

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 730**

51 Int. Cl.:

C07F 9/09 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2013 E 13176105 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2687535**

54 Título: **Poli(fosfatos de alquileno) sin halógeno**

30 Prioridad:

20.07.2012 EP 12177287

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2017

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**HANSEL, JAN-GERD y
TEBBE, HEIKO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 603 730 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

Poli(fosfatos de alquileo) sin halógeno

5 La presente invención se refiere a nuevas mezclas de oligómeros sin halógeno de poli(fosfatos de alquileo) y a su uso para la preparación de protección contra llamas, en particular de poliuretanos, así como a poliuretanos y espumas de poliuretano preparadas de este modo y a procedimientos para su preparación.

10 Los poliuretanos se emplean en muchos campos, tales como muebles, colchones, transporte, electrónica, construcción y aislamiento técnico como plásticos. Para alcanzar los elevados requisitos de protección contra llamas, tal como se exigen para materiales entre otras cosas para el campo del equipamiento interior de automóviles, ferrocarriles y aviones así como para el aislamiento de construcción, por norma general se tienen que dotar los poliuretanos de agentes de protección contra llamas. Para esto se conoce y está disponible en el mercado una pluralidad de diferentes agentes de protección contra llamas. No obstante, frente a su uso se encuentran con frecuencia considerables problemas en cuanto a la técnica de aplicación o consideraciones toxicológicas.

15 Así, en el caso del uso de agentes de protección contra llamas sólidos tales como, por ejemplo, melamina, polifosfato de amonio y sulfato de amonio aparecen problemas en cuanto a la técnica de dosificación que hacen necesarias muchas veces modificaciones en las instalaciones de procesamiento, es decir, transformaciones y adaptaciones complejas.

20 Los agentes de protección contra llamas empleados con frecuencia fosfato de tris(cloroetilo) (peso molecular 285 g/mol) y fosfato de tris(cloroisopropilo) (peso molecular 327 g/mol) representan líquidos que se pueden dosificar con facilidad. Sin embargo, de los sistemas de espuma blanda de poliuretano de celda abierta para el equipamiento interior de automóviles en los últimos tiempos se exige cada vez más que las emisiones gaseosas (compuestos orgánicos volátiles, VOC) y sobre todo las emisiones condensables (*fogging*, condensación de vapores sobre superficies frías) de estas espumas sean lo más reducidas posible. Estos requisitos ya no son cumplidos para los líquidos que se han mencionado anteriormente a causa de sus pesos molares relativamente bajos y la volatilidad demasiado elevada que resulta por ello.

30 Por *fogging* se entiende la condensación indeseada de constituyentes volátiles evaporados del equipamiento interior de vehículos a motor en cristales, en particular en el parabrisas. Este acontecimiento se puede valorar cuantitativamente según la norma DIN 75 201.

35 El fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo) asimismo volátil tiene, con un peso molecular de 431 g/mol, una volatilidad tan baja que con el mismo se pueden conseguir valores aceptables de *fogging*. No obstante, desde puntos de vista ecotoxicológicos así como a causa de acontecimientos secundarios de combustión mejorados en relación con la densidad de gas de humo y la toxicidad de gas de humo, con frecuencia se prefieren sistemas de agente protector contra llamas sin halógeno. También por motivos de la técnica de aplicación, los agentes de protección contra llamas que contienen halógenos se han de considerar como problemáticos. Así se observa, por ejemplo en el caso del uso de agentes de protección contra llamas halogenados, intensos acontecimientos de corrosión en las piezas de la instalación usadas para la laminación a la llama de espumas de poliuretano. Esto se puede deber a las emisiones de ácido hidrohálico que aparecen durante la laminación a la llama de espumas de poliuretano que contienen halógeno.

45 Se denomina laminación a la llama a un procedimiento para la unión de materiales textiles y espumas en el que se comienza a fundir un lado de la banda de espuma con ayuda de una llama e inmediatamente después se prensa con una banda de material textil.

50 Los sistemas de agente de protección contra llamas sin halógeno líquidos conocidos hasta ahora tales como, por ejemplo, fosfato de trietilo u otros fosfatos de alquilo o arilo tales como, por ejemplo, fosfato de difenilcresilo, cumplen solo de manera insuficiente los requisitos que se han mencionado anteriormente de VOC reducidos o *fogging* reducido o no muestran un efecto suficiente de protección contra llamas.

55 En el sentido de reducir las contribuciones al *fogging* ofrecen soluciones los ésteres de ácido fosfórico oligoméricos. Los mismos se conocen desde hace tiempo, por ejemplo por los documentos US 2.952.666 o US 3.228.998. En las sustancias descritas en el documento US 2.952.666 es desventajoso su elevado contenido inherente de grupos HO-P(=O)(OR)₂ ácidos. Las sustancias descritas en el documento US 3.228.998 presentan por cadena de polímero dos grupos hidroxilo. Tanto los ácidos como un elevado contenido de grupos hidroxilo son indeseados en la preparación de poliuretanos, ya que alteran las reacciones de isocianato. Por ejemplo, la calidad de una espuma de poliuretano depende del ajuste de sistema de catalizador a las reacciones concurrentes de los poliisocianatos con los polioles y dado el caso el agua. Si ahora con un agente de protección contra llamas que lleva grupos hidroxilo se incorpora otro componente reactivo, se pueden producir defectos de preparación tales como, por ejemplo, contracción o grietas en la espuma. El sistema de catalizador compuesto con frecuencia por varios componentes se debe ajustar entonces teniendo en cuenta los estabilizantes, expansores, reguladores de celda y dado el caso otros constituyentes usados a la reactividad del agente de protección contra llamas. Este ajuste hace necesarios trabajos

de desarrollo que requieren tiempo. Además, se debe emplear una cantidad adicional de poliisocianato, lo que no se desea por motivos económicos.

5 Por el documento EP-A 0 771 810 se conoce un procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula general (I), en el que en un primer paso se hacen reaccionar alcoholes alifáticos o aralifáticos y/o fenoles con un pentóxido de fósforo (P₄O₁₀) en una determinada relación molar, por lo que se obtiene una mezcla de ésteres parciales de ácido polifosfórico de una forma general (V) que después se hace reaccionar en un segundo paso con un epóxido de fórmula (IV). Las mezclas se emplean como agentes de protección contra llamas para espumas de poliuretano.

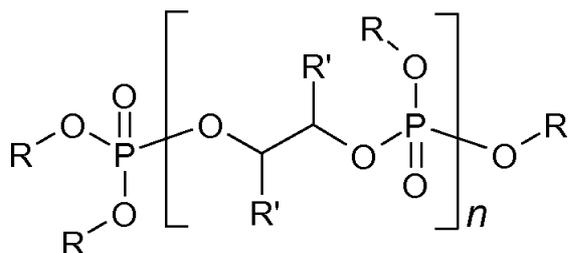
10 El documento EP-A 1 746 129 desvela espumas de poliuretano ignífugas que contienen como agentes de protección contra llamas bisfosfatos de tetraalquilo sin halógeno así como un procedimiento para la preparación de tales espumas y sus usos.

15 Por el documento EP-A 2 476 684 se conoce un procedimiento para la preparación de bisfosfatos de tetraalquilo mediante agregación de bisfosfatos de tetracloro con alcoholes, neutralización del cloruro de hidrógeno formado con una base y separación de la sal formada durante la neutralización de la mezcla de reacción en forma de sólido.

20 El documento WO 2004/099292 desvela compuestos poliméricos que contienen fósforo de una fórmula general y procedimientos para su preparación y su uso como agentes de protección contra llamas.

Además, por ejemplo por los documentos US 3.767.732 y US 4.382.042 se conoce una clase de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos que presentan puentes de etileno y cuya estructura se puede describir mediante la fórmula general

25

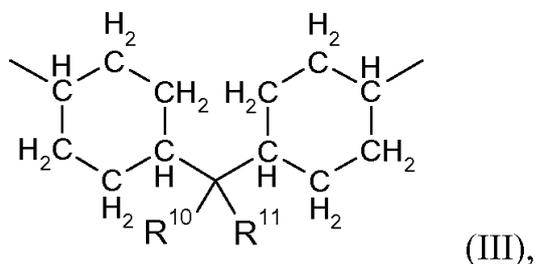


30 En esta fórmula, por ejemplo, los sustituyentes R representan restos alquilo, R' representa H o restos alquilo y el índice *n* representa un número entero. Estos poli(fosfatos de etileno) han conseguido importancia comercial a causa de su buena eficacia y reducidas aportaciones a *fogging*. Así, por ejemplo, el producto de la anterior fórmula con R = etilo y R' = H se comercializan con el nombre comercial Fyrol® PNX por ICL-IP. Por el documento WO 2002/079315 se conocen composiciones de agente de protección contra llamas que emplean ese principio activo como agente de protección contra llamas.

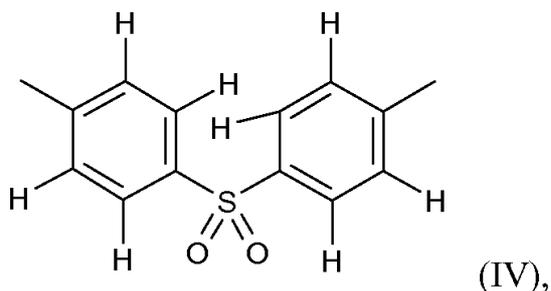
35 Sin embargo, estos poli(fosfatos de etileno) conocidos presentan en general las siguientes desventajas:

- Elevada viscosidad. La elevada viscosidad, por ejemplo de Fyrol® PNX de 1241 mPas a 23 °C (véase los ejemplos comparativos) dificulta el procesamiento.
- 40 - Formación de componentes secundarios. El uso del puente de etileno en los poli(fosfatos de etileno) conlleva que durante su preparación se formen fosfatos cíclicos de cinco miembros. Estos están contenidos como componentes secundarios en los poli(fosfatos de etileno) y conducen a una tendencia indeseada a la hidrólisis y formación de ácido. Este problema se conoce desde hace tiempo y ha habido numerosos intentos para su solución (compárese, por ejemplo, con los documentos US 3.891.727, US 3.959.415, US 3.959.414, US 4.012.463 y EP-A 0 448 159). Sin embargo, según estas propuestas de solución, la evitación o reducción de fosfatos cíclicos de cinco miembros indeseados acaba siempre con una mayor complejidad durante la preparación de los poli(fosfatos de etileno).
- 45 - Posibilidades de empleo limitadas. En la preparación de poliuretanos se emplean polioles de distintas clases estructurales. Son clases particularmente importantes poliésteres, es decir, poli-éteres que contienen grupos hidroxilo, poliolésteres, es decir, poliésteres que contienen grupos hidroxilo. Se ha mostrado que los poli(fosfatos de etileno) conocidos se pueden procesar muy bien en combinación con poliolésteres; sin embargo, en combinación con poliolésteres no se pueden obtener espumas útiles (véanse ejemplos comparativos). Esto representa una grave limitación en la aplicabilidad de poli(fosfatos de etileno), ya que las máquinas que se usan para la preparación de espumas de poliéter mediante el uso de poli(fosfatos de etileno), a causa del riesgo de contaminación cruzada no se pueden usar para la preparación de espumas de poliéster incluso cuando se deban emplear a este respecto otros agentes de protección contra llamas. Los productores que desean producir espumas tanto de poliéter como de poliéster deben tener, por tanto, en el caso del uso de poli(fosfatos de
- 50
- 55

un resto de fórmula (III)



5 un resto de fórmula (IV)



10 o a un resto de fórmula $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$
en la que

R^{10} y R^{11} representan independientemente entre sí en cada caso H o alquilo C_1 a C_4 o R^{10} y R^{11} conjuntamente representan un anillo, dado el caso sustituido con alquilo, con 4 a 8 átomos de C,

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

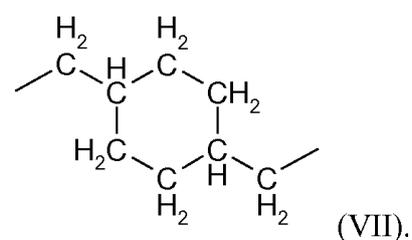
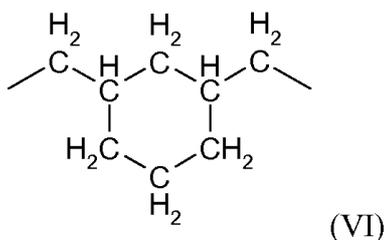
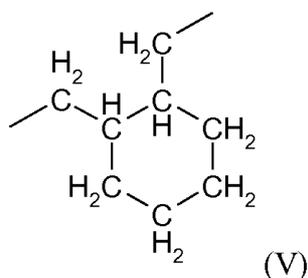
n representa un número entero de 0 a 100,

20 a condición de que los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) se diferencien al menos en la cantidad n de las unidades de repetición entre sí, y

el valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n de los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) sea mayor de 1,10 y menor de 2,00.

25 Preferentemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales y significan etilo, n -propilo, *iso*-propilo, n -butilo, *iso*-butilo o n -butoxietilo. Preferentemente A es un resto alquileo C_4 a C_6 de cadena lineal.

30 Además, preferentemente, A representa un resto de fórmula (II), en la que R^{10} y R^{11} son iguales y representan metilo o un resto de fórmulas (V), (VI) o (VII),



35 Asimismo, preferentemente A representa un resto de fórmula $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$, en la que a es un número de 1 a 2 y R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales y representan H o representan un resto de fórmula $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(OCHR^7-CHR^8)_r$, en la que c y d representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 2, R^9 representa un resto de fórmula (II), en la que R^{10} y R^{11} son iguales y representan metilo.

Se prefieren mezclas de oligómeros que contienen al menos tres poli(sulfatos de alquileo) de fórmula (I), en la que

R¹, R², R³ y R⁴ representan independientemente entre sí en cada caso un resto alquilo C₁ a C₄ de cadena lineal o ramificado o un resto alcoxietilo C₁ o C₂,

5

A representa un resto alquileo C₄ a C₁₀ de cadena lineal o ramificado o

A representa un resto de fórmula -CH₂-CH=CH-CH₂-, un resto de fórmula -CH₂-C≡C-CH₂-, un resto de fórmula -CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-, un resto de fórmula -CHR⁵-CHR⁶-S(O)_b-CHR⁷-CHR⁸- o a un resto de fórmula -(CHR⁵-CHR⁶-O)_c-R⁹-(O-CHR⁷-CHR⁸)_d-, en la que

10

a representa un número entero de 1 a 5,

15

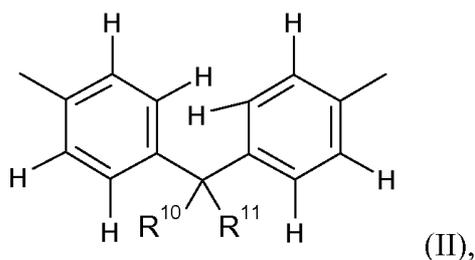
b representa un número entero de 0 a 2,

c y d representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 5,

20

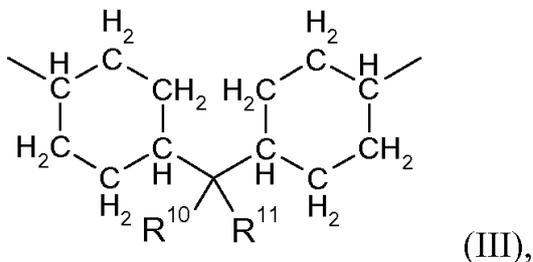
R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan independientemente entre sí H o metilo,

R⁹ representa un resto de fórmula -CH₂-CH=CH-CH₂-, un resto de fórmula -CH₂-C≡C-CH₂-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno o a un resto de fórmula (II)



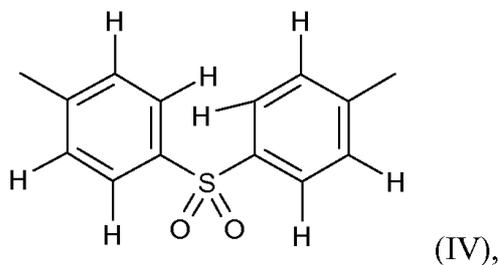
25

un resto de fórmula (III)



30

un resto de fórmula (IV)



35

o un resto de fórmula -C(=O)-R¹²-C(=O)- en la que

R¹⁰ y R¹¹ representan independientemente entre sí en cada caso H o alquilo C₁ a C₂,

40

R¹² representa un resto alquileo C₂ a C₆ de cadena lineal o ramificado, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno y

n representa un número entero de 0 a 100,

Se prefieren muy en particular mezclas de oligómeros que contienen al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I)

5 en la que

R¹, R², R³ y R⁴ representan independientemente entre sí en cada caso un resto alquilo C₁ a C₄ de cadena lineal o ramificado o representan un resto *n*-butoxietilo,

10 A a un resto alquileo C₄ a C₆ de cadena lineal, o

A a un resto de fórmula -CH₂-CH=CH-CH₂-, un resto de fórmula -CH₂-C≡C-CH₂-, un resto de fórmula -CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-, un resto de fórmula -CHR⁵-CHR⁶-S(O)_b-CHR⁷-CHR⁸-, o a un resto de fórmula -(CHR⁵-CHR⁶-O)_c-R⁹-(O-CHR⁷-CHR⁸)_d-

15 en la que

a representa un número entero de 1 a 5,

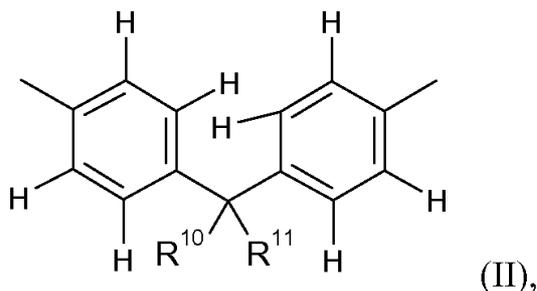
b representa un número entero de 0 a 2,

20

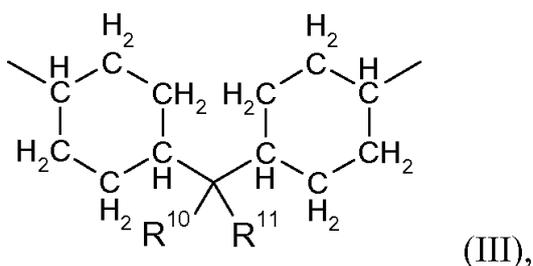
c y d representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 5,

R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan independientemente entre sí H o metilo,

25 R⁹ representa un resto de fórmula CH₂-CH=CH-CH₂-, un resto de fórmula -CH₂-C≡C-CH₂-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno o a un resto de fórmula (II)

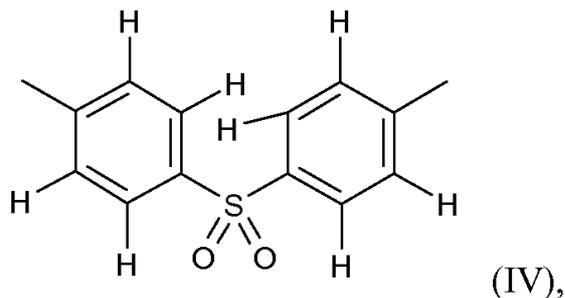


30 un resto de fórmula (III)



un resto de fórmula (IV)

35



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

en la que

R¹⁰ y R¹¹ representan independientemente entre sí en cada caso H o alquilo C₁ o C₂,

5 R¹² representa un resto alquileo C₂ a C₆ de cadena lineal o ramificado, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno y

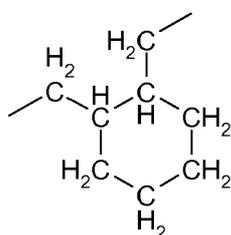
n representa un número entero de 0 a 100,

10 En particular, se prefieren mezclas de oligómeros que contienen al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) en la que

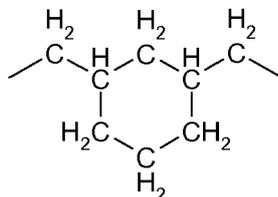
R¹, R², R³ y R⁴ son iguales y representan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o n-butoxietilo,

15 A a un resto alquileo C₄ a C₆ de cadena lineal o

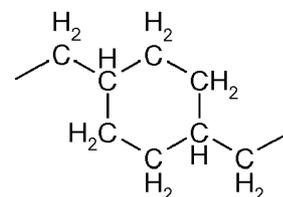
A representa un resto de fórmulas



(V)



(VI) o



(VII)

20

o

A representa un resto -CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-, en la que a es un número entero de 1 a 2 y R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son iguales y representan H o un resto -(CHR⁵-CHR⁶-O)_c-R⁹-(O-CHR⁷-CHR⁸)_d-, en la que c y d representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 2, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son iguales y representan H, R⁹ representa un resto de fórmula (II), en la que R¹⁰ y R¹¹ son iguales y representan metilo y

25

n representa un número entero de 0 a 20.

30

Preferentemente, las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención y los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en su interior están libres de halógeno. La expresión "libre de halógeno" en el sentido de la presente invención significa que los poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) no contienen los elementos flúor, cloro, bromo y/o yodo y que la mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención no contiene otras sustancias en una cantidad que causa un contenido de uno o varios de los elementos flúor, cloro, bromo y yodo de más de 5000 ppm en relación con la mezcla de oligómeros.

35

Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención contienen al menos tres, preferentemente más de tres poli(fosfatos de alquileo) distintos de fórmula general (I), que se diferencian al menos en la cantidad n de las unidades de repetición y, por tanto, en su masa molar entre sí. Para la descripción de tales mezclas de oligómeros, el experto en la materia emplea valores medios adecuados tales como, por ejemplo, la masa molar promedio en número M_n y el valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n de las moléculas de fórmula (I) contenidas en la mezcla de oligómeros.

40

De acuerdo con la invención se determina la masa molar promedio en número M_n de los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en las mezclas de oligómeros mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como eluyente frente a patrones de poliestrieno. El experto en la materia conoce este método, por ejemplo, por la norma DIN 55672-1:2007-08. A partir de M_n, teniendo en cuenta la estequiometría de la fórmula (I) se puede calcular fácilmente el valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n de los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en la mezcla de oligómeros (véanse los ejemplos).

45

50

Es esencial para la presente invención el hallazgo sorprendente de que solo las mezclas de oligómeros de poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) presentan la combinación buscada de propiedades cuyo valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n de los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en la mezcla de oligómeros de fórmula (I) es mayor de 1,10 y menor de 2,00. Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención están caracterizadas por una buena eficacia de protección contra llamas, fogging reducido, viscosidad reducida y buena procesabilidad tanto con polioléteres como con poliésteres.

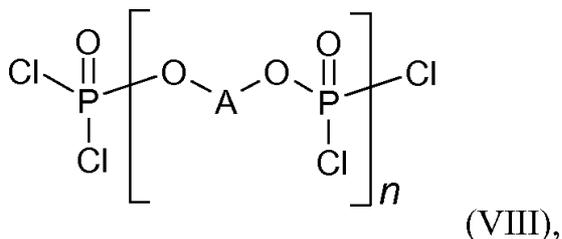
55

Preferentemente, los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención de fórmula (I) presentan un valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n de más de 1,20 y menos de 1,90.

5 Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención en principio se pueden preparar mediante métodos conocidos por el experto en la materia para la preparación de fosfatos de alquilo. Por ejemplo, las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante la reacción de diclorofosfatos de alquilo de fórmula MO-POCl₂, en la que M representa un resto R¹, R², R³ o R⁴ y R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente con compuestos dihidroxi de fórmula HO-A-OH, en la que A tiene los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente y uno o varios compuestos monohidroxi M-OH, en los que M tiene el significado que se ha indicado anteriormente, o mediante reacción de compuestos dihidroxi de fórmula HO-A-OH, en la que A tiene los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente, con oxiclورو de fósforo POCl₃ y uno o varios compuestos monohidroxi M-OH, en los que M representa un resto R¹, R², R³ o R⁴ y R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente o mediante reacción de uno o varios fosfatos de trialquilo (MO)₃PO, en la que M tiene el significado que se ha indicado anteriormente con pentóxido de fósforo P₂O₅ y un éter cíclico.

De acuerdo con la invención se prefiere la preparación mediante reacción de compuestos dihidroxi HO-A-OH, en la que A tiene los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente, con oxiclورو de fósforo POCl₃ y al menos un compuesto monohidroxi M-OH, en la que M representa un resto R¹, R², R³ o R⁴ y R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención, que está caracterizado por que en un primer paso se hace reaccionar un compuesto dihidroxi de fórmula HO-A-OH, en la que A tiene los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente, con oxiclورو de fósforo POCl₃, en el que por mol de compuesto dihidroxi de fórmula HO-A-OH se emplean más de 1,0 mol y menos de 2,0 moles de POCl₃ y la mezcla ofrecida así de clorofosfatos oligoméricos de fórmula (VIII)



en la que n representa un número entero de 0 a 100, en un segundo paso se continúa haciendo reaccionar con al menos un compuesto monohidroxi de fórmula



en la que M representa un resto R¹, R², R³ o R⁴ y

R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados generales y preferentes que se han indicado anteriormente,

hasta dar las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención.

Los compuestos monohidroxi empleados para la preparación de las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención de fórmula (IX) pueden ser iguales o diferentes.

Preferentemente, para la preparación de las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención por mol de compuesto dihidroxi de fórmula HO-A-OH se emplean de 1,45 a 1,8 moles de POCl₃.

Se puede establecer fácilmente la relación molar más favorable para la preparación de la mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención con un valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n mayor de 1,10 y menor de 2,00, dentro del intervalo que se ha indicado anteriormente, de compuestos dihidroxi HO-A-OH a oxiclورو de fósforo POCl₃ mediante ensayos en serie tal como conoce el experto en la materia.

Se puede llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en un amplio intervalo de temperaturas. En general se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C. Preferentemente, en el primer paso se trabaja a una temperatura de 5 a 40 °C y en el segundo paso, en general, a una temperatura de 5 a 30 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de presiones. Preferentemente, el primer paso se lleva a cabo a una presión de 10 a 1000 mbar y el segundo paso a presión atmosférica.

5 Preferentemente, en el caso de las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención se trata de compuestos líquidos a la temperatura de procesamiento. En este sentido, por la temperatura de procesamiento se entiende la temperatura a la que se suministran las materias primas de poliuretano a las unidades de dosificación y mezcla de las instalaciones productoras. Por norma general, en este caso dependiendo de las viscosidades de los componentes y el diseño de las unidades de dosificación se seleccionan temperaturas entre 20 y 80 °C.

10 Preferentemente, las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención a 23 °C presentan una viscosidad de menos de 1000 mPas. De forma particularmente preferente, la viscosidad a 23 °C asciende a menos de 500 mPas.

15 Preferentemente, las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención presentan una reducida volatilidad.

Preferentemente, las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención no son reactivas frente a las otras sustancias de partida empleadas para la preparación de los poliuretanos, en particular frente a isocianatos.

20 Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención son adecuadas para el uso como agentes de protección contra llamas y para la preparación de preparaciones de agentes de protección contra llamas.

Es objeto de la presente invención el uso de las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención como agentes de protección contra llamas.

25 Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención se pueden usar en general en todas las aplicaciones conocidas por el experto en la materia para agentes de protección contra llamas. Preferentemente, se usan las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención como agentes de protección contra llamas para polímeros sintéticos tales como poliolefinas, policarbonatos, (co)-polímeros basados en estireno, poliamidas, poliésteres y resinas epoxídicas, para materiales basados en plantas, tales como madera, compuestos de madera-plástico, papel y cartón y para materiales de origen natural tal como cuero.

30 El objeto de la presente invención también son preparaciones de agentes de protección contra llamas que contienen al menos una mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención, al menos otro agente de protección contra llamas B) y dado el caso uno o varios coadyuvantes C) seleccionados del grupo compuesto por disolventes, antioxidantes, estabilizantes y colorantes.

35 Preferentemente, las preparaciones de agentes de protección contra llamas de acuerdo con la invención contienen como otro agente de protección contra llamas B) al menos un agente de protección contra llamas seleccionado del grupo compuesto por fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bis(di-fenilfosfato) de bisfenol A, bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis(difenilfosfato) de neopentilglicol, fosfato de tris(clorisorpropilo), fosfato de tris(dicloropropilo), fosfonato de dimetil-metano, fosfonato de dietilmetano, fosfonato de dimetilpropano, derivados y sales de ácido dietilfosfínico, otros fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y sus derivados, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, melamina, cianurato de melamina, ésteres de alquilo de un ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromo preparados a partir de anhídrido de ácido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo, éteres de difenilo que contienen bromo, hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expansivo y minerales de arcilla.

40 Como coadyuvante C) se consideran, por ejemplo, disolventes, tales como, por ejemplo, agua o ésteres de alquilo de ácidos di- o tricarboxílicos alifáticos o aromáticos, antioxidantes y estabilizantes tales como, por ejemplo, trialquilfenoles impedidos estéricamente, ésteres de alquilo del ácido 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, benzofuran-2-ona, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles y colorantes tales como, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro o negros de humo.

55 Además son objeto de la presente invención también poliuretanos ignífugos que contienen al menos una mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención.

60 Los poliuretanos protegidos contra llamas de acuerdo con la invención se pueden preparar al hacer reaccionar poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos dado el caso con expansores, estabilizantes, activadores habituales y/u otros coadyuvantes y aditivos y en presencia de al menos una mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención.

65 Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención se emplean en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso, preferentemente de 3 a 25 partes en peso, en relación con 100 partes en peso del componente de polioliol.

En el caso de los poliuretanos se trata de polímeros a base de isocianato que presentan, sobre todo, grupos uretano y/o isocianurato y/o alofanato y/o uretdiona y/o urea y/o carbodiimida. En sí, la preparación de polímeros a base de isocianato es conocida y está descrita, por ejemplo, en los documentos DE-OS 16 94 142, DE-OS 16 94 215 y DE-OS 17 20 768 así como en *Kunststoff-Handbuch Tomo VII, Polyurethane*, editado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag München, Viena 1993.

En el caso de los poliuretanos de acuerdo con la invención se trata de poliuretanos duroplásticos, espumas de poliuretano, elastómeros de poliuretano, poliuretanos termoplásticos, revestimientos y barnices de poliuretano, adhesivos y aglutinantes de poliuretano o fibras de poliuretano.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de los poliuretanos de acuerdo con la invención se trata de espumas de poliuretano.

Las espumas de poliuretano se diferencian de forma general en espumas blandas y duras. Ciertamente, las espumas blandas y duras fundamentalmente pueden presentar aproximadamente la misma densidad espacial y composición, sin embargo, las espumas blandas de poliuretano solo están escasamente reticuladas y presentan en caso de carga por presión solo una reducida resistencia a la deformación. A diferencia de esto, la estructura de las espumas duras de poliuretano está compuesta por unidades altamente reticuladas y la espuma dura de poliuretano muestra, con carga por presión, una resistencia muy alta a la deformación. La espuma dura de poliuretano típica es de celda cerrada y presenta solo un reducido coeficiente de conductividad térmica. Principalmente, en la preparación de poliuretanos que se desarrolla a través de la reacción de polioles con isocianatos se influye a través de la estructura y masa molar del polioliol así como a través de la reactividad y cantidad (funcionalidad) de los grupos hidroxilo contenidos en el polioliol en la posterior estructura de la espuma y sus propiedades. Se encuentran otras particularidades en cuanto a espumas duras y blandas, los materiales de partida que se pueden emplear para su preparación así como en cuanto a procedimientos para su preparación en Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Wittbecker, Donald-Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Karl-Ludwig Noble y Hans-Georg Wussow: "Polyurethanes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7ª ed., cap. 7 ("Foams")*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

Preferentemente, las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan pesos específicos de 10-150 kg/m³. De forma particularmente, presentan pesos específicos de 20-50 kg/m³.

Para la preparación de las espumas a base de isocianato se emplean los siguientes componentes de partida:

1. Poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos (por ejemplo, W. Siefken en *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 562, pág. 75-136), por ejemplo los de fórmula $Q(NCO)_n$, en la que $n = 2$ a 4, preferentemente 2 a 3, y Q representa un resto de hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferentemente 6 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferentemente 5 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo aromático con 6 a 15, preferentemente 6 a 13 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferentemente 8 a 14 átomos C. Se prefieren en particular por norma general los poliisocianatos que son fáciles de obtener técnicamente que se derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

2. Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol ("componente de polioliol"). Por eso se entiende aparte de compuestos que presentan grupos amino, grupos tio o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo, en particular compuestos que presentan de 2 a 8 grupos de hidroxilo. En caso de que la espuma de poliuretano deba ser una espuma blanda, entonces se emplean preferentemente polioles con masas molares de 2.000 a 8.000 g/mol y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula. Si, por el contrario, se debe preparar una espuma dura, entonces preferentemente se emplean polioles altamente reticulados con masas molares de 400 a 1.000 g/mol y de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. En el caso de los polioles se trata de poliéteres y poliésteres así como policarbonatos y poliésteramidas, tal como en sí se conocen para la preparación de poliuretanos homogéneos y en forma de celda y como se describen, por ejemplo, en el documento DE-OS 28 32 253. Los poliéteres y poliésteres que presentan al menos dos grupos hidroxilo se prefieren de acuerdo con la invención.

Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden preparar, por tanto, mediante una correspondiente selección, que se puede obtener fácilmente del estado de la técnica, de las sustancias de partida como espumas duras o blandas.

Dado el caso son otros componentes de partida compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivo frente a isocianatos y un peso molecular de 32 a 399 g/mol. También en este caso se entiende por compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tio y/o grupos carboxilo preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino que sirven como agentes de prolongación de cadena o agentes reticulantes. Estos compuestos presentan por norma general de 2 a 8, preferentemente 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. También se describen en el documento DE-OS 28 32 253 ejemplos de ello.

3. Agua y/o sustancias orgánicas muy volátiles como expansores, por ejemplo, *n*-pentano, *i*-pentano, ciclopentano, acetona, alcanos que contienen halógeno, tales como triclorometano, cloruro de metileno o clorofluoroalcanos, CO₂ y otros.

4. Dado el caso se usan también coadyuvantes y aditivos tales como catalizadores del tipo en sí conocido, sustancias de adición con actividad superficial tales como emulsionantes y estabilizantes de espuma, retardadores de reacción, por ejemplo sustancias que reaccionan de manera ácida tales como ácido clorhídrico y halogenuros de ácido orgánicos, además de reguladores de celdas de tipo en sí conocido, tales como parafinas o alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos así como pigmentos o colorantes y otros agentes de protección contra llamas, además estabilizantes frente a influencias de envejecimiento y de la intemperie, inhibidores de la decoloración de núcleo, plastificantes y sustancias de efecto fungistático y bacteriostático, así como cargas, tales como sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de humo o creta lavada (documento DE-OS 27 32 292). Como inhibidores de decoloración pueden estar contenidos en particular triarilfenoles impedidos estéricamente, ésteres de alquilo del ácido 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, benzofuran-2-onas, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles.

Como otros agentes de protección contra llamas, aparte de las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención, en los poliuretanos de acuerdo con la invención, pueden estar contenidos

a) compuestos de fósforos orgánicos, tales como, por ejemplo, fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bisfosfatos aromáticos, bis(difenilfosfato) de neopentilglicol, ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro tales como, por ejemplo, fosfato de tris(clorisopropilo) o fosfato de tris(dicloropropilo), fosfonato de dimetilmetano, fosfonato de dietilmetano, fosfonato de dimetilpropano, derivados y sales de ácido dietilfosfínico, otros fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y sus derivados,

b) compuestos de fósforo inorgánicos tales como, por ejemplo, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina,

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

d) compuestos de bromo tales como, por ejemplo, éster de alquilo de un ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromo preparados a partir de anhídrido de ácido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo, éteres de difenilo que contienen bromo,

e) agentes de protección contra llamas inorgánicos tales como, por ejemplo, hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expansivo o minerales de arcilla.

Otros ejemplos de sustancias de adición con actividad superficial que dado el caso se tienen que usar también de acuerdo con la invención y estabilizantes de espuma así como reguladores de celda, retardadores de la reacción, estabilizantes, sustancias ignífugas, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias de efecto fungistático y bacteriostático así como particularidades acerca de la forma de uso y acción de estos aditivos están descritos en Kunststoff-Handbuch, Tomo VII, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1993, en las páginas 104 a 123.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de poliuretanos ignífugos mediante la reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y expansores, estabilizantes, catalizadores, activadores habituales y/u otros coadyuvantes y sustancias de adición habituales en presencia de al menos una mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención. En este caso, la mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención se emplea en general en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso, preferentemente en una cantidad de 3 a 25 partes en peso, en cada caso en relación con 100 partes en peso del componente de polioli. El procedimiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 20 a 80 °C.

Para llevar a cabo el procedimiento para la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención, los componentes de reacción que se han descrito anteriormente se hacen reaccionar según el procedimiento monoetápico en sí conocido, el procedimiento de prepolímeros o el procedimiento de semiprepolímeros, haciendo uso con frecuencia de equipos de máquinas, por ejemplo los que se describen en el documento US 2.764.565. Se describen particularidades acerca de los equipos de procesamiento que también se consideran de acuerdo con la invención en Kunststoff-Handbuch Tomo VII, Polyurethane, editado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena 1993, en las páginas 139 a 192.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar también espumas que endurecen en frío (documentos GB-PS 11 62 517, DE-OS 21 53 086). Pero evidentemente se pueden preparar también espumas mediante formación de espuma en bloques o según el procedimiento de doble cinta transportadora en sí conocido. Las espumas de poliisocianurato se preparan según los procedimientos y las condiciones conocidos para esto.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de espumas de poliuretano protegidos contra llamas como espumas duras o blandas en una forma de preparación continua o discontinua o como artículos moldeados esponjados. Se prefiere el procedimiento de acuerdo con la invención en la preparación de espumas blandas que se preparan mediante un procedimiento de formación de espuma en bloques.

Los poliuretanos de acuerdo con la invención que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención se aplican preferentemente en acolchados de muebles, insertos de materiales textiles, colchones, asientos de vehículos, reposabrazos, elementos constructivos, revestimientos de asientos y salpicaderos, cubiertas de cables, juntas, recubrimientos, barnices, adhesivos, agentes de adhesión y fibras.

Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención contenidas en los poliuretanos de acuerdo con la invención o empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar en analogía con los métodos conocidos según el procedimiento que se ha descrito anteriormente. A este respecto, es particularmente ventajoso que se puedan obtener mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención con una composición determinada mediante una selección adecuada de las condiciones de síntesis como productos de procedimiento directos. A este respecto, se emplean materiales de partida disponibles a gran escala que permiten producir fácilmente los productos finales deseados.

Las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención líquidas se pueden dosificar bien. No reaccionan con las otras sustancias de partida empleadas para la preparación de las espumas de poliuretano y, por tanto, como aditivos se pueden procesar muy fácilmente. De forma sorprendente se pueden procesar tanto con poliolésteres como con poliolésteres. Las espumas producidas con las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención se corresponden no solo con las exigencias de la capacidad ignífuga, sino que también muestran valores particularmente reducidos de *fogging*.

Mediante los ejemplos se explica con más detalle la invención, sin que por ello se deba dar lugar a una limitación de la invención.

30 Ejemplos

Instrucción de síntesis general para las mezclas de oligómeros (ejemplos de síntesis S1 a S5)

Un reactor con agitador, embudo de goteo, refrigerador de reflujo y equipo de vacío se cargó con la cantidad indicada en la Tabla 1 (partes en peso) de oxiclورو de fósforo. Se atemperó el oxiclورو de fósforo a 10-20 °C. Se añadió gota a gota con un vacío de 500-700 mbar la cantidad indicada en la Tabla 1 de dietilenglicol. Después del fin de la adición gota a gota se redujo la presión de manera adicional hasta finalmente 5-15 mbar y se elevó la temperatura a 20-30 °C. Quedó un residuo líquido prácticamente incoloro.

En otro reactor con agitador, embudo de goteo y refrigerador de reflujo se dispuso a 20-30 °C la cantidad indicada en la Tabla 1 de etanol y se mezcló con el residuo que se ha obtenido anteriormente. La mezcla se continuó agitando a 20-30 °C hasta la finalización de la reacción y después se neutralizó mediante la adición de solución de hidróxido sódico concentrada. Después se añadió tanto diclorometano y agua que se produjeron dos fases líquidas claves. Las mismas se separaron y la fase orgánica se liberó mediante destilación del diclorometano, el exceso de etanol y agua. Como residuo quedaron las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención en forma de líquidos incoloros. Las viscosidades de los productos producidos se determinaron con un viscosímetro de caída de bola disponible en el mercado a 23 °C y se listaron en la Tabla 1.

Determinación del valor medio de la cantidad de las unidades de repetición \bar{n} de las moléculas contenidas en la mezcla de oligómeros de forma correspondiente con la fórmula I.

Los productos producidos resultan ser mezclas de oligómeros después del análisis mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se determinaron las masas molares promedias en número M_n de las mezclas de oligómeros mediante GPC con tetrahidrofurano como eluyente frente a patrones de poliestireno basándose en el método de la norma DIN 55672-1:2007-08. El valor medio del número de las unidades de repetición n de los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en una mezcla de oligómeros correspondiente con fórmula (I) se calculó a partir de la masa molar promedio en número M_n medida según la siguiente fórmula:

$$\bar{n} = (M_n - M_E)/M_R$$

n : valor medio de la cantidad de las unidades de repetición de los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en la mezcla de oligómeros de fórmula (I),

M_n : igual masa molar promedio en número en g/mol determinada mediante cromatografía de permeación en gel,

M_E : suma de las masas molares de los grupos terminales en g/mol y

M_R : masa molar de la unidad de repetición en g/mol.

- 5 Para las mezclas de oligómeros de poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) con $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ etilo y $A = -CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ se cumple $M_E = 182,16$ g/mol y $M_R = 194,14$ g/mol. Los resultados están listados en la Tabla 1.

10 Tabla 1: Materias primas usadas y partes en peso para la preparación de mezclas de oligómeros a partir de poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) con $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ etilo y $A = -CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ de los ejemplos de síntesis S1 a S5 y propiedades

Ejemplo	S1	S2	S3	S4	S5
Dietilenglicol	235,3	428,2	466,4	118,7	118,7
Oxocloruro de fósforo	476,9	736,0	1214	306,7	269,9
Etanol	1225	2230	2428	618,2	618,2
Viscosidad [mPas]	190	1423	40	58	85
M_n	592	655	429	462	495
\bar{n}	2,11	2,44	1,27	1,44	1,61
De acuerdo con la invención	no	no	sí	sí	sí

Preparación de espumas blandas de poliuretano

15 Tabla 2: Materias primas usadas para la preparación de espumas blandas de poliéter para las composiciones de los ejemplos de acuerdo con la invención B1, B2 y B3 así como de los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención VI a V6 (de acuerdo con la Tabla 4)

Componente	Función	Descripción
A	poliol	Arcol® 1105 (Bayer MaterialScience), polioléter con NOH 56 mg KOH/g
B	expansor	agua
C	catalizador	Addocat 108® (Rhein Chemie), solución al 70 % de éter de bis(2-dimetilaminoetilo) en dipropilenglicol
D	catalizador	Addocat® SO (Rhein Chemie), hexanoato de 2-etilo de estaño II
E	estabilizante	Tegostab® B 8232 (Degussa), estabilizante de silicona
F1	agente de protección contra llamas	fosfato de tris(2,3-diclorisopropilo), TDCP
F2	agente de protección contra llamas	fosfato de difenilcresilo
F3	agente de protección contra llamas	bis-(dietilfosfato) de dietilenglicol de acuerdo con el documento EP 1 746 129 A1
F4	agente de protección contra llamas	Fyrol® PNX de ICL-IP (éster de fosfato oligomérico de fórmula I con $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ etilo y $A =$ etileno, n.º de reg. de CAS 184538-58-7), $M_n = 640$ g/mol de GCP (véase anteriormente), teniendo en cuenta la fórmula (I) $n = 3,01$; viscosidad 1241 mPas a 23 °C.
F5	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S1, no de acuerdo con la invención
F7	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S3, de acuerdo con la invención
F8	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S4, de acuerdo con la invención
F9	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S5, de acuerdo con la invención
G	diisocianato	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), tolulendiisocianato, mezcla de isómeros

Preparación de espumas blandas de poliéter

Las materias primas para la preparación de espumas blandas de poliéteres están indicados en la Tabla 2. Los componentes indicados según tipo y cantidad de la Tabla 4 a excepción del diisocianato (componente G) se agitaron hasta dar una mezcla homogénea. Después se añadió el diisocianato y se entremezcló con agitación de forma intensa brevemente. Después de un tiempo inicial de 15-20 s y un tiempo de expansión de 170-200 s se obtuvo una espuma blanda de poliuretano con un peso específico de 33 kg/m³. En todos los ensayos se obtuvieron espumas uniformemente de poros finos.

10 **Tabla 3: Materias primas usadas para la preparación de espumas blandas de poliéster para las composiciones de los ejemplos de acuerdo con la invención B4, B5 y B6 así como los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención V7 a V13 (de acuerdo con la Tabla 5)**

Componente	Función	Descripción
A	poliol	Desmophen® 2200 B (Bayer MaterialScience), polioléster con NOH 60 mg KOH/g
B	expansor	agua
C	catalizador	Niax® A-30(Momentive), amina
D	catalizador	Addocat® 117 (Rhein Chemie), amina terciaria
E	estabilizante	Tegostab® B 8324 (Degussa), estabilizante de silicona
F1	agente de protección contra llamas	fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo), TDCP, n.º de reg. de CAS 13674-87-8
F2	agente de protección contra llamas	fosfato de difenilcresilo, n.º de reg. de CAS 26444-49-5
F3	agente de protección contra llamas	bis(dietilfosfato) de dietilenglicol de acuerdo con el documento EP 1 746 129 A1
F4	agente de protección contra llamas	Fyrol® PNX de ICL-IP (éster de fosfato oligomérico de fórmula I con R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = etilo y A = etileno, n.º de reg. de CAS 184538-58-7), M _n = 640 g/mol de GCP (véase anteriormente), teniendo en cuenta la fórmula (I) n = 3,01; viscosidad 1241 mPas a 23 °C.
F5	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S1
F6	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S2
F7	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S3, de acuerdo con la invención
F8	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S4, de acuerdo con la invención
F9	agente de protección contra llamas	producto del ejemplo de síntesis S5, de acuerdo con la invención
G	diisocianato	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), touliendiisocianato, mezcla de isómeros
H	diisocianato	Desmodur® T 65 (Bayer MaterialScience), touliendiisocianato, mezcla de isómeros

Preparación de espumas blandas de poliéster

15 Las materias primas para la preparación de espumas blandas de poliéster están indicados en la Tabla 3. Los componentes indicados según tipo y cantidad de la Tabla 5, a excepción de los dos diisocianatos (componente G y H), se agitaron hasta dar una mezcla homogénea. Después se añadieron los dos diisocianatos premezclados y se entremezclaron de forma intensa brevemente. Después de un tiempo inicial de 10-15 s y un tiempo de expansión de 80-90 s se obtuvo una espuma blanda de poliuretano con un peso específico de 29 kg/m³. La estructura de espuma de las espumas blandas de poliéster dependía de los agentes de protección contra llamas usados. En la Tabla 5 está enumerado como “uniformemente de poros finos” (“uf”) o “irregularmente de poros gruesos” (“ig”).

20

Resultados de ensayo de espumas blandas de poliuretano**- Determinación de la capacidad ignífuga**

5 Las espumas blandas de poliuretano se ensayaron según las especificaciones del Federal Motor Vehicle Safety Standards FMVSS-302 y las clases de incendio SE (autoextinguible), SE/NBR (autoextinguible/sin velocidad de quemado), SE/BR (autoextinguible/con velocidad de quemado), BR (velocidad de quemado) y RB (se quema rápidamente). Los ensayos de incendio se llevaron a cabo cinco veces para cada ejemplo. El peor resultado de cada serie de cinco se reprodujo en la Tabla 4 o en la Tabla 5.

10

- Determinación del fogging

El comportamiento del *fogging* de las espumas blandas de poliuretano se examinó de acuerdo con la norma DIN 75201 B. Las cantidades de condensado medidas después de almacenamiento de 16 h a 100 °C están reproducidas en la Tabla 4.

15

Tabla 4: Composición (partes en peso) y resultados de ensayo de los ejemplos de acuerdo con la invención B1 a B3 y de los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención V1 a V6 para espumas blandas de poliéter

Ejemplo	V1	V2	V3	V4	V5	V6	B1	B2	B3
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
C	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
D	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
E	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
F1		6							
F2			6						
F3				6					
F4					6				
F5						6			
F7							6		
F8								6	
F9									6
G	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9
Clase FMVSS	RB	SE	BR	SE	SE	SE	SE	SE	SE
Condensado de <i>fogging</i> [mg] de acuerdo con DIN 75201 B	0,19	0,72	0,59	0,37	0,33	0,21	0,32	0,31	0,28

20

Evaluación de los resultados de las espumas blandas de poliéter

En ausencia de un agente de protección contra llamas (ejemplo comparativo V1), la espuma blanda de poliuretano se quema rápidamente (clase de incendio FMVSS RB), pero muestra un valor de *fogging* muy reducido. Una espuma con fosfato de tris(dicloroisopropilo) (ejemplo comparativo V2) muestra una aportación sustancial al *fogging* del aditivo del agente protector contra llamas y puede alcanzar la mejor clase de incendio FMVSS SE (autoextinguible) en todas las repeticiones de ensayo de incendio. Pero el fosfato de fosfato de tris(dicloroisopropilo) conlleva las desventajas que se han descrito anteriormente de un agente de protección contra llamas que contiene halógeno. Con el uso del agente de protección contra llamas sin halógeno fosfato de difenilcresilo (ejemplo comparativo V3), ciertamente se evita este problema y se consigue un reducido valor de *fogging*, pero el efecto de protección contra llamas es insuficiente con la clase de incendios de FMVSS BR. Los agentes de protección contra llamas empleados en los ejemplos comparativos V4 a V6 presentan un efecto muy bueno de protección contra llamas (todos autoextinguibles) y dan también menores valores de *fogging*.

25

30

35

Los ejemplos de B1 a B3 muestran que las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención alcanzan asimismo la mejor clase de incendios SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de incendios y se caracterizan por los menores valores de *fogging*. En particular, el *fogging* en B1 a B3 es menor que en el ejemplo comparativo V4, en el cual se procesó el agente protector contra llamas bis(dietilfosfato) de dietilenglicol (F3). F3 está realizado estructuralmente con las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención, se corresponde con la fórmula II con $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{etilo}$ y $A = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ y $n = 1,00$.

40

Tabla 5: Composición (partes en peso) y resultados de ensayo de los ejemplos de acuerdo con la invención B4 a B6 y de los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención V7 a V13 para espumas blandas de poliéster

Ejemplo	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	B4	B5	B6
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
C	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
D	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
E	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
F1		4								
F2			4							
F3				4						
F4					4					
F5						4				
F6							4			
F7								4		
F8									4	
F9										4
G	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1
H	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1
Estructura de sistema	uf	uf	uf	uf	ig	ig	ig	uf	uf	uf
Clase de FMVSS	RB	SE	BR	SE	-	-	-	SE	SE	SE

5 Evaluación de los resultados para espumas blandas de poliéster

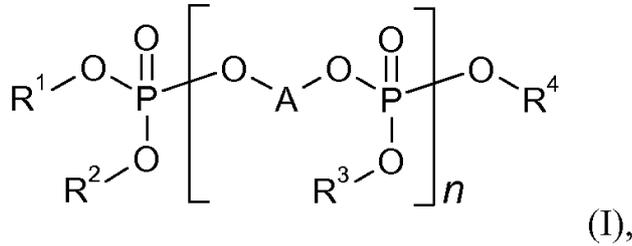
En ausencia de un agente de protección contra llamas (ejemplo comparativo V7), la espuma blanda de poliuretano se quema rápidamente (clase de incendios de FMVSS RB). Una espuma con fosfato de tris(dicloroisopropilo) (ejemplo comparativo V8) alcanza la mejor clase de incendio de FMVSS SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de incendio. Pero el fosfato de tris(dicloroisopropilo) conlleva las desventajas que se han descrito anteriormente de un agente de protección contra llamas que contiene halógeno. Con el uso del agente de protección contra llamas sin halógeno fosfato de difenilcresilo (ejemplo comparativo V9), ciertamente se evita este problema, pero el efecto de protección contra llamas es insuficiente con la clase de incendios de FMVSS BR. El ejemplo comparativo V10 alcanza también la mejor clasificación en el ensayo de incendio. El agente de protección contra llamas F4 ($\bar{n} = 3,01$), F5 ($\bar{n} = 2,11$) y F6 ($\bar{n} = 2,44$) (ejemplos comparativos V11 a V13) resultaron incompatibles con poliésteres. Estas incompatibilidades se mostraron en las espumas blandas de poliéster en una estructura de espuma irregular de poros gruesos. Tales espumas son inútiles para las típicas aplicaciones de espumas blandas. Por este motivo, para los ejemplos comparativos V11 a V13 tampoco se determinaron clases de FMVSS.

Los ejemplos comparativos B4 a B6 muestran que se pueden procesar las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención también con poliésteres sin problemas hasta dar espumas blandas de poliuretano y los mismos alcanzan, asimismo, la mejor clase de incendio SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de incendio.

Si se comparan los resultados de las espumas blandas de poliéter y poliéster, así se muestra que con las mezclas de oligómeros de acuerdo con la invención se pueden preparar espumas blandas tanto de poliéter como de poliéster que presentan, al mismo tiempo, una capacidad ignífuga muy buena y reducidos valores de *fogging*. Ninguno de los productos comparativos presenta esta combinación de propiedades.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de oligómeros **caracterizada por que** contiene al menos tres poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I)



5 en la que

R¹, R², R³ y R⁴ representan independientemente entre sí en cada caso un resto alquilo C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado o un resto alcoxi C₁ a C₄-etilo de cadena lineal o ramificado,

10 A representa un resto alquileno C₄ a C₂₀ de cadena lineal, ramificado y/o cíclico o

A representa un resto de fórmula -CH₂-CH=CH-CH₂-, un resto de fórmula -CH₂-C≡C-CH₂-, un resto de fórmula -CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-, un resto de fórmula -CHR⁵-CHR⁶-S(O)_b-CHR⁷-CHR⁸- o un resto de fórmula -(CHR⁵-CHR⁶-O)_c-R⁹-(O-CHR⁷-CHR⁸)_d-,

15 en la que

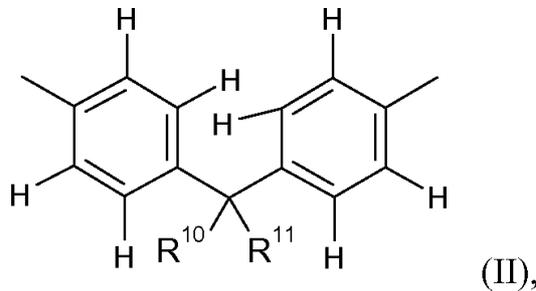
a representa un número entero de 1 a 5,

b representa un número entero de 0 a 2,

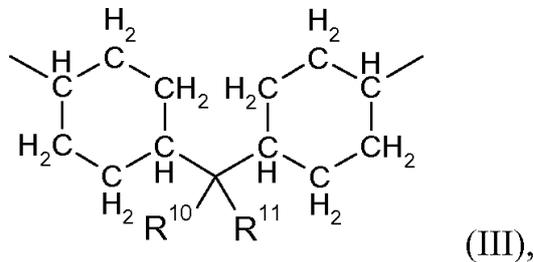
c y d representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 5,

20 R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan independientemente entre sí H o metilo,

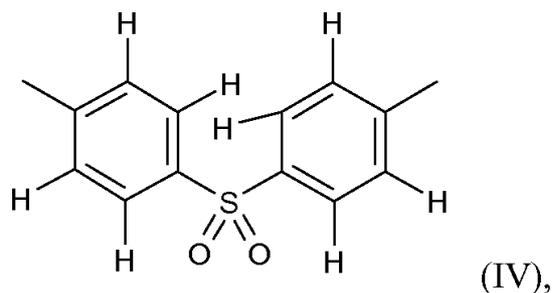
R⁹ representa un resto de fórmula -CH₂-CH=CH-CH₂-, un resto de fórmula -CH₂-C≡C-CH₂-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno o un resto de fórmula (II)



25 un resto de fórmula (III)



30 un resto de fórmula (IV)



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

5 R^{10} y R^{11} representan independientemente entre sí en cada caso H o alquilo C_1 a C_4 o R^{10} y R^{11} conjuntamente representan un anillo, dado el caso sustituido con alquilo, con 4 a 8 átomos de C,
10 R^{12} representa un resto alquileo C_2 a C_8 de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno,

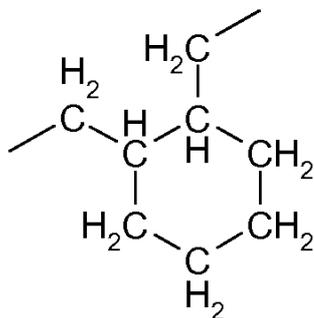
y

n representa un número entero de 0 a 100,

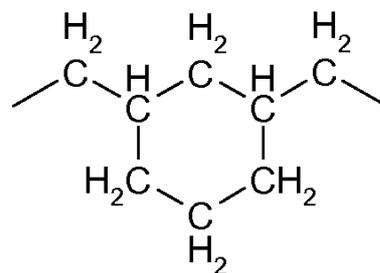
a condición de que los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) se diferencien al menos en la cantidad n de las unidades de repetición entre sí, y el valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n de los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) sea mayor de 1,10 y menor de 2,00.

15 2. Mezcla de oligómeros de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** en la fórmula (I) R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales y representan etilo, n -propilo, *iso*-propilo, n -butilo, *iso*-butilo o n -butoxietilo, A representa un resto alquilo C_4 a C_6 de cadena lineal o A representa un resto de fórmulas

20

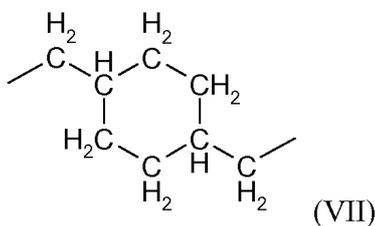


(V)



(VI)

o



(VII)

25

o

30 A representa un resto $-(CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a)-$, en donde a es un número entero de 1 a 2 y R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales y representan H o un resto $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d$, en donde c y d representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 2, R^5 , R^6 , R^7 y

R^8 son iguales y representan H, R^9 representa un resto de fórmula (II), en donde R^{10} y R^{11} son iguales y representan metilo,

35

y

n representa un número entero de 0 a 20.

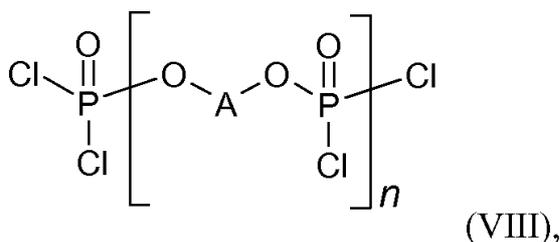
3. Mezcla de oligómeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada por que** el valor medio de la cantidad de las unidades de repetición n es mayor de 1,20 y menor de 1,90.

5 4. Mezcla de oligómeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** está libre de halógenos.

5. Mezcla de oligómeros de acuerdo con al menos de una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** presenta una viscosidad dinámica de 20 a 1000 mPas a 23 °C.

10 6. Procedimiento para la preparación de una mezcla de oligómeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en un primer paso se hace reaccionar un compuesto de dihidroxi de fórmula HO-A-OH, en la que A tiene los significados indicados en la reivindicación 1, con oxiclورو de fósforo POCl₃ empleándose por mol de oxiclورو de fósforo más de 1,0 mol y menos de 2,0 moles de compuesto de dihidroxi de fórmula HO-A-OH y se hace reaccionar la mezcla así obtenida de clorofosfatos oligoméricos de fórmula (VIII)

15



en la que n representa un número entero de 0 a 100,
en un segundo paso con al menos un compuesto monohidroxi de fórmula

20



en la que M representa R¹, R², R³ o R⁴ y
R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

25

7. Uso de una mezcla de oligómeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 como agente de protección contra llamas.

8. Preparaciones de agente de protección contra llamas que contienen al menos una mezcla de oligómeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, uno o varios agentes de protección contra llamas B) distintos de la mezcla de oligómeros y dado el caso uno o varios coadyuvantes C).

30

9. Preparación de agente de protección contra llamas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** el agente de protección contra llamas B) está seleccionado del grupo de fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bis(difenilfosfato) de bisfenol A, bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis(difenilfosfato) de neopentilglicol, fosfato de tris(clorisopropilo), fosfato de tris(dicloropropilo), fosfonato de dimetil-metano, fosfonato de dietiletano, fosfonato de dimetilpropano, derivados y sales de ácido dietilfosfínico, fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y sus derivados, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, melamina, cianurato de melamina, ésteres de alquilo de un ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromo preparados a partir de anhídrido de ácido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo, éteres de difenilo que contienen bromo, hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expansivo y minerales de arcilla.

45

10. Poliuretanos preparados de forma ignífuga, **caracterizados por que** contienen al menos una mezcla de oligómeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizados por que** se trata de espumas de poliuretano preferentemente a base de polioléteres o de poliolésteres.

50

12. Procedimiento para la preparación de poliuretanos dotados de capacidad ignífuga de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** se hace reaccionar al menos un poliisocianato orgánico con al menos un compuesto que dispone de al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos en presencia de al menos una mezcla de oligómeros de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, dado el caso en presencia de uno o varios compuestos seleccionados de la serie de los expansores, estabilizantes, catalizadores, activadores, coadyuvantes y aditivos.

55

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** para 100 partes en peso de compuesto, que dispone de al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos, se emplean de 3 a 25 partes en peso de mezcla de oligómeros.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 y 13, **caracterizado por que** como compuesto que dispone de al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos se usa un polioléter.
15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 y 13, **caracterizado por que** como compuesto que dispone de al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos se usa un poliéster.
- 10 16. Piezas moldeadas, barnices, adhesivos, recubrimientos, agentes de adherencia y fibras a base de poliuretanos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 y 11.
- 15 17. Uso de los poliuretanos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 y 11 como constituyente en acolchados de muebles, insertos textiles, colchones, asientos de automóviles, reposabrazos, elementos constructivos, revestimientos de asientos y salpicaderos, cubiertas de cables, juntas, recubrimientos, barnices, adhesivos, agentes de adherencia y fibras.