisocianato flexibles, tales como espumas de poliuretano flexibles o materiales RIM, son polioles preferidos polieterpolioles con funcionalidad 2 ó 3 basados en glicerina y/o trimetilolpropano y/o glicoles como moléculas iniciadoras, y polieterpolioles con funcionalidad 2 a 3 basados en glicerina y/o trimetilolpropano y/o glicoles como alcoholes para esterificación. También se pueden usar polioles de mayor funcionalidad y polioles con funcionalidades entre 1,5 y 2 como polioles adicionales. Poliuretanos termoplásticos se basan de forma típica en poliéster polialcoholes y/o poliéter polialcoholes predominantemente difuncionales que presentan preferiblemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,5, más preferiblemente de 1,9 a 2,1.

La preparación de los polieterpolioles en este contexto tiene lugar de acuerdo con tecnologías conocidas. Ejemplos de óxidos de alquileno adecuados para la preparación de polioles incluyen 1,3-óxido de propileno, 1,2- y/o 2,3-óxido de butileno, óxido de estireno, y, preferiblemente óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno. Los óxidos de alquileno se pueden usar individualmente, de forma alternativa sucesivamente o como mezclas. Ciertos polioles pueden ser alcoxilados con óxido de etileno al final del proceso de alcoxilación y así presentar grupos hidroxilo primarios. Se pueden obtener también polioles a partir de la alcoxilación de aminas o aminoalcoholes, especialmente polioles de la alcoxilación de aminoalcoholes como etanolamina o trietanolamina, aminas aromáticas como toluendiaminas o aminas alifáticas como etilendiaminas y similares. Polieteroles adecuados adicionales son politetrahidrofuranos y polioximetilenos. Los polieterpolioles poseen una funcionalidad preferiblemente de 2 a 8 y en particular de 2 a 5 y pesos moleculares de 100 a 15000, preferiblemente de 200 a 8000.

Se pueden preparar poliesterpolioles adecuados, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que presentan de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos que presentan de 4 a 8 átomos de carbono, como diácidos aromáticos como ácido ftálico o ácido tereftálico o diácidos alifáticos como ácido adípico, ácido succínico o ácido sebáico, y de alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles, que presentan de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Los poliesterpolioles poseen preferiblemente una funcionalidad de 2 a 5, en particular de 1,8 a 3, y un peso molecular de 250 a 8000, preferiblemente de 300 a 4000, y en particular de 300 a 3000.

El componente polioliol puede comprender adicionalmente dioles o alcoholes polihídricos superiores. Dioles adecuados son glicoles que presentan preferiblemente de 2 a 25 átomos de carbono. Estos incluyen 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentano-1,5-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,6-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B) o 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol C). Alcoholes polihídricos superiores adecuados son, por ejemplo, alcoholes trihídricos (trioles), tetrahídricos (tetroles) y/o alcoholes pentahídricos (pentoles). Estos presentan por lo general de 3 a 25, preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono. Estos incluyen glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, y alcoxilados de los mismos.

Como polioles se pueden usar también polioles modificados con polímero, preferiblemente polioles de injerto, por ejemplo aquellos basados en estireno y/o acrilonitrilo. Tales polioles de injerto están preparados mediante polimerización in situ de estireno, acrilonitrilo o preferiblemente mezclas de ambos en cualquier vehículo polioliol, como se divulga en las patentes alemanas DE 1111394, 1222669, 1152536 y 1152537.

Para modificar las propiedades mecánicas, por ejemplo, dureza, puede ser ventajoso añadir diluyentes de cadena, agentes reticulantes, estabilizadores o, en caso apropiado, mezclas de estos. Diluyentes de cadena y/o agentes reticulantes presentan por lo general un peso molecular de 40 a 300. Ejemplos adecuados incluyen dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que presentan de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,10-decanodiol-, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, y, preferiblemente, etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y bis(2-hidroxiethyl)hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiclohexano, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, y masa molecular baja, óxidos de polialquileno que contienen hidroxilo basados en óxido de etileno y/o 1,2-óxido de propileno y los dioles y/o trioles anteriormente citados como moléculas iniciadoras. Estabilizadores adecuados comprenden, por ejemplo, alcoholes monofuncionales o aminas secundarias.

Para reactividades rápidas también estructuras terminadas con amina se pueden usar solos o en combinación con polioles, esto incluye poliaminas aromáticas como metilendifenildiamina (MDA) y tetraetil-toluendiamina (TETDA) así como también poliaminas alifáticas como polimetilen-diaminas y polieterpoliaminas.

En una realización preferida el componente poliuretano es una espuma rígida, de forma específica una espuma rígida de PU o una espuma rígida de PIR (poliisocianurato). Una espuma rígida de PIR es un material que por lo general también contiene una cierta cantidad de grupos uretano. Esto también incluye materiales con una mayor cantidad de grupos uretano que de grupos isocianurato.

Se usan preferiblemente espumas rígidas retardadoras de llama en paneles sándwich con un revestimiento rígido (por ejemplo, envoltura de metal) o flexibles (por ejemplo, lámina de aluminio), en tableros de aislamiento y como espumas de pulverización in situ.

En otra realización preferida el componente poliuretano es una espuma flexible. La espuma flexible puede ser moldeada o preferiblemente una espuma en bloque. Las espumas en bloque pueden ser convencionales o espumas en bloque de alta resiliencia. Las espumas flexibles con agente retardador de llama se usan preferiblemente en muebles, camas (por ejemplo, colchones, almohadas) y aplicaciones para asientos (por ejemplo, asientos de coches).

En una realización preferida adicional el componente poliuretano es un elastómero termoplástico (TPU). El TPU puede ser un producto moldeado por extrusión o inyección. El TPU con agente retardador de llama se usa preferiblemente en revestimiento de cables y materiales de cubierta, tubos flexibles, láminas, suelas de zapato, recubrimientos, adhesivos y sellantes.

El componente poliuretano puede contener opcionalmente diversos aditivos convencionales.

Aditivos convencionales adecuados comprenden, por ejemplo, catalizadores, antioxidantes, agentes antiestática, absorbedores de radiación UV/estabilizadores de luz, desactivadores metálicos, agentes antiestáticos, agentes de refuerzo, cargas, agentes antiempañamiento, biocidas, lubricantes, emulsionantes, tensioactivos, estabilizadores de espuma, agentes de apertura de celda, agentes antiespumación, colorantes, pigmentos, aditivos reológicos, agentes de desmoldeo, agentes de pegajosidad, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes de expansión, supresores de humo, agentes nucleantes y plastificantes.

Si se desea un material de poliuretano espumado se encuentran presentes agentes de expansión durante la reacción del poliuretano para termosellar poliuretanos. Los agentes de expansión pueden ser agentes de expansión químicos o físicos. Estos se mezclan previamente con los materiales de partida de poliuretano o se añaden como una alimentación a parte a la zona de mezclado de polioliol + isocianato. Para poliuretanos termoplásticos espumados los agentes de expansión se pueden introducir antes, durante o después de la reacción de poliuretano.

Agentes de expansión adecuados son agentes de expansión químicos como agua o ácidos carboxílicos orgánicos, especialmente ácido fórmico. Se puede usar cualquier compuesto químico de bajo punto de ebullición como agente de expansión físico. Agentes de expansión físicos típicos son dióxido de carbono, hidrocarburos de bajo punto de ebullición, alcoholes monofuncionales de bajo peso molecular como butanol terciario, acetatos como dimetilacetato, ésteres como formiato de metilo e hidrocarburos completa o parcialmente halogenados. Hidrocarburos preferidos son hidrocarburos saturados cíclicos o acíclicos de bajo punto de ebullición con hasta 12 átomos de carbono, especialmente pentanos como ciclopentano n-pentano. Hidrocarburos halogenados preferidos son hidrocarburos parcialmente clorados y fluorados como diclorofluoroetano (141b), hidrocarburos parcialmente fluorados como tetrafluoroetano (134a), pentafluoropropano (245fa), pentafluorobutano (365mfc) y hexafluorobutano (356mmf), heptafluoropropano (227ea) y similares. También hidrocarburos halogenados no saturados son agentes de expansión posibles como tetrafluoropropeno.

Otra clase de agentes de expansión son sustancias que liberan productos gaseosos tras descomposición (térmica) como azo-bis-(isobutironitrilo) (AIBN).

De los agentes de expansión se pueden usar solos o en combinación de al menos dos y tantos como se desee.

Como catalizador se puede usar cualquier compuesto químico que acelere la reacción de isocianatos con compuestos reactivos frente a isocianato así como también la reacción de isocianatos consigo mismo. Son preferidos como catalizadores aquellos compuestos que aceleran la reacción de uretano, urea e isocianurato.

5 Se prefieren aminas, especialmente aminas terciarias, compuestos de estaño y de bismuto, carboxilatos de metal, sales de amonio cuaternario, s-hexahidrotiazinas y tris-(dialquilaminometil)-fenoles.

10 Catalizadores típicos son compuestos organometálicos, preferiblemente en compuestos como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos metálicos, por ejemplo, acetato de estaño (II) y sales de dialquilestaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (IV). Aminas orgánicas usadas como catalizadores son amidinas como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, aminas terciarias como trialkilaminas, N-alkilmorfolinas, N,N,N',N'-tetrametilpolimetilendiaminas, pentametil-di(polimetil)triaminas, tetrametil-diaminoalquiléteres, N,N'-dialquilpiperazinas, N-alkilimidazoles, aminas bicíclicas y diaminas como 1,4-diaza-bicyclo(2,2,2)octano (DABCO o trietilenediamina), alcanolaminas como N,N-dimetiletanolamina.

Como catalizadores adicionales se pueden usar tris(dialquilaminoalquil)s-hexahidrotiazinas, tetralquilamonio o hidróxidos alcalinos, alcoholatos, carboxilatos como sales alcalinas de ácido grasos.

15 El material de poliuretano se puede equipar con compuestos de fórmula (I) (y con los agentes retardadores de llama adicionales opcionales, sinergistas y/o aditivos) antes, durante o después de la preparación del poliuretano.

20 El poliuretano termosellado está hecho haciendo reaccionar el componente polioliol con el componente isocianato. En general el(los) compuesto(s) de fórmula (I) y los componentes adicionales opcionales se pueden añadir previamente al componente polioliol o al componente isocianato, preferiblemente al componente polioliol. En otra realización el compuesto de fórmula (I) se puede dosificar como una alimentación separada directamente en la zona de mezclado de polioliol + isocianato.

25 En caso de un poliuretano termoplástico, el(los) compuesto(s) de fórmula (I) se puede(n) añadir antes de la reacción de poliuretano en el componente polioliol o componente isocianato, durante la reacción de poliuretano en el extrusor o después de la reacción de poliuretano al equipo de mezcla usado de acuerdo con la invención. El componente poliuretano en forma de gránulos, polvo, agregados o material molido se funde luego a temperaturas de 150 a 260° C, por ejemplo. El componente poliuretano, el(los) compuesto(s) de fórmula (I) y cualquier aditivo opcional adicional se puede mezclar también en frío y se funde y se homogeniza luego la mezcla. Temperaturas adecuadas se encuentran de forma típica en el intervalo de 150 a 260° C.

30 Los compuestos de fórmula (I) se pueden pulverizar también sobre el material de poliuretano. Para aplicaciones en aerosol se podrían usar los compuestos mismos o soluciones de los compuestos en disolventes adecuados.

35 Los compuestos de fórmula (I) y de forma opcional aditivos adicionales se pueden añadir también al poliuretano termoplástico en la forma de una mezcla madre (concentrado) que contiene los componentes en una concentración de, por ejemplo, aproximadamente 1% a aproximadamente 40%, por ejemplo de aproximadamente 2% a aproximadamente 20% en peso, en base al peso total del concentrado, incorporado en el poliuretano. La mezcla madre no necesariamente necesita ser de la misma estructura que el poliuretano al que se añaden los aditivos. En tales operaciones la mezcla madre se puede usar en la forma de polvo, gránulos, soluciones, suspensiones o en la forma de redes.

40 Los compuestos de fórmula (I) se pueden añadir al componente polimérico en la forma de cápsulas recubiertas, formando el compuesto de fórmula (I) el núcleo de cápsula que está rodeado por un material de recubrimiento adecuado. Materiales de recubrimiento adecuados son aquellos que protegen la difosfina de la invención del efecto de detrimento que puede ser provocado por oxígeno y humedad y que forma un recubrimiento adecuado. Materiales de recubrimiento adecuados son las cargas enumeradas en la parte introductoria como agentes anti-goteo, los materiales enumerados como sinergistas adecuados para las difosfinas de la invención y también resinas tales como resinas de melamina, resinas de urea, resinas de acrilato y/o resinas de PU. Preferiblemente el material de recubrimiento se selecciona de modo que proporcione un efecto retardador de llama también, y en particular para actuar como un sinergista para las difosfinas de la invención, es decir, mejorar su efectividad como agentes retardadores de llama. Materiales de recubrimiento preferidos son hidróxidos de (semi)metal, óxidos de (semi)metal y óxidos hidratados de (semi)metal, tales como trihidrato de aluminio (Al(OH)₃), óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de cinc, óxido de cinc, sílice, óxido de estaño, óxido de estaño hidratado, óxido de antimonio (III y V) y dióxido de titanio, y en particular trihidrato de aluminio, de forma opcional en combinación con un hidróxido u óxido adicional, tal como hidróxido de magnesio, hidróxido de cinc, óxido de cinc o hidróxido de plomo. El recubrimiento se puede llevar a cabo de forma análoga al proceso de recubrimiento descrito en el documento US 4.210.630, por ejemplo mediante tratamiento de una suspensión acuosa de un compuesto de fórmula (I) con una sal soluble en agua de uno o más de los (semi)metales anteriormente citados en presencia de una base, tal como un hidróxido alcalino o un carbonato alcalino o alcalinotérreo. El hidróxido de (semi)metal resultante precipita sobre las partículas dispersadas del compuesto de fórmula (I). Preferiblemente las cápsulas recubiertas tienen un diámetro medio (mediana) de 1µm a aproximadamente 100 µm.

Son especialmente adecuados para esta realización los compuestos de difosfina (I) que son líquidos a temperatura ambiente y/o son solubles en el componente polioli o el componente isocianato, preferiblemente el componente polioli.

5 Adicionalmente, se prefieren los compuestos (I) con funciones hidroxí, preferiblemente 2 ó 4, especialmente 2 funciones hidroxí que se incorporan en el polímero.

10 Preferiblemente los compuestos de fórmula (I) se incorporan en el componente de poliuretano en una cantidad de 1 a 35 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 25 partes en peso, incluso más preferiblemente de 2 a 15 partes en peso, por ejemplo de 3 a 13 partes en peso o de 3 a 12 partes en peso y en particular de 5 a 15 partes en peso, por ejemplo de 6 a 13 partes en peso o de 7 a 12 partes en peso, en base a 100 partes en peso del componente poliuretano.

15 En un aspecto adicional la invención proporciona un procedimiento para el retardo de la llama o reducción de la inflamabilidad de un material de poliuretano que comprende las etapas de incorporar en el material al menos un compuesto de fórmula (I) como se definió anteriormente. También aplican las realizaciones preferidas de compuestos de fórmula (I), componentes de poliuretano adecuados y preferidos y aditivos opcionales y a procedimientos para la incorporación del compuesto de fórmula (I) a (V) y aditivos opcionales adicionales en la espuma con componente de poliuretano.

En un aspecto adicional la invención proporciona un material de poliuretano, que comprende

- (a) un componente poliuretano;
- 20 (b) al menos un compuesto de fórmula (I) como se definió anteriormente y opcionalmente compuestos retardadores de llama adicionales y/o sinérgicos;
- (c) opcionalmente uno o más polímeros adicionales diferentes de poliuretano;
- (d) opcionalmente aditivos adicionales,

donde el componente (b) está comprendido preferiblemente en una cantidad de 1 a 15 partes en peso, en base a 100 partes en peso del componente poliuretano (a).

25 Las realizaciones preferidas de los compuestos de fórmula (I), componentes de poliuretano adecuados y preferidos y aditivos opcionales y procedimientos para la incorporación de derivados de difosfinas de la invención y aditivos opcionales adicionales en los materiales de poliuretano aplican igualmente.

30 Preferiblemente, si el material de poliuretano es una espuma, esta comprende el compuesto de fórmula (I) a (IV) en una cantidad de 3 a 15% en peso, más preferiblemente de 6 a 15% en peso, por ejemplo de 6 a 13% en peso o de 6 a 12% en peso, y en particular de 8 a 15% en peso, por ejemplo, de 8 a 13% en peso o de 8 a 12% en peso, en base al peso del componente poliuretano.

35 Si la espuma de PU comprende más de un compuesto de fórmula (I), los dos o más componentes están comprendidos preferiblemente en una cantidad de 2 a 15% en peso, más preferiblemente de 3 a 15% en peso, incluso más preferiblemente de 6 a 15% en peso, por ejemplo de 6 a 13% en peso o de 6 a 12% en peso, y en particular de 8 a 15% en peso, por ejemplo, de 8 a 13% en peso o de 8 a 12% en peso.

En un aspecto aún adicional la invención proporciona una composición que comprende

- (a) componentes de monómero de poliuretano y
- (b) al menos un compuesto de fórmula (I) como se definió anteriormente.

40 Las observaciones anteriormente presentadas tanto para realizaciones preferidas de compuestos de fórmula (I) como para aditivos opcionales aplican aquí también.

45 El monómero polimerizable puede ser cualquiera de los monómeros citados anteriormente en el contexto con el componente poliuretano, procurando que sea compatible con al menos una de las difosfinas de la invención. Compatible significa que no tienen interacciones adversas entre la difosfina y el monómero que influyan negativamente en las propiedades retardadoras de llama del material polimérico producido a partir del monómero de la composición.

Preferiblemente la composición de la invención está en estado líquido o sólido a temperatura ambiente (25° C). Por tanto, preferiblemente, los monómeros se seleccionan de modo que estén en estado líquido o sólido a temperatura ambiente en función de la case de material de poliuretano o aplicación pretendida.

Poliolios e isocianatos polifuncionales adecuados son aquellos enumerados anteriormente.

La composición de la invención se prepara por lo general mezclando la al menos una difosfina de fórmula (I) con los monómeros o mezcla de monómeros.

5 La composición puede contener adicionalmente al menos uno de los aditivos citados anteriormente para el material de poliuretano. La composición puede contener por tanto un inhibidor de polimerización para la estabilización de monómeros susceptibles de polimerización prematura/no deseada.

Las propiedades retardadoras de llama de los componentes de fórmula (I) a (IV) son determinadas de acuerdo con procedimientos convencionales usados para ensayar la retardancia de la llama. Estos incluyen el ensayo UL 94 Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 5ª edición, 29 de Octubre, 1996; Limiting Oxygen Index (LOI), (ASTM D-2863); y Cone Calorimetry, (ASTM E-1354), BKZ V, B2, crib 5, California TB 1 17 A.

10 La invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos sin limitar la misma con ellos.

Ejemplos

La funcionalidad de polioles se define como el número medio de grupos OH por estructura de polioli promediada. El número OH es la concentración en masa media de grupos OH por polioli definido como número de OH = 56100 * funcionalidad de polioli / peso molecular de polioli.

15 El índice se define como moles de grupos NCO por moles de grupos reactivos frente a NCO * 100.

A) Espumas de poliuretano de alta resiliencia (HR) y baja densidad

Procedimiento general

20 Todos los componentes excepto isocianato y el catalizador metálico se ponen juntos y se agitan y se añade subsiguientemente el catalizador metálico con agitación. Después de esto se añade la cantidad medida de componente isocianato con agitación. Se agita la mezcla hasta que comienza la reacción y luego se vierte en una caja metálica recubierta con lámina plástica. El tamaño del lote es de 1800 g en cada caso. La reacción de formación de espuma se completa durante la noche y la espuma que se obtiene luego se sierra en piezas deseadas. Se obtuvieron luego por este procedimiento los ejemplos de referencia 1, 2 y ejemplos 1 a 4.

Materiales de partida

25 Polioli 1: polioxipropilen-polióxietilen-polioli; índice de OH: 35 mg KOH/g; funcionalidad: 2,7

Polioli 2: polioli de injerto basado en estireno-acrilonitrilo; contenido en sólidos 45% en peso; polioxipropilen-polióxietilen-polioli; índice de OH: 20 mg de KOH/g; funcionalidad 2,7

Sistema de catalizador 1: Sistema catalítico convencional que comprende un catalizador metálico y catálisis con amina

30 Sistema de catalizador 2: combinación de catalizadores de amina parcialmente bloqueados con un ácido orgánico

Se muestran en la tabla 1 propiedades y características de retardancia de materiales de espuma HR de acuerdo con la invención.

Tabla 1: espumas flexibles HR (índice = 107) (todas las cantidades son partes en peso)

Componente / propiedad	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Polioli 1	66,70	66,70	66,70	66,70	66,70	66,70
Polioli 2	33,30	33,30	33,30	33,30	33,30	33,30
Tegostab B8681 ⁴⁾	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Sistema de catalizador 1	0,42	0,45	0,45	0,40		
Dietanolamina (80%)	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49
Ortegol 204 ⁵⁾	1,50	1,50	0,75	0,75	1,50	1,50
Sistema de catalizador 2					0,65	0,65
Glicerol					1,00	1,00

ES 2 502 544 T3

Agua	1,65	2,45	2,50	2,30	2,50	2,57
Fosfato de tris(2-cloroisopropilo)		8,00				
Monóxido de tetrafenildifosfina			8,00			
Óxidosulfuro de tetrafenildifosfina				8,00		

(continuación)

Disulfuro de tetrafenildifosfina					8,00	
1-Óxido-2-sulfuro de 1,1-dietoxi-2,2-difenil-difosfina						8,00
Isocianato 1	100	100	100	100	100	100
Densidad ¹⁾ [kg/m ³]	37,2	31,4	31,4	31,7	30,7	32,5
CLD 40% ²⁾ [kPa]	3,5	3,8	3,3	2,8	3,6	3,9
California TB 117 A ³⁾						
Longitud de carbonización [mm]	262	139	124	110	128	134
Longitud de carbonización máxima [mm]	306	150	146	125	140	147
Tiempo de postcombustión medio [s]	29	0	0	0	0	0
Tiempo de postcombustión máximo [s]	42	0	0	0	0	2
Tiempo de post-abrasión medio [s]	0	0	0	0	0	0
Resultado	Fallido	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa

¹⁾ determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 845

²⁾ deflexión de carga a compresión determinada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386

³⁾ Ensayo de California TB 1 17 A (Ensayo de quemado vertical. Se puede encontrar una descripción detallada del ensayo en Technical Bulletin 117 del Estado de California - Department of Consumer Affairs Bureau of Home Furnishing and Thermal Insulation)

⁴⁾ Tegostab B8681 es un estabilizador de espuma basada en silicio de Evonik Goldschmidt GmbH

⁵⁾ Ortegel 204 es un agente reticulante/curado de Evonik Goldschmidt GmbH

- 5 Los resultados muestran que las espumas flexibles de poliuretano libres de halógeno de acuerdo con la invención que contienen compuestos de difosfina poseen una protección frente a la llama similar o mejor en comparación con las espumas comparativas que contienen halógeno.

B Espuma rígida de poliuretano

Procedimiento general

- 10 Se mezclan y agitan polioles, estabilizadores, agentes ignífugos, catalizadores y agentes de expansión. El isocianato se añade subsiguientemente con agitación, y se espuma toda la mezcla a una espuma rígida de poliuretano. Mediante ajuste de la cantidad de catalizador el tiempo de curado es 45 segundos en cualquier caso. La densidad se ajusta a una constante de 45 g/l mediante la cantidad de agente de expansión.

Materiales de partida

ES 2 502 544 T3

Poliol 1: producto de esterificación de tereftalato de dimetilo y dietilenglicol, índice de OH = 240 g de KOH/g

Poliol 2: producto de esterificación de anhídrido ftálico y dietilenglicol, índice de OH = 220 mg de KOH/g

Poliol 3: polietilenglicol, índice de OH = 200 mg de KOH/g

Poliol 4: sorbitol propoxilado, índice de OH = 490 mg de KOH/g

5 Estabilizador 1: Tegostab B 8462 (Evonik Goldschmidt GmbH)

Estabilizador 2: Tegostab B 8467 (Evonik Goldschmidt GmbH)

Estabilizador 3: Niaux Silicone L 6635 (GE Silicones)

Agente retardador de llama 1: monóxido de tetrafenildifosfina

Agente retardador de llama 2: tris(2-cloroisopropil)fosfato (TCPP)

10 Agente retardador de llama 3: disulfuro de tetrafenildifosfina

Agente retardador de llama 4: 1-óxido-2-sulfuro de 1,1-dietoxi-2,2-difenil-difosfina

Agente de expansión 1: n-pentano

Agente de expansión 2: ácido fórmico (85% en peso)

Agente de expansión 3: agua:dipropilenglicol = 3:2

15 Catalizador 1: formiato de potasio (36% en peso en etilenglicol)

Catalizador 2: bis(2-dimetilaminoetil)éter (70% en peso en dipropilenglicol) isocianato 1: Lupranat M50 (BASF SE)

Se muestran en la tabla 2 propiedades y características retardadoras de llama de espuma rígida de poliuretano de acuerdo con la invención

Tabla 2: espumas rígidas de poliuretano (todas las cantidades están en partes en peso)

	Ref. 4	Ref. 5	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Poliol 1	45	45			
Poliol 2	13	13	58	58	58
Poliol 3	10	10	10	10	10
Poliol 4					
Estabilizador 1	2	2			
Estabilizador 2			2	2	2
Estabilizador 3					
Agente retardador de llama 1	30				
Agente retardador de llama 2		30			30
Agente retardador de llama 3			30		
Agente retardador de llama 4				30	
Agente de expansión 1	7	7	10	10	10
Agente de expansión 2	2,1	2,3	1,5	1,8	1,5
Agente de expansión 3					
Catalizador 1	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8

ES 2 502 544 T3

Catalizador 2	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5
Isocianato 1	190	190	190	190	190
Densidad (g/l)	45	45	45	45	45
Tiempo hasta la ausencia de pegajosidad (min)	64	77	71	77	77
Perno: dureza después de 6 min (N)	93	103	110	112	118

(continuación)

Perno: tiempo de ruptura (min)			5	6	5
Ensayo B2 (cm)	7	7			8
Ensayo BKZ5 (cm)			6	7	6
TGA 90% (° C)			309	298	250
TGA 75% (° C)			379	383	330
TGA 50% (° C)			510	505	485

Procedimientos de medida

5 Densidad: la densidad aparente de la espuma se calcula como el cociente de la masa de espuma y su volumen de acuerdo con la norma DIN 53420.

Tiempo hasta la ausencia de pegajosidad: se define como el periodo de tiempo entre el comienzo de la agitación y el tiempo cuando se pueda determinar difícilmente pegajosidad alguna cuando la espuma es tocada por una varilla. El tiempo hasta la ausencia de pegajosidad es un indicador de la efectividad de la polimerización.

10 Perno: 6 min tras la mezcla de los componentes se presiona un perno de acero con una caperuza esférica de 10 mm de radio 10 mm dentro de la espuma formada con un equipo de ensayo de fatiga por compresión a tracción. La fuerza máxima necesaria para alcanzar esto (en N) es un indicador del grado de curado de la espuma. Como una medida para la fragilidad de la espuma el tiempo viene determinado, cuando la superficie de la espuma muestra zonas de fractura visibles en el ensayo del perno. Cuando más pronto aparezcan zonas de fractura prematura mayor es la fragilidad de la espuma.

15 Ensayo B2: en el ensayo de inflamación de acuerdo con la norma DIN 4102 se mide la altura de la llama en mm. La altura de la llama no debe exceder de 15 cm.

Ensayo BKZ5: en el ensayo de inflamación de acuerdo con la norma suiza BKZ/V, se mide la altura de la llama en cm.

20 TGA: se lleva a cabo análisis termogravimétrico en una atmósfera de aire (60 ml de aire como gas fluyente) y una velocidad de calentamiento de 5 K/min de hasta 650° C. A 90%, 75% y 50% de masa restante de espuma se registra la temperatura. Una pérdida de masa de la espuma a mayores temperaturas significa una mayor estabilidad térmica y oxidante de la espuma protectora frente a la llama.

25 Los ejemplos en la tabla 2 demuestran que espumas rígidas de poliuretano sin halógeno de acuerdo con la invención muestran una protección frente a la llama excelente o igual a espumas comparativas que contienen halógeno. Adicionalmente, de forma sorprendente la estabilidad térmica y oxidativa en las medidas de TGA es marcadamente mayor en el intervalo de temperatura medido completo que en las espumas comparativas. Adicionalmente de forma ventajosa el estado sin pegado se alcanza en general más pronto, el curado permanece muy bueno y el brillo es igual a o incluso inferior a las espumas comparativas.

C Poliuretano termoplástico (TPU)

30 Procedimiento general

El granulado de TPU y los agentes retardadores de llama se mezclan y extruyen para obtener el granulado de poliuretano termoplástico retardador de llama. Las placas de ensayo se obtienen por procedimiento de moldeo por inyección.

Materiales de partida

TPU: Elastollan 1 185 A, un elastómero de poliéter-poliuretano termoplástico de Elas-togran GmbH

Agente retardador de llama 1: resorcinol bis(fosfato de difenilo)

Agente retardador de llama 2: cianurato de melamina

5 Agente retardador de llama 3: difosfinsulfuróxido de tetrafenilo

Se muestran en la tabla 3 propiedades y características ignifugas de poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención.

Tabla 3: poliuretano termoplástico (todas las cantidades son en partes en peso)

	Ref. 7	Ref. 6
TPU	67,5	67,5
Agente retardador de llama 1	7,5	
Agente retardador de llama 2	25	25
Agente retardador de llama 3		10
UL 94V (2 mm)	V0	V0
LOI (%)	23	26
Shore A (A)	84	85
Abrasión (mm ³)	40	91
Resistencia a la propagación del desgarro (N/mm)	61	43
Resistencia a la tracción (MPa)	32	16
Elongación a ruptura (%)	570	540
Valor de tracción al 10% (MPa)	2,70	2,17
Valor de tracción al 20% (MPa)	4,37	3,50
Valor de tracción al 50% (MPa)	6,90	5,57
Valor de tracción al 100% (MPa)	8,2	6,4
Valor de tracción al 300% (MPa)	10,9	7,5

10 Procedimientos de medida

UL94V es un ensayo de llama de acuerdo con UL 94 Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. La clasificación V0 significa un tiempo post-llama <10s, sin goteos por quemado y sin quemar hasta agarrotarse.

15 LOI es el índice de oxígeno limitante medido de acuerdo con la norma ISO 4589-2:1996. Es la concentración mínima de oxígeno en una atmósfera definida requerida para soportar la combustión del material de TPU.

Resistencia shore A se determina de acuerdo con la norma DIN 53505, donde se registra la profundidad de una indentación en un material de poliuretano creado por una fuerza dada en una prensa de pie estandarizada.

La abrasión en términos de pérdida de masa se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 4649-A.

La resistencia a la propagación del desgarro se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 34-1 Bb.

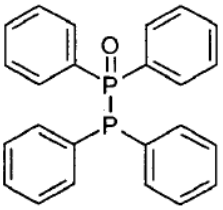
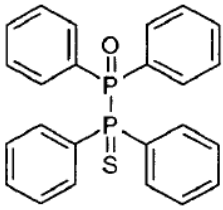
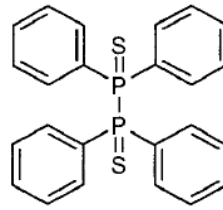
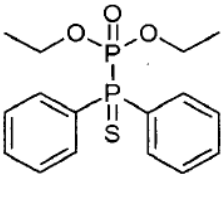
Resistencia a la tracción, elongación a ruptura y valores de tracción se determinan de acuerdo con la norma DIN 53504-S2.ç

- 5 El ejemplo en la tabla 3 demuestra que poliuretanos termoplásticos sin halógeno de acuerdo con la invención muestran una protección frente a la llama excelente similar o superior a poliuretano termoplástico que contiene agentes retardadores de llama comercialmente disponibles. Además de forma sorprendente el LOI se mejora adicionalmente en comparación con el material de referencia.

D Estabilidad de compuestos de difosfina

- 10 La estabilidad hidrolítica de los compuestos de difosfina se midió mediante agitación de los mismos en presencia de un alcohol difuncional y agua (96 / 4 pbw). Se disolvieron los compuestos de difosfina en la mezcla de disolventes y luego se agitó la solución durante 5 minutos a 100° C. Después de enfriar se midió el porcentaje de compuesto de difosfina que queda por medios espectroscópicos. La tabla 4 resume los resultados dando la cantidad que queda de compuesto de difosfina.

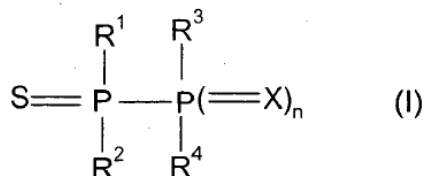
Tabla 4: estabilidad hidrolítica de compuestos de difosfina

			
5 % / no estable	completamente estable	completamente estable	completamente estable

- 15 Los resultados muestran que el monóxido de difosfina no es estable en presencia de agua y alcohol. De forma sorprendente la estabilidad aumenta significativamente tras introducir el azufre oxidando el segundo fósforo. La estabilidad comienza a ser suficiente para la aplicación de los nuevos compuestos de difosfina como agentes retardadores de llama en materiales de poliuretano, especialmente poliuretano flexible y espumas rígidas y elastómeros de poliuretano termoplástico.
- 20 Estos resultados en combinación con los resultados de los ensayos de quemado muestran claramente que los agentes retardadores de llama basados en el compuesto de difosfina sin halógeno descritos en esta invención son superiores al compuesto de monóxido de difosfina conocido y similares en rendimiento a los agentes retardadores de llama halogenados aplicados comercialmente.

REIVINDICACIONES

1. El uso de al menos una difosfina de fórmula (I),



en la que

5 X es S u O;
n es 0 ó 1;

10 R¹, R², R³, R⁴ son independientemente alquilo C₁-C₁₀, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, hidroxialcoxi C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, aril C₆-C₁₀-oxi, aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄, aril C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₄, hidroxiarilo C₆-C₁₀, hidrox-aril C₆-C₁₀-oxi, tio-alquilo C₁-C₁₀, tioarilo C₆-C₁₀ o tialquil C₁-C₄-arilo C₆-C₁₀, NR⁵R⁶, COR², COOR⁵ o CONR⁵R⁶;

R⁵, R⁶ son H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ o aril C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₄,

como un agente retardador de llama en un material de poliuretano.

2. El uso como se reivindica en la reivindicación 1, en el que los símbolos e índices en la fórmula (I) presentan los siguientes significados:

15 X es S u O;
n es 1 y

R¹, R², R³, R⁴ son independientemente alquilo C₁-C₁₀, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, hidroxialcoxi C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, aril C₆-C₁₀-oxi, aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄ o aril C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₄.

20 3. El uso como se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que los símbolos e índices en la fórmula (I) presentan los siguientes significados:

X es S u O;
n es 1;

R¹, R² son idénticamente alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, o aril C₆-C₁₀-oxi, y

R³, R⁴ son idénticamente alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, o aril C₆-C₁₀-oxi.

25 4. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los símbolos e índices en la fórmula (I) presentan los siguientes significados:

X es S u O;
n es 1;

30 R¹, R² son idénticamente arilo C₆-C₁₀ y
R³, R⁴ son arilo C₆-C₁₀ o alcoxi C₁-C₁₀.

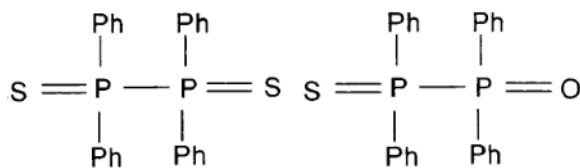
5. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la fórmula (I) R¹ = R² y R³ = R⁴.

6. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la fórmula (I) R¹ = R² = R³ = R⁴.

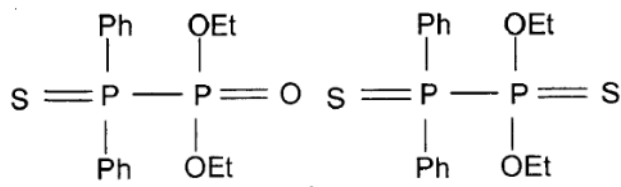
35 7. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la fórmula (I) R¹, R², R³, R⁴ son arilo C₆-C₁₀.

8. El uso como se reivindica en la reivindicación 7, en el que R¹, R², R³, R⁴ son fenilo.

9. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un compuesto de fórmula 1 se selecciona de



y



- 5 10. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el al menos un compuesto de fórmula (I) es líquido a temperatura ambiente (20-25° C).
11. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el al menos un compuesto de fórmula (I) es soluble en el poliol o componente isocianato del poliuretano.
12. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se usan los al menos dos compuestos de fórmula (I).
- 10 13. El uso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el al menos un compuesto de fórmula (I) se usa en combinación con uno o más agente(s) retardador(es) de llama adicionales que presenta una estructura diferente de los compuestos de fórmula (I) y/o uno o más sinergista(s).
14. Un procedimiento de mejora de la resistencia a la llama de un material de poliuretano que comprende la etapa de incorporar en el material de poliuretano al menos un compuesto de difosfina de fórmula (I) de acuerdo con una
15 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Un material de poliuretano, que comprende
- a) un componente de poliuretano, y
 - b) al menos un compuesto de difosfina de fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,
 - c) de forma opcional un polímero adicional y
- 20 d) de forma opcional aditivos adicionales.
16. El material de poliuretano como se reivindica en la reivindicación 15, en el que la cantidad del al menos un compuesto de fórmula (I) es de 1 a 35 partes en peso en base a 100 partes en peso de componente de poliuretano
- a).
17. El material de poliuretano como se reivindica en la reivindicación 15 ó 16, que es una espuma.
- 25 18. El material de poliuretano como se reivindica en la reivindicación 17, que es una espuma flexible.
19. El material de poliuretano como se reivindica en la reivindicación 17, que es una espuma rígida.
20. El material de poliuretano como se reivindica en la reivindicación 15 ó 16, que es un elastómero termoplástico.
21. El material de poliuretano como se reivindica en la reivindicación 15 ó 16, que es un recubrimiento.
- 30 22. El material de poliuretano como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, en el que el al menos un compuesto de fórmula (I) presenta dos o más grupos hidroxilo y es incorporado en el polímero.
23. El uso de un material de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21 como colchón, pieza de muebles, asientos para vehículo/tren/avión; como aislamiento acústico en edificios y vehículos, como aislamiento térmico en elementos constructivos con o sin revestimientos rígidos, conductos, espumas de aerosol in situ, refrigeración comercial y doméstica; como espumas para absorción de energía o espumas para relleno de cavidades; como artículos de extrusión o moldeados por inyección como materiales de encamisado y
35 materiales para fundas, mangueras, láminas, suelas de zapato; como recubrimientos, adhesivos, sellantes.