

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 615**

51 Int. Cl.:

C07F 9/40 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01)
C08K 5/5353 (2006.01)
C08K 5/5357 (2006.01)
C07F 9/6571 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2012 PCT/CN2012/082580**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14056138**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2012 E 12886314 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2903994**

54 Título: **Compuestos de organofósforo para espumas de poliuretano retardantes de llama**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2018

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**SHANKAR, RAVI;
YONKEY, MATT;
QI, YUDONG y
KAMBER, NAHRAIN E.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 615 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

Compuestos de organofósforo para espumas de poliuretano retardantes de llama

Campo de la invención

5 La descripción se refiere generalmente a materiales retardantes de llama y, más específicamente, a poliuretanos retardantes de llama y espumas de poliuretano ignífugas.

Antecedentes

10 Los materiales retardantes de llama que contienen halógenos (FRs), como tricloropropilfosfato (TCPP), pueden ocasionalmente estar desfasados o prohibidos en su uso debido a presiones reguladores y/o la demanda del mercado para materiales no halogenados. Como un FR, el TCPP es usado principalmente en espumas de poliuretano (PU). Como tal, hay una necesidad de encontrar un FR no halogenado adecuado para ser usado en espumas de PU, especialmente espumas de PU flexibles.

Las patentes de EE.UU. números 3.969. 437 y 3.746.572 describen derivados de ésteres de fósforo cíclicos de dietanolamina y su uso como materiales retardantes de llama para materias textiles.

15 El documento DE 24 32270 A1 describe el uso de compuestos resistentes a la llama que contienen fósforo y su uso en un procedimiento para preparar molduras de poliuretanos autoextinguibles.

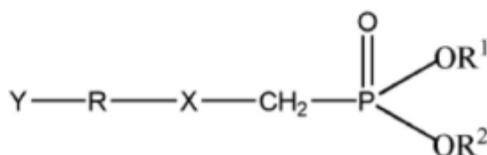
El documento DE 36 430708 describe polioles que contienen fósforo y su uso en composiciones ignífugas para revestimientos y molduras resistentes al fuego.

20 El documento JP 61-042528 describe la preparación de materiales de poliuretanos que contienen fósforo que tienen una excelente capacidad ignífuga y buena eficacia, usando un condensado de aminometil-fosfonato especificado como al menos parte de un compuesto polihidroxilado que se hace reaccionar con un poliisocianato.

Sumario

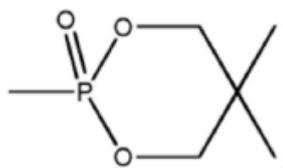
La presente descripción proporciona un compuesto de organofósforo de fórmula (I):

Fórmula I



25 en la que Y es un grupo -OH; R es -CH₂-CH₂-CH₂- o -CR⁵₂-R⁵₂- en que cada R⁵ es independientemente un grupo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; X es un átomo de oxígeno; y R¹ y R² están unidos para formar un anillo de fórmula II:

Fórmula II



30 La presente descripción incluye también un material retardante de llama que contiene fósforo que incluye una mezcla de un polioli y el compuesto de organofósforo de fórmula (I).

La presente descripción incluye también una espuma de poliuretano ignífuga que es un producto de reacción de un isocianato, el material retardante de llama que contiene fósforo descrito en la presente memoria descriptiva y un agente espumante.

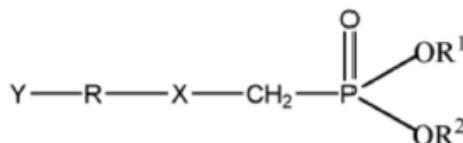
35 Descripción detallada

Las realizaciones de la presente descripción incluyen un compuesto de organofósforo que es útil en la formación de poliuretanos retardantes de llama. El compuesto de organofósforo de la presente descripción puede ser incorporado en formulaciones usadas para formar poliuretanos retardantes de llama, como espumas de poliuretano ignífugas. El

compuesto de organofósforo es reactivo con el compuesto de isocianato usado en la formación de los poliuretanos retardantes de llama y así está covalentemente unido por medio de los grupos uretanos, por ejemplo, en los poliuretanos retardantes de llama.

5 Los poliuretanos retardantes de llama de la presente descripción pueden ser producidos mediante el producto de reacción de un poliol o una mezcla de polioles, que tienen grupos hidroxilos o aminos primarios y/o secundarios; un isocianato, un poliisocianato o una mezcla de los mismos; y el compuesto de organofósforo de la presente descripción, en que el compuesto de organofósforo tiene un grupo reactivo de isocianato. La reacción usada para producir los poliuretanos retardantes de llama de la presente invención puede incluir también un agente espumante para permitir la formación de espumas de poliuretano ignífugas. Otros reactantes y aditivos pueden incluir, pero sin limitación, catalizadores, reticuladores, prolongadores de cadena, tensioactivos y/o estabilizadores, entre otros aditivos, como se describe en la presente memoria descriptiva.

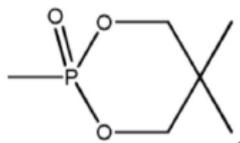
10 El compuesto de organofósforo usado en la formación de poliuretanos retardantes de llama se muestra en la fórmula (I)



15 Fórmula I

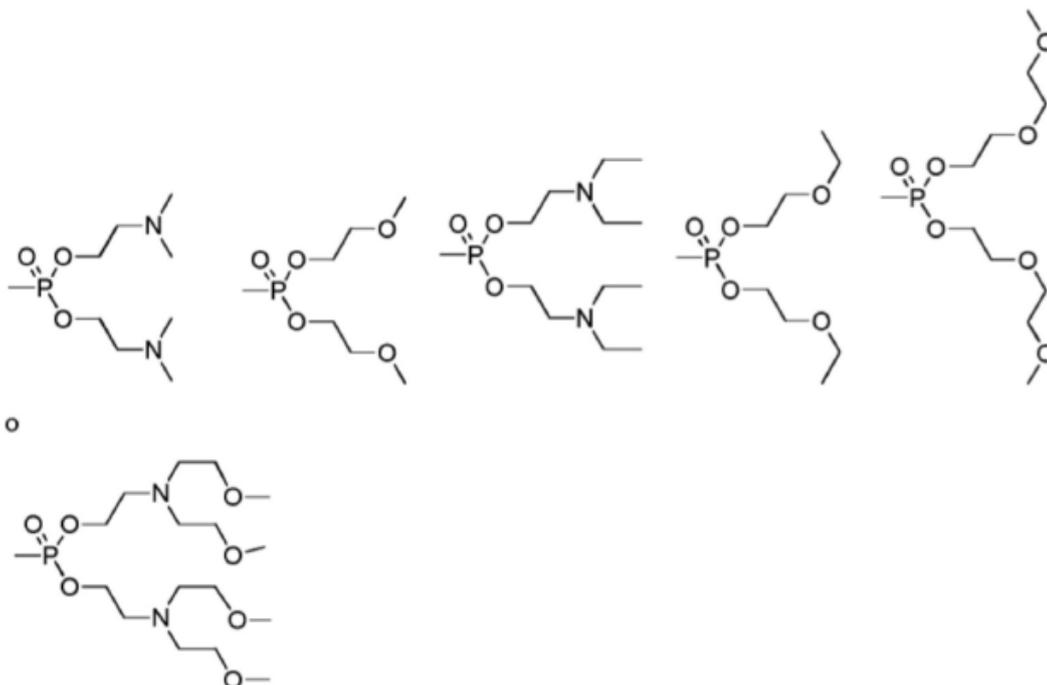
en la que Y es un grupo -OH; R es -CH₂-CH₂-CH₂- o -CR⁵₂-CR⁵₂-, en que cada R⁵ es independientemente un grupo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y X es un átomo de oxígeno; y en que R¹ y R² están unidos para formar un anillo de fórmula II

Fórmula II



20

Como se usa en la presente memoria descriptiva, "sustituido" (cuando es aplicable a R¹, R² y R⁴; no dentro del alcance de las reivindicaciones) significa que contiene un grupo éter o un grupo dialquilamino como, por ejemplo, las siguientes estructuras (una vez que el grupo está unido al grupo -P=O):



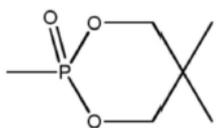
Como se usa en la presente memoria descriptiva, un "grupo hidrocarbilo divalente" significa un grupo formado separando dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres no están implicadas en un enlace doble (por ejemplo, 1,3-fenileno, -CH₂CH₂CH₂-propano-1,3-diilo, -CH₂-metileno).

5 Como se usa en la presente memoria descriptiva, un "grupo hidrocarbilo" significa grupos univalentes formados separando un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (por ejemplo, metilo, etilo o propilo).

Como se usa en la presente memoria descriptiva, un "grupo de heteroátomo" es un grupo que contiene al menos un heteroátomo que no es un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno.

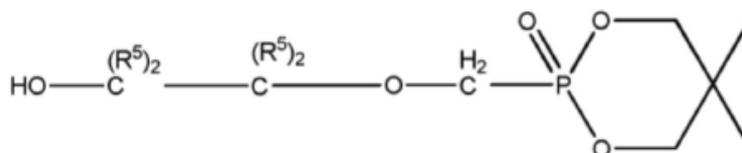
Para las diversas realizaciones, el compuesto de organofósforo de fórmula (I) tiene Y como un grupo hidroxilo, X como un átomo de oxígeno y R¹ y R² están unidos para formar un anillo de fórmula II:

10 Fórmula II



Por ejemplo, el compuesto de organofósforo de fórmula I puede tener Y como un grupo hidroxilo, X como un átomo de oxígeno, R¹ y R² pueden estar unidos para formar el anillo de fórmula (II) y R puede ser un grupo hidrocarbilo divalente -CR⁵₂-CR⁵₂- para proporcionar el compuesto de organofósforo de fórmula (III):

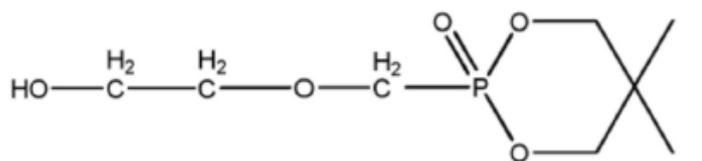
15 Fórmula III



en el que cada R⁵ es independientemente un grupo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono. Al menos, dos de los grupos R⁵ pueden, cuando cada uno es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, unirse opcionalmente para formar un anillo.

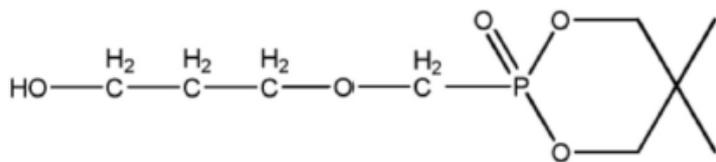
20 En una realización, el compuesto de organofósforo de fórmula I puede tener Y como un grupo hidroxilo, X como un átomo de oxígeno, R¹ y R² pueden estar unidos para formar el anillo de fórmula (II) y R puede ser un grupo carbilo divalente que tiene 2 átomos de carbono como es proporcionado en el compuesto de organofósforo de fórmula (III), en la que cada R⁵ es un grupo hidrógeno, para proporcionar el compuesto de organofósforo de fórmula (IV):

Fórmula IV

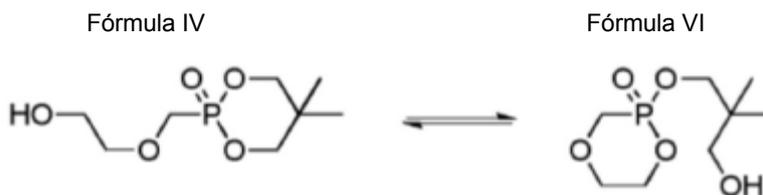


25 En otra realización, el compuesto de organofósforo de fórmula I puede tener Y como un grupo hidroxilo, X como un átomo de oxígeno, R¹ y R² pueden estar unidos para formar el anillo de fórmula (II), y en que R es un grupo carbilo divalente que tiene 3 átomos de carbono para proporcionar el compuesto de organofósforo de fórmula (V):

Fórmula V



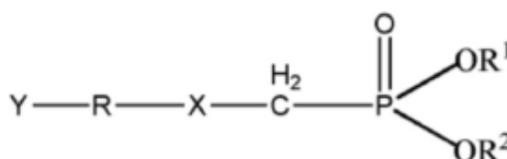
30 Se ha descubierto también que el compuesto de organofósforo de fórmula IV cuando está presente en un material retardante de llama que contiene fósforo, como se expone en la presente memoria descriptiva, puede existir en un estado de equilibrio dinámico con un isómero de la siguiente fórmula VI:



5 Como se observa en esta reacción de equilibrio, se forma un nuevo anillo de seis miembros en la fórmula VI con el grupo fosfonato de fórmula IV. El compuesto de organofósforo de fórmula VI es útil en la formación de poliuretanos retardantes de llama de la presente descripción, ya que el grupo hidroxilo está presente para una reacción con un grupo isocianato.

La presente descripción incluye también un material retardante de llama que contiene fósforo. El material retardante de llama que contiene fósforo es una mezcla de un poliol y el compuesto de organofósforo de fórmula (I):

Fórmula I



10 en la que Y es un grupo -OH; R es -CH₂-CH₂-CH₂- o -CR⁵₂-CR⁵₂-, en que cada R⁵ es independientemente un grupo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; X es un átomo de oxígeno y en que R¹ y R² están unidos para formar un anillo de fórmula II.

15 Las posibles estructuras para el compuesto de organofósforo para ser usado en el material retardante de llama que contiene fósforo de la presente descripción son las ilustradas y expuestas para las fórmulas III a VI, como se expone en la presente memoria descriptiva.

La presente descripción incluye también una espuma de poliuretano ignífuga, expuesta en la presente memoria descriptiva, que es un producto de reacción de un isocianato, el material retardante de llama que contiene fósforo, como se expone en la presente memoria descriptiva y un agente espumante.

20 El compuesto de organofósforo puede estar en estado líquido a las temperaturas usadas en el tratamiento y/o formación del material retardante de llama que contiene fósforo y/o la espuma de poliuretano ignífuga de la presente descripción. Las temperaturas de tratamiento son las temperaturas adecuadas para introducir y hacer reaccionar los componentes usados en la formación del material retardante de llama que contiene fósforo y/o el poliuretano retardante de llama (por ejemplo, una espuma de poliuretano ignífuga). Estas temperaturas pueden incluir de 20 °C a 80 °C.

25 Las realizaciones abarcan la mezcla del compuesto de organofósforo y el poliol, ambos como se expone en la presente memoria descriptiva, para formar una mezcla del material retardante de llama que contiene fósforo de la presente descripción. En general, los componentes del material retardante de llama que contiene fósforo pueden ser mezclados conjuntamente usando, por ejemplo, una instalación de mezcla descrita en la publicación "Polyurethane Handbook", de G. Oertel, Hanser Gardner Publications.

30 Los polioles incluyen los compuestos que tienen al menos un grupo que contiene un átomo de hidrógeno activo capaz de experimentar una reacción con isocianato. Los polioles adecuados son conocidos en la técnica e incluyen los descritos en la presente memoria descriptiva y otros polioles disponibles en el comercio, como son conocidos. Pueden ser usadas también mezclas de dos o más polioles y/o dos o más polioles polímeros para producir el material retardante de llama que contiene fósforo según las realizaciones de la presente descripción.

35 El compuesto de organofósforo puede estar presente en la mezcla del material retardante de llama que contiene fósforo a concentraciones de 0,1% p a 35%, basadas en el peso total del material retardante de llama que contiene fósforo. Todos los valores individuales e intervalos de 0,1% p a 35% p están incluidos en la presente memoria descriptiva y se exponen en la misma; por ejemplo, el compuesto de organofósforo puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,14, 15, 16, 17, 18, 19, 20,21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30% p de la combinación total de polioles hasta un límite superior de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,12, 13,14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 o 35% p del material retardante de llama que contiene fósforo total.

40 Para la presente descripción, los polioles, o mezclas de dos o más polioles, que tienen grupos hidroxilo o amino primario y/o secundario, son adecuados para producir el material retardante de llama que contiene fósforo y las espumas de poliuretano ignífugas de la presente descripción. Los polioles tienen generalmente al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos respecto a los isocianatos y pueden tener una funcionalidad nominal que

varía en el intervalo de 2 a 10, un peso molecular medio numérico de 100 a 10.000 (por ejemplo, como de 200 a 7.000) y un número hidroxilo medio que varía en el intervalo de 20 a 800 mg de KOH/g.

Los polioles útiles incluyen poliéter-polioles, poliéster-polioles, resinas de acetales terminadas en polihidroxilo, poliéter-ésteres, policarbonatos, poliesteramidas, polioles basados en polialquileno-carbonato y aminas y poliaminas terminadas en hidroxilo. Ejemplos de estos y otros materiales reactivos con isocianatos adecuados se describen más en detalle, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 4.394.491.

Las realizaciones abarcan poliéter-polioles preparados añadiendo un óxido de alquileo, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos a un iniciador que tiene de 2 a 8 átomos de hidrógeno activos. La catálisis para esta polimerización puede ser aniónica o catiónica con catalizadores como KOH, CsOH, trifluoruro de boro o un catalizador de complejo de cianuro metálico doble (DMC) como hexacianocobaltato de zinc.

Los iniciadores para la producción de los polioles pueden tener de 2 a 8 grupos funcionales que reaccionarán con óxidos de alquileo. Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y tereftálico y alcoholes polihidroxilados, en particular de dihidroxilados a pentahidroxilados o dialquilenglicoles, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa o sus combinaciones. Otros iniciadores incluyen compuestos lineales y cíclicos que contienen una amina terciaria como etanoldiamina, trietanoldiamina y diversos isómeros de tolueno-diamina.

Las realizaciones pueden abarcar polioles iniciados con aminas que son iniciados con una alquilamina como se proporciona mediante la fórmula siguiente o que contienen una alquilamina como parte de la cadena del poliol.



en la que n y p son independientemente números enteros de 2 a 6, A en cada aparición es independientemente un átomo de oxígeno o nitrógeno, m es igual a 1 cuando A es oxígeno y es 2 cuando A es nitrógeno.

En una realización, el poliol puede incluir al menos un polioxalquileo-poliol que tiene un peso equivalente de 900 a 2.500. Estos polioles pueden tener una funcionalidad nominal combinada de 2 a 10. El polioxalquileo puede incluir polioxietileno, polioxipropileno o una combinación de ambos. En algunas realizaciones, los polioles pueden ser iniciados con glicerol, sacarosa, sorbitol, novolaca o una combinación de al menos dos de ellos. En algunas realizaciones, los polioles pueden estar rematados con polioxietileno y tener un porcentaje de polioxietileno de 5 a 70 por ciento (%). Ejemplos incluyen VORANOL 3010, VORANOL CP1421, SPECFLEX NC630, SPECFLEX NC 632, VORALUX HF 505, VORALUX HF505HA, VORANOL 280, VORANOL CP260, VORANOL CP450, VORANOL CP 6001, VORANOL IP585, VORANOL RA800, VORANOL RA640, VORANOL RH360, VORANOL RN411, VORANOL RN482 y VORANOL RN490, todos ellos disponibles en la empresa The Dow Chemical Company. Las realizaciones incluyen también el uso de una mezcla de diferentes realizaciones de estos polioles.

Las realizaciones abarcan polioxipropileno-polioles iniciados con sorbitol con un peso equivalente de 100 a 200 como VORANOL RN482, disponible en la empresa The Dow Chemical Company.

Las realizaciones abarcan polioxietileno-polioxipropileno-polioles iniciados con una combinación de glicerol y sacarosa que tiene un peso equivalente de 1.000 a 2.500 y un porcentaje de polioxietileno de 15% a 40% como VORANOL 280 disponible en la empresa The Dow Chemical Company.

Los poliéster-polioles representativos incluyen los obtenidos a partir de poli(ácidos carboxílicos) y poli(alcoholes hidroxilados). Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido α -hidromucónico, ácido β -hidromucónico, ácido α -butil- α -etil-glutárico, ácido α,β -dietilsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico, y ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico. Puede ser usado un alcohol polihidroxilado (incluidos tanto alifáticos como aromáticos). Ejemplos incluyen etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano, hexano-1,2,6-triol, α -metilglucósido, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa o sus combinaciones. También incluidos compuestos derivados de fenoles como 2,2-(4,4'-hidroxifenil)propano, comúnmente conocido como bisfenol A, bis(4,4'-hidroxifenil)sulfuro y bis-(4,4'-hidroxifenil)sulfona.

Los polioles pueden ser, por ejemplo, homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros al azar de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de 1 a 30% en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) rematados con óxido de etileno y copolímeros al azar rematados con óxido de propileno y óxido de etileno. Para aplicaciones de espumas en bloques, estos poliéteres pueden contener 2-5, 2-4 o de 2-3 grupos hidroxilo principalmente secundarios por molécula y tener un peso equivalente por grupo hidroxilo de 400 a 3.000, especialmente de 800 a 1.750. Para aplicaciones de espumas en bloques y moldeadas altamente flexibles estos poliéteres pueden contener 2-6 o 2-4 grupos hidroxilo principalmente primarios por molécula y tener un peso equivalente por grupo hidroxilo de 1.000 a 3.000, especialmente de 1.200 a 2.000. Cuando se usan

combinaciones de polioles, la funcionalidad media nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) puede estar en los intervalos especificados en la presente memoria descriptiva. Para espumas viscoelásticas, pueden ser usados también polioles de cadenas más cortas con números de hidroxilo por encima de 150. Para la producción de espumas semirrígidas, pueden ser usados polioles trifuncionales con un número de hidroxilo de 30 a 80.

- 5 Los poliéter-polioles pueden contener una baja insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0,02 meq/g o menos de 0,01 meq/g), como los preparados usando catalizadores DMC. Los poliéter-polioles contienen normalmente de forma aproximada dos grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de 400 a 1.500.

Los polioles pueden ser polioles polímeros. En un poliol polímero, las partículas de polímero están dispersadas en el poliol basado en petróleo convencional. Estas partículas son ampliamente conocidas en la técnica e incluyen partículas de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo (ACN), poliestireno (PS), metacrilonitrilo (MAN), poliurea (PHD) o metacrilato de metilo (MMA).

Además de los polioles anteriormente descritos, la combinación de polioles puede incluir también otros ingredientes como catalizadores, tensioactivos de silicona, conservantes, y/o antioxidantes.

15 El material retardante de llama que contiene fósforo puede ser usado en la preparación de productos de poliuretano como espumas de poliuretano, elastómeros, espumas microcelulares, adhesivos, revestimientos, etc. Por ejemplo, el material retardante de llama que contiene fósforo puede ser usado en una formulación para la producción de un poliuretano resistente al fuego y/o una espuma de poliuretano resistente al fuego. En general, la espuma de poliuretano resistente al fuego puede ser preparada como un producto de reacción de un isocianato, el material retardante de llama que contiene fósforo, como se expone en la presente memoria descriptiva, y un agente espumante. Es posible usar también, opcionalmente, un catalizador(es) y/o otros ingredientes opcionales en la medida deseada bajo condiciones tales que el isocianato y el material retardante de llama que contiene fósforo reaccionen para formar un poliuretano y/o polímero de poliurea mientras que el agente espumante genera un gas que expande la mezcla de reacción.

25 Las técnicas de procedimiento para producir productos de poliuretano son conocidas en la técnica. En general, los componentes de la mezcla de reacción que forma poliuretano se pueden mezclar conjuntamente de una manera conveniente, por ejemplo, usando cualquiera de las instalaciones de mezcladura descritas en la técnica anterior para estos fines como se describe en la publicación "Polyurethane Handbook" de G. Oertel, Hanser Gardner Publications. Por ejemplo, la presente descripción proporciona un procedimiento para la producción de las espumas de poliuretano ignífugas mediante la reacción del isocianato(s) y/o poliisocianato(s), el material retardante de llama que contiene fósforo, como se expone en la presente memoria descriptiva y un agente espumante. El compuesto de organofósforo del material retardante de llama que contiene fósforo de la presente invención tiene solamente un grupo reactivo isocianato.

35 Las cantidades relativas de los reactantes en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga están basadas en 100 partes en peso del poliol usado en la reacción. Por tanto, para las diversas realizaciones, la cantidad de isocianato y/o poliisocianato usado en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga puede ser de 50 a 600 partes por 100 partes en peso del poliol. En una realización adicional, la cantidad de isocianato y/o poliisocianato usado en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga puede ser de 80 a 400 partes por 100 partes en peso del poliol. La cantidad del compuesto de organofósforo en el material retardante de llama que contiene fósforo puede ser desde más de 0 partes hasta 50 partes por 100 partes en peso del poliol. Como se usa en la presente memoria descriptiva, más de 0 partes significa que una cantidad (por ejemplo, una cantidad del compuesto de organofósforo) está presente en la mezcla de reacción usada para formar la espuma de poliuretano ignífuga. En una realización adicional, la cantidad del compuesto de organofósforo en la materia ignífuga que contiene fósforo puede ser de 0,1 partes a 40 partes por 100 partes en peso del poliol o de 1 parte a 30 partes por 100 partes en peso del poliol. La cantidad del agente espumante usado en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga puede ser de 1 a 50 partes por 100 partes en peso del poliol.

Otros componentes opcionales usados en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga de la presente descripción pueden incluir 0,1 a 10 partes de un catalizador, por 100 partes en peso del poliol, como se expone en la presente memoria descriptiva. Otro componente opcional usado en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga de la presente descripción puede incluir hasta 20 partes de un agente reticulante, como se expone en la presente memoria descriptiva, por 100 partes en peso del poliol usado en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga de la presente descripción. Es posible también usar opcionalmente hasta 100 partes de un tensioactivo, como se expone en la presente memoria descriptiva, por 100 partes en peso del poliol usado en la formación de la espuma de poliuretano ignífuga de la presente descripción.

55 Como se usa en la presente memoria descriptiva, las espumas de poliuretano ignífugas de la presente descripción pueden incluir espumas flexibles, que tienen un bajo grado de reticulación y una baja resistencia a la deformación bajo presión, y espumas rígidas, que tienen un grado mayor de reticulación y una mayor resistencia a la deformación bajo presión. La producción de una espuma de poliuretano flexible o una espuma de poliuretano rígida puede estar influenciada por la estructura y peso molar del poliol y la reactividad y número (funcionalidad) de los grupos hidroxilo presentes en el poliol. Las espumas de poliuretano por lo tanto pueden ser producidas en la forma de espumas

rígidas o flexibles mediante la selección de los materiales de partida, como es conocido.

Las espumas se pueden formar según un cierto número de procedimientos diferentes. Estos procedimientos incluyen, pero sin limitación, un procedimiento de curado en frío, un procedimiento de espumación en bloques o a través de un procedimiento de doble cinta transportadora, como es conocido. El procedimiento permite la producción de espumas de poliuretano ignífugas en la forma de espumas rígidas o flexibles en un modo de producción continua o discontinua o en la forma de productos conformados espumados.

La espuma se puede formar mediante el denominado método de prepolímero, en el que un exceso estequiométrico del isocianato se hace reaccionar en primer lugar con el (o los) polioliol(es) de peso equivalente elevado en el material retardante de llama que contiene fósforo para formar un prepolímero, que en una segunda etapa se hace reaccionar con un prolongador de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Los métodos de formación de espumas también son adecuados. Los métodos denominados de aportación única pueden ser también usados. En estos métodos de aportación única, el isocianato y la totalidad de los materiales reactivos con isocianatos se ponen conjuntamente de forma simultánea y se provoca que reaccionen. Tres métodos ampliamente usados de aportación única que son adecuados para ser usados en esta descripción incluyen los procedimientos de espumas en bloques, procedimientos de espumas en bloques de elevada flexibilidad y métodos de espumas moldeadas.

La espuma en bloques se prepara conveniente mezclando los ingredientes de la espuma y suministrándolos a una zona de depresión u otra en la que la mezcla de reacción reacciona, se eleva libremente contra la atmósfera (a veces bajo un cubrimiento de película u otro flexible) y es curada. En la producción de espumas en bloques a escala comercial común, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de los mismos) se bombean independientemente a un cabezal de mezcla en el que se mezclan y se suministran a un sistema transportador que está recubierto con papel o plástico. La formación de espuma y el curado se produce en el sistema transportador para formar un buñuelo de espuma.

En la producción de espumas de poliuretano rígidas, el agente espumante incluye agua y mezclas de agua con un hidrocarburo. La cantidad de agua puede estar en el intervalo de 2 a 15 partes en peso o de 2 a 10 partes en peso basadas en 100 partes en peso del polioliol. La cantidad de hidrocarburo que se va a combinar con el agua se selecciona adecuadamente dependiendo de la densidad deseada de la espuma y puede ser de menos de aproximadamente 40 partes en peso, o menos de aproximadamente 30 partes en peso basadas en 100 partes en peso del polioliol. Cuando está presente agua como un agente espumante adicional, puede estar presente en una cantidad entre aproximadamente 0,5 y 10 partes por peso total de la composición de polioliol total.

La espuma moldeada se puede preparar según la descripción transfiriendo los reactantes (isocianato, material retardante de llama que contiene fósforo, agente espumante y tensioactivo opcional) a un molde cerrado en el que tiene lugar la reacción de espumación para producir una espuma conformada. Se puede usar un denominado procedimiento de "moldeo en frío", en el que el molde no es precalentado significativamente por encima de las temperaturas ambientes, o un procedimiento de "moldeo en caliente", en el que el molde es calentado para conducir el curado. Los procedimientos de molde en frío son adecuados para producir una espuma moldeada de elevada flexibilidad.

Como se expone en la presente memoria descriptiva, el poliuretano retardante de llama o espuma de poliuretano resistente al fuego se puede formar con un isocianato, un poliisocianato o una mezcla de los mismos. Ejemplos de isocianatos y/o poliisocianatos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos.

Los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos pueden tener la fórmula general $Q(NCO)_n$, en la que n puede ser de 2 a 4 o de 2 a 3 y Q puede ser un radical de hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 18 o de 6 a 10 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 4 a 15 de 5 a 10 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15, o de 6 a 13 átomos de carbono o un radical de hidrocarburo arilalifático que tiene de 8 a 15, o de 8 a 13 átomos de carbono.

Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- de diisocianato de difenilmetano (MDI), sus combinaciones y combinaciones de MDI polímeras y monómeras, tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos (TDI), m- y p-fenilendiisocianato, clorofenileno-2,4-diisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilfenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y difeniléterdiisocianato y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter. Un ejemplo de un tolueno-diisocianato incluye, pero sin limitación, VORONATE T-80 de la empresa The Dow Chemical Company.

Pueden ser usadas mezclas de isocianatos, como las mezclas disponibles en el comercio de isómeros 2,4- y 2,6- de tolueno-diisocianatos. Puede ser usado también un poliisocianato en bruto en la práctica de esta descripción, como tolueno-diisocianato en bruto obtenido mediante la fosgenación de una mezcla de tolueno-diamina o el difenilmetano-diisocianato en bruto obtenido mediante la fosgenación de metileno-difenil amina en bruto. Pueden ser usadas también combinaciones de TDI/MDI.

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen etileno-diisocianato, 1,6-hexametileno-diisocianato, diisocianato de isoforona, ciclohexano-1,4-diisocianato, 4,4'-diclohexilmetano-diisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados y sus mezclas.

Para la producción de espumas flexibles, los poliisocianatos pueden ser a menudo los tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos o MDI o combinaciones de TDI/MDI o prepolímeros preparados a partir de los mismos.

Ejemplos de agentes espumantes incluyen las sustancias conocidas para la producción de espumas de poliuretano. Ejemplos incluyen agua, gases (por ejemplo, dióxido de carbono), compuestos orgánicos volátiles (por ejemplo, n-pentano, isopentano o ciclopentano) y alcanos que contienen halógenos (por ejemplo, triclorometano, cloruro de metileno o clorofluoroalcanos). Se puede usar también una mezcla de una pluralidad de agentes espumantes.

La cantidad de agente espumante usado en la formación de las espumas de poliuretano ignífugas puede depender también del agente espumante usado. Por ejemplo, cuando se usa agua como el agente espumante, las cantidades útiles de agua pueden incluir cantidades en moles de más de 0 hasta 1 mol de agua por mol de grupos isocianatos disponibles para la reacción con el agua (la cantidad de moles de los grupos isocianatos disponibles para la reacción con el agua es la diferencia entre la cantidad de moles de todos los grupos isocianatos usados y la cantidad en moles, con la excepción del agua, de los átomos de hidrógeno reactivos respecto a los grupos isocianatos).

La mezcla de reacción usada para formar la espuma de poliuretano ignífuga de la presente descripción puede incluir también ingredientes adicionales como catalizadores, reticuladores, emulsionantes, tensioactivos de silicona, conservantes, otros materiales retardantes de llama, colorantes, antioxidantes, agentes de refuerzo, materiales de carga incluida una espuma de poliuretano reciclada en forma de polvo, como se expone en la presente memoria descriptiva.

Ejemplos de otros materiales retardantes de llama que pueden estar opcionalmente presentes en las espumas de poliuretano ignífugas de la presente descripción, además del compuesto de organofósforo, incluyen compuestos como fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, cresil-fosfato de difenilo, fosfato de tricresilo, aril-fosfatos isopropilados o butilados, bifosfonatos aromáticos, bis(difenil-fosfato) de neopentil-glicol, ésteres fosfóricos que contienen cloro, por ejemplo, fosfato de tris(cloroisopropilo) o fosfato de tris(dicloro propilo), metanofosfato de dimetilo, etanofosfato de dietilo, propano fosfato de dimetilo, fosfatos o fosfonatos oligómeros, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfirano; compuestos de fósforo de tipo sal, como fosfato de amonio, poli(fosfato de amonio), fosfato de melanina, poli(fosfato de melanina), sales metálicas de ácidos dialquilfosfínicos, sales metálicas de ácidos alcano-fosfínicos; compuestos de nitrógeno como melanina, cianurato de melanina, compuestos de cloro y compuestos de bromo, de los que son ejemplos ésteres alquílicos de ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromos preparados a partir de anhídrido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo y/o cloro, difenil-éteres que contienen bromo y/o materiales retardantes de llama inorgánicos, como hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, borato de cinc, grafito expansible y/o minerales de arcilla.

Ejemplos de catalizadores que pueden ser usados en la formación de espumas de poliuretano ignífugas de la presente descripción incluyen, pero sin limitación, compuestos de aminas reactivas con grupos reactivos de isocianato y compuestos organometálicos. Ejemplos de compuestos de aminas terciarias incluyen trietilenodiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilenotriamina, tetrametiletilenodiamina, bis(dimetilaminoetil)-éter, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil-isopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilamino-propilamina y dimetilbencilamina. Ejemplos de catalizadores organometálicos incluyen catalizadores de organomercurio, organoplomo, organoférricos y organoestaño, siendo preferidos entre estos los catalizadores de organoestaño. Los catalizadores de estaño adecuados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos como dilaurato de dibutilestaño. Puede ser también opcionalmente empleado en la presente invención un catalizador para la trimerización de isocianatos, que dé lugar a un isocianurato, como un alcóxido de metal alcalino.

Pueden ser proporcionados también uno o más reticuladores en los materiales retardantes de llama que forman las espumas de poliuretano ignífugas de la presente descripción, además de los polioles descritos en la presente memoria descriptiva. Esto es el caso particularmente cuando se prepara una espuma en bloques o moldeada de elevada flexibilidad. Los reticuladores pueden tener tres o más grupos reactivos con isocianatos por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos de 400. Los reticuladores pueden incluir de 3-8 o 3-4 grupos hidroxilo, amino primario o amino secundario por molécula y tener un peso equivalente de 30 a 200, especialmente de 50 a 125. Ejemplos de reticuladores adecuados incluyen dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, mono-, di- o tri-(isopropanol)amina, glicerina, trimetilol-propano, pentaeritrol y sorbitol.

Es posible usar también uno o más prolongadores de cadenas en la formación de las espumas de poliuretano ignífugas de la presente invención. El prolongador de cadena puede tener 2 grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato hasta 400, especialmente de 31 a 125. Los grupos reactivos con isocianato pueden incluir grupos hidroxilo, amino alifático o aromático primario o amino alifático o aromático secundario. Ejemplos de prolongadores de cadena incluyen aminas de etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripilenglicol, etileno-diamina, fenileno-diamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno. Si se usan, los prolongadores de cadena están presentes normalmente en una cantidad de 1 a 50 o de 3 a 25 partes en peso por 100 partes en peso de polioli.

Cuando se usan como se describe en la presente memoria descriptiva, los productos preparados usando las

realizaciones del material retardante de llama que contiene fósforo pueden exhibir mejores propiedades ignífugas que los productos preparados usando materiales retardantes de llama comparativos como tricloropropilfosfato, mientras que al mismo tiempo mantienen buenos valores para diversas propiedades físicas como la resistencia a la tracción, alargamiento por tracción y resistencia al desgaste. Por ejemplo, los productos descritos en la presente memoria descriptiva suministran un mejor rendimiento FR a una concentración inferior en comparación con productos preparados usando el tricloropropilfosfato que contiene halógenos.

Por ejemplo, los productos realizados pueden superar ensayos a la llama desarrollados por el Estado de California, Department of Consumer Affairs, Bureau of Home Furnishings and Thermal Insulation, Technical Bulletin 117 (Requirements, Test Procedure and Apparatus for Testing the Flame Retardance of Resilient Filling Materials Used in Upholstered Furniture) de marzo de 2000, sección A, parte 1 (Cal 117).

Ejemplos del uso de productos disponibles según la invención son como sigue: acolchados para muebles, inserciones textiles, colchones, asientos (por ejemplo, asientos de aviones y/o asientos de automóviles), reposabrazos y módulos y también coberturas y recubrimientos de asientos sobre instalaciones técnicas.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las realizaciones de la descripción, pero no está previsto que limiten su alcance. Todas las partes y porcentajes están peso salvo que se indique otra cosa.

Materiales usados:

VORANOL 3010 (un polioliol) - Un polioxiopropileno-polioliol rematado con polioxietileno/polioxiopropileno de peso equivalente aproximadamente 994 iniciado con glicerol, que tiene una funcionalidad nominal de 3, un porcentaje de polioxietileno de aproximadamente 8% y un índice OH de 56 mg de KOH/g. Disponible en la empresa The Dow Chemical Company.

VORANOL CP 1421 (un polioliol) - Un polioxiopropileno-polioliol rematado con polioxietileno/polioxiopropileno de peso equivalente de aproximadamente 1.675 iniciado con glicerol, que tiene una funcionalidad nominal de 3, un porcentaje de polioxietileno de aproximadamente 78% y un índice de hidroxilo de aproximadamente 32 mg de KOH/g. Disponible en la empresa The Dow Chemical Company.

VORALUX HF505HA (un polioliol) - Un polioxiopropileno-polioliol rematado con polioxietileno de peso equivalente de aproximadamente 1.902 iniciado con sorbitol, que tiene una funcionalidad de 6, un porcentaje de polioxietileno de aproximadamente 16% y un índice de hidroxilo de aproximadamente 29,5 mg de KOH/g. Disponible en la empresa The Dow Chemical Company.

VORANATE T-80, diisocianato de tolueno (un isocianato) de la empresa The Dow Chemical Company.

Tricloropropilfosfato (TCPP), material retardante de llama de la empresa Zhangjiagang Changyu Chemical Co., Ltd.

Agua desionizada (H₂O) de la empresa The Dow Chemical Company.

N,N-dietanolamina (DEOA), (para una acción espumante), índice OH 1.602, de la empresa Changzhou Jushun Chemical Company

TEGOSTAB B-8681 (un tensioactivo de silicona) disponible en el comercio en la empresa Evonik Industries.

DABCO 33-LV, NIAX A1 (3:1), (un catalizador de amina), una solución a 33% de trietilenodiamina en propilenglicol disponible en la empresa Air Products & Chemicals Inc.

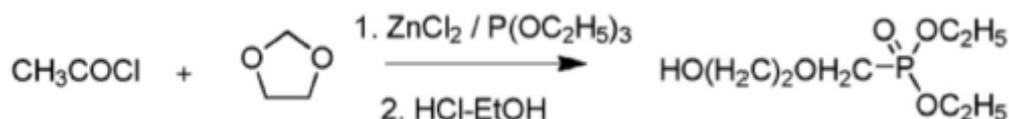
DABCO T-9 (un catalizador de octoatoestannoso) disponible en la empresa Air Products & Chemicals Inc.

Niax L620, un tensioactivo de silicio para una espuma en bloques flexible de poliéter, de la empresa Momentive.

Cloruro de acetilo, Sigma-Aldrich, 98%. Dietil-éter, Fisher Scientific, anhidro. 1,3-dioxolano, Sigma-Aldrich, 99,8%, 1,3-dioxano, TCI America, >98%. Neopentilglicol, Sigma-Aldrich, 99%. 4-(dimetilamino)piridina, Sigma-Aldrich, ≥99%. Trietilamina, Sigma-Aldrich, ≥99%. Cloruro de zinc, Sigma-Aldrich, 1,0 M en dietil-éter. Trietil-fosfito, Sigma-Aldrich, 98%. Etanol, Pharmco-AAPER, anhidro a prueba 200. HCl concentrado, EMD Chemical, 36,5-38%. Cloruro de metileno, Fisher Scientific, grado óptimo. O-xileno, Sigma-Aldrich, ≥98%. Acetonitrilo, Fisher Scientific, calidad HPLC.

Ejemplo de compuesto de organofósforo (OPC EX) 1 (no es según la invención)

La reacción para producir OPC EX 1:

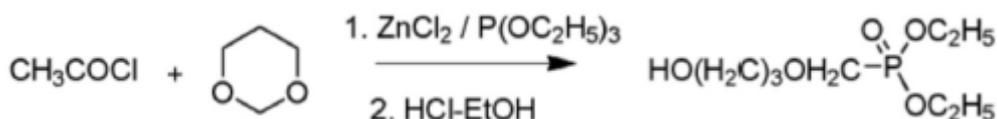


Se prepara OPC EX 1 como sigue. Se añade cloruro de acetilo (44 gramos (g), 0,56 moles (mol)) en 50 mililitros (ml) de éter durante 30 minutos (min) a una solución enfriada con hielo de 1,3-dioxolano (40 g, 0,54 mol) y cloruro de zinc/éter (2,1 ml, 1,0 milimol (mmol)) en 150 ml de éter con agitación. El mantenimiento de la temperatura de la reacción es entre 15-22 °C con un baño de agua con hielo. Se deja que la mezcla de reacción se agite durante 1 hora (h) y se concentra bajo presión reducida con la temperatura del baño por debajo de 30 °C. Se trata el residuo con fosfito de trietilo (117 g, 0,70 mol) y se calienta suavemente a 85 °C. Después de que pasa la exotermia de la reacción, se calienta la mezcla de reacción a 120 °C durante 30 min. Se enfría la mezcla de reacción a 45 °C. Se aplica un vacío y se calienta suavemente la mezcla a 80 °C para separar el fosfito de trietilo en exceso y productos secundarios. Se somete el residuo, 134 g, a destilación Kugelrohr. Se destila el material deseado, acetato de 2-((dietoxifosforil)metoxi)etilo, a 170 °C y 160 a 240 Pa. El rendimiento global del producto es de 103,75 g (75,6%).

Se disuelve acetato de 2-((dietoxifosforil)metoxi)etilo (54,3 g, 213 mmol) en etanol que contiene HCl concentrado y se lleva a reflujo la mezcla durante 4 h. Se verifica el progreso de la reacción mediante ³¹P RMN. Después de 4 h de reflujo, el ³¹P RMN muestra limpiamente 2 picos en la relación de 83:17 a 21,93 y 20,83 ppm, correspondiendo la cantidad inferior al material de partida. La continuación del calentamiento durante 3 h conduce a una relación de 87:12. Se añade HCl concentrado (0,1 mol) y se calienta durante 3 h. Se concentra la mezcla de reacción y seguidamente se diluye con cloruro de metileno. Se lava con solución de cloruro de sodio, se seca sobre MgSO₄ anhidro, se filtra y se concentra para producir un aceite transparente, 42,3 g (93%). El producto es caracterizado por ¹H, ³¹P RMN y GC-MS.

OPC EX 2 (no es según la invención)

La reacción para producir OPC EX 2 es:

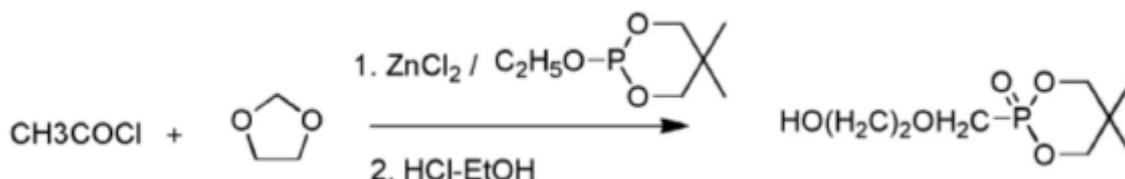


Se prepara OPC EX 2 como sigue. Se añade cloruro de acetilo (36,28 g, 0,46 mol) en 20 ml de dietil-éter durante 20 min a una solución enfriada con hielo de 1,3-dioxolano (34,11 g, 0,39 mol) y cloruro de zinc/éter (2,9 ml, 1,5 mmol) en 200 ml de éter con agitación. Se mantiene la temperatura de la reacción entre 15-22 °C con un baño de agua con hielo durante la adición. Se deja que la mezcla resultante se caliente lentamente a temperatura ambiente durante 2 h y se concentra bajo presión reducida con la temperatura del baño por debajo de 35 °C. Se diluye el residuo con o-xileno (40 ml) y se añade a fosfito de trietilo caliente (140 °C) (78,9 g, 0,47 mol) durante un periodo de 45 minutos. Se mantiene la temperatura de 140 °C durante 2 h adicionales. Se enfría la mezcla de reacción a 45 °C. Se aplica un vacío y se calienta lentamente la mezcla a 80 °C para separar el fosfito de trietilo en exceso y productos secundarios. Se somete el residuo a destilación Kugelrohr. Se destila el material residual, acetato de 3-((dietoxifosforil)metoxi)propilo, a 170 °C y 67 Pa.

Se disuelve acetato de 3-((dietoxifosforil)metoxi)propilo (171,22 g, 0,638 mol) en 500 ml etanol que contiene HCl concentrado (2,0 ml) y se lleva a reflujo la mezcla durante 14 h. Se verifica el progreso de la reacción mediante ³¹P RMN. Se concentra la mezcla de reacción y seguidamente se diluye con cloroformo. Se lava con solución de cloruro de sodio, se seca sobre MgSO₄ anhidro, se filtra y se concentra para producir un aceite transparente. Se calienta el residuo a 160 °C bajo vacío (160 Pa) para separar impurezas volátiles. El producto se obtiene como un aceite incoloro claro. El producto es caracterizado mediante ¹H, ³¹P RMN y GC-MS.

OPC EX3

La reacción para producir OPC EX3 es:



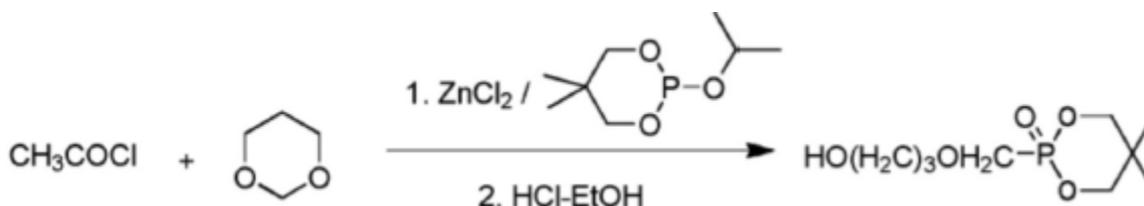
Se prepara OPC EX 3 como sigue. Se añade cloruro de acetilo (15,0 g, 0,20 mol) en 30 ml de éter durante 30 min a una solución enfriada con hielo de 1,3-dioxolano (40 g, 0,54 mol) y cloruro de zinc/éter (2 ml, 1,0 mmol) en 50 ml de éter con agitación. Se mantiene la temperatura de la reacción entre 20-27 °C con un baño de agua con hielo. Se deja

que la mezcla resultante agite durante 2 h y se concentra bajo presión reducida con la temperatura del baño por debajo de 30 °C. Se trata el residuo con 2-etoxi-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfinano (39,68 g, 0,22 mol) y se calienta suavemente a 85 °C. Después de que pasa la exotermia de la reacción, se calienta la mezcla de reacción a 140 °C durante 30 min. Se enfría la mezcla de reacción a 45 °C. Se aplica un vacío y se calienta lentamente la mezcla a 150 °C para separar el dimetil-1,3,2-dioxafosfinano y productos secundarios. El material deseado se prepara mediante cromatografía sobre gel de sílice con acetato de etilo como eluyente. El rendimiento global del producto es de 32,0 g(59,4%).

Se disuelve acetato de 2-((2-óxido-1,3,2-dioxafosfinan-2-il)metoxi)etilo (54,3 g, 213 mmol) en 150 ml etanol que contiene HCl concentrado (38%) y se lleva a reflujo la mezcla durante 7 h. Se verifica el progreso de la reacción mediante ³¹P RMN. Se concentra la mezcla de reacción y seguidamente se diluye con cloruro de metileno. Se lava con solución de cloruro de sodio, se seca sobre MgSO₄ anhidro, se filtra y se concentra para producir un aceite transparente, 21,4 g (89%). Los ¹H, ³¹P RMN y GC-MS muestran que el producto es una mezcla de dos isómeros (78:22) de los que el componente principal es el producto expuesto.

OPC EX4

La reacción para producir OPC EX4 es:



Se prepara OPC EX 4 como sigue. Se añade cloruro de acetilo (37,42 g, 0,48 mol) en 20 ml de dietiléter durante 20 min a una solución enfriada con hielo de 1,3-dioxolano (34,11 g, 0,39 mol) y cloruro de zinc/éter (3,0 ml, 1,54 mmol) en 200 ml de éter con agitación. Se mantiene la temperatura de la reacción entre 15-22 °C con un baño de agua con hielo durante la adición. Se permite que la mezcla resultante se caliente lentamente a temperatura ambiente durante 2 h y se concentra bajo presión reducida con la temperatura del baño por debajo de 35 °C. Se diluye el residuo con o-xileno (50 ml) y se añade a 2-isopropoxi-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfinano (135 °C) (86,14 g, 0,45 mol) durante un periodo de 45 minutos. Se mantiene la temperatura a 140 °C durante 2 h adicionales. Se deja que la mezcla de reacción se enfríe a temperatura ambiente y se agita durante 16 h. Se somete el residuo a destilación Kugelrohr (160 °C a 173 Pa) para separar impurezas volátiles.

Se disuelve acetato de 3-((5,5-dimetil-2-óxido-1,3,2-dioxafosfinan-2-il)metoxi)propilo (5,0 g, 18 mmol) en 30 ml etanol que contiene HCl concentrado (0,5 ml) y se lleva a reflujo la mezcla durante 4 h. Se verifica el progreso de la reacción mediante ³¹P RMN. Se concentra la mezcla de reacción y seguidamente se diluye con cloroformo. Se lava con solución de cloruro de sodio, se seca sobre MgSO₄ anhidro, se filtra y se concentra para producir un aceite transparente, 3,4 g (78%). Es producto es caracterizado mediante ¹H y ³¹P RMN.

Espuma de poliuretano resistente al fuego

Ejemplos de espumas de poliuretano resistentes al fuego (FR PU Foam Ex) 6-9 y ejemplo comparativo A

Se preparan FR PU Foam Ex 6-9 y ejemplo comparativo A como sigue. Se prepara cada una FR PU Foam Ex 6-9 y ejemplo comparativo A a través de ensayos mezclados a mano en una taza de plástico. Según las cantidades mostradas en la tabla 1, la combinación OPC EX1 hasta OPC EX 4 (para FR PU Foam Ex 6-9) y TCPP (para ejemplo comparativo A) con VORANOL 3010 a 3.000 revoluciones por minuto (rpm) usando un mezclador a velocidad elevada (DC-CH40RM de la entidad HSIANG TAI MACHINERY INDUSTRY CO., LTD). A cada una de las mezclas se añade el DABCO 33LV y NIAX A1 en una relación de 3:1, el H₂O, el Niox L620 y el DABCO T-9 según la cantidad mostrada en la tabla 1, y se mezcla a 3.000 rpm durante 1 minuto. Se añade VORANATE T-80 a cada una de las mezclas, según la cantidad mostrada en la tabla 1, bajo combinación a velocidad elevada (aproximadamente 3.000-4.000 rpm) durante aproximadamente 4 segundos. La composición obtenida se vertió en una caja abierta para espumación.

Se ensayan las espumas según el Estado de California, Department of Consumer Affairs, Bureau of Home Furnishings and Thermal Insulation, Technical Bulletin 117 (Requirements, Test Procedure and Apparatus for Testing the Flame Retardance of Resilient Filling Materials Used in Upholstered Furniture) de marzo de 2000, sección A parte 1 (Cal 117). Se calientan las espumas flexibles en forma de muestras (304,8 mm x 76,2 mm x 12,7 mm) usando una sierra eléctrica. Para cada formulación, se ensayan 10 muestras (5 antes de envejecer, 5 después de envejecer). Se expone cada muestra a una llama durante 12 segundos y seguidamente se registra el tiempo después de la llama (AFT) y la longitud de chamuscado.

Se realiza un ensayo de la flexibilidad según la norma ASTM D3574-95-H por medio de un dispositivo de ensayo

ES 2 656 615 T3

Ball Rebound. Se mide la propiedad de la deformación por carga de hendidura (ILD) usando un dispositivo Instron 5565 según la norma ASTM D3574-95-B1. Se ajusta la velocidad descendente de la placa de compresión a 50 milímetros/ minuto. Se ensaya la resistencia a la compresión a un 40% (deformación por carga de hendidura (ILD, KN/m²) 40%).

- 5 Como se muestra en la tabla 1 para ensayar Cal 117 FR, la adición de OPC EX 1-4 en un sistema de espuma de poliuretano aumenta enormemente el rendimiento de la resistencia al fuego (FR). Las FR PU Foam Ex 6-9 que tienen 7 partes de OPC EX 1-5 tienen un mejor rendimiento de FR que el ejemplo comparativo A con 30 partes de TCPP. Los ejemplos comparativos A no superaron el ensayo Cal 117 FR. Los resultados muestran que los OPC EX 1-4 proporcionan un mejor rendimiento de FR a una carga inferior en comparación con el TCPP que contiene halógenos. Además, las FR PU Foam Ex 6-9 tienen propiedades mecánicas comparativas con la espuma del ejemplo comparativo A que tiene TCPP.
- 10

Tabla 1. Formulaciones y propiedades para FR PU Foam Ex 6-9 y ejemplo comparativo A

(Cantidades proporcionadas en partes por 100 partes en peso de poliol)

		Ejemplo comparativo A	FR PU Foam Ex 6*	FR PU Foam Ex 7*	FR PU Foam Ex 8	FR PU Foam Ex 9
Voranol 3010		100	100	100	100	100
DABCO 33 -LV, NIAx A1 (3:1)		0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
H ₂ O		4	4	4	4	4
Niax L620		1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
DABCOT-9		0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Índice TDI		95	95	95	95	95
TCPP		30				
OPC EX 1			7			
OPC EX 2				7		
OPC EX 3					7	
OPC EX 4						7
VORANATE T-80		51,1	52,6	52,6	52,6	52,6
Propiedad mecánica						
Densidad (kg/m ³)		30,9	28,5	28,9	26,3	24,7
Flexibilidad (%)		28	27	32	18,0	17,0
ILD 40%, KN/m ²		160,2	168	160	156,1	139,9
Rendimiento de FR del ensayo de Cal 117	AFT antes del envejecimiento (s)	0	0	0	0	3
		0	0	0	0	0
		0	1	0	0	0
		0	0	0	0	0
	AFT después del	>10	0	2	0	6

ES 2 656 615 T3

		Ejemplo comparativo A	FR PU Foam Ex 6*	FR PU Foam Ex 7*	FR PU Foam Ex 8	FR PU Foam Ex 9
	envejecimiento (s)	>10	1	3	0	1
			0	0	0	0
			0	0	0	0
	Longitud de chamuscado antes del envejecimiento (mm)	30	60	50	55	60
		25	65	45	50	80
		35	50	50	50	75
		30	60	55	55	80
	Longitud de chamuscado después del envejecimiento (mm)	Chamuscado	65	80	60	75
		Chamuscado	60	65	55	50
			55	70	65	50
			50	80	60	30
	Superado o fallido	Fallido	Superado	Superado	Superado	Superado

* no es según la invención

FR PU foam ex 10-14 y ejemplo comparativo B

5 Se preparan FR PU foam ex 10-14 y ejemplo comparativo B como sigue. Se prepara cada uno de FR PU foam ex 10-14 y ejemplo comparativo B a través de ensayos mezclados a mano en una taza de plástico. Según las cantidades mostradas en la tabla 2, se combinan desde OPC EX1 hasta OPC EX 4 (para FR PU Foam Ex 10-14) y TCPP (para ejemplo comparativo B) con VORALUX HF505HA y VORANOL CP1421 a 3.000 revoluciones por minuto (rpm) usando un mezclador a velocidad elevada (DC-CH40RM de la entidad HSIANG TAI MACHINERY INDUSTRY CO., LTD). A cada una de las mezclas se añaden DEO A, TEGOSTAB B8681, DABCO 33-LV y NIAAX A1 en una relación de 3:1, el H₂O y DABCO T-9, según la cantidad mostrada en la tabla 2, y se mezcla a 3.000 rpm durante 1 minuto. Se añade VORANATE T-80 a cada una de las mezclas, según la cantidad mostrada en la tabla 2, bajo combinación a velocidad elevada (aproximadamente 3.000-4.000 rpm) durante aproximadamente 6 segundos. La composición obtenida se vertió en una caja abierta para la espumación.

15 Se ensayan las espumas según Cal 117, como se describe para FR PU Foam ex 6-9. Se cortan las espumas flexibles en forma de muestras (304,8 mm x 76,2 mm x 12,7 mm) usando una sierra eléctrica. Para cada formulación, se ensayan 10 muestras (5 antes de envejecer, 5 después de envejecer). Se expone cada muestra a una llama durante 12 segundos y seguidamente se registra el tiempo después de la llama (AFT) y la longitud de chamuscado.

20 Se realiza el ensayo de la flexibilidad según la norma ASTM D3574-95-H por medio de un dispositivo de ensayo Ball Rebound. Se mide la propiedad de la deformación por carga de hendidura usando un dispositivo Instron 5565 según la norma ASTM D3574-95-B1. Se ajusta la velocidad descendente de la placa de compresión a 50 milímetros/minuto. Se ensaya la resistencia a la compresión a 40% (ILD 40%).

25 Como se muestra en la tabla 2 para ensayar Cal 117 FR, la adición de los OPC EX 1-4 en un sistema de espuma de poliuretano aumenta enormemente el rendimiento de la resistencia al fuego (FR). Las FR PU Foam Ex 10-14 que tienen 5 partes de OPC EX 1-4 tienen un mejor rendimiento de FR que el ejemplo comparativo B con 15 partes de TCPP. Los ejemplos comparativos B fallaron en el ensayo Cal 117 FR. Los resultados muestran que los OPC EX 1-4 proporcionan un mejor rendimiento de FR a una carga inferior en comparación con los TCPP que contienen halógenos.

Tabla 2. Formulaciones y propiedades para FR PU Foam ex 10-14 y ejemplo comparativo B

ES 2 656 615 T3

	Ejemplo Comparativo B	FR PU Foam Ex 11*	FR PU Foam Ex 12*	FR PU Foam Ex 13	FR PU Foam Ex 14	
VORALUX HF505HA	100	100	100	100	100	
VORANOL CP1421	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
DEOA	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	
TEGOSTAB B8681	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
DABCO 33-LV y NIA X A1	0,2	0,2	0,2	0,22	0,22	
H ₂ O	3,8	3,5	3,5	3,5	3,5	
DABCO T-9	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	
Índice TDI	108	108	108	108	108	
TCP	15					
OPC EX 1		5				
OPC EX 2			5			
OPC EX 3				5		
OPC EX 4					5	
VORANATE T-80	49,40	48,30	48,21	48,10	48,37	
Densidad (kg/m ³)	30,6	33,3	29,3	33,1	35,4	
Rendimiento de FR del ensayo de Cal 117	AFT antes de envejecimiento (s)	9	1	0	0	0
		14	0	0	0	0
		0	1	0	0	0
		0	0	0	0	0
	AFT después de envejecimiento (s)	>20	0	0	0	0
		>20	0	0	0	0
		0	1	0	0	0
		4	1	0	0	0
	Longitud de chamuscado antes de envejecimiento (mm)	170	65	30	35	30
		195	75	40	45	30
		54	70	35	40	50
		78	60	45	45	50
	Longitud de chamuscado después de	Chamuscado	65	45	35	45
		Chamuscado	70	50	40	40

ES 2 656 615 T3

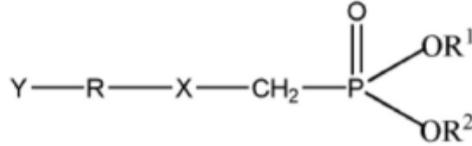
		Ejemplo Comparativo B	FR PU Foam Ex 11*	FR PU Foam Ex 12*	FR PU Foam Ex 13	FR PU Foam Ex 14
	envejecimiento (mm)	72	70	45	50	50
		90	75	40	40	45
	Superado o fallido	Fallido	Superado	Superado	Superado	superado

*no es según la invención

REIVINDICACIONES

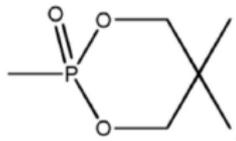
1. Un compuesto de organofósforo de fórmula (I):

Fórmula I



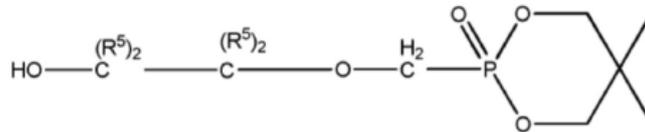
- 5 en la que Y es un grupo -OH; R es -CH₂-CH₂-CH₂- o -CR⁵₂-R⁵₂- en que cada R⁵ es independientemente un grupo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; X es un átomo de oxígeno; y en que R¹ y R² están unidos para formar un anillo de fórmula II:

Fórmula II



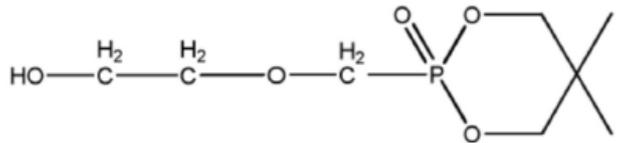
- 10 2. El compuesto de organofósforo de la reivindicación 1, en el que el R es -CR⁵₂-CR⁵₂-, para proporcionar el compuesto de organofósforo de fórmula (III):

Fórmula III



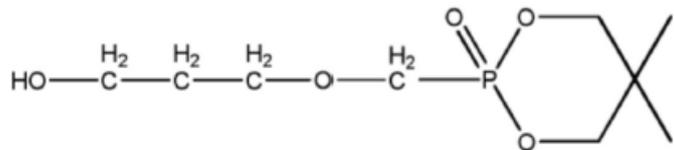
- 15 en la que cada R⁵ es independientemente un grupo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

3. El compuesto de organofósforo de la reivindicación 2, en el que cada R⁵ es un grupo hidrógeno, para proporcionar el compuesto de organofósforo de fórmula (IV):



- 20 4. El compuesto de organofósforo de la reivindicación 1, en el que el R es -CH₂-CH₂-CH₂- para proporcionar el compuesto de organofósforo de fórmula (V):

Fórmula V



5. Un material retardante de llama que contiene fósforo, que comprende:

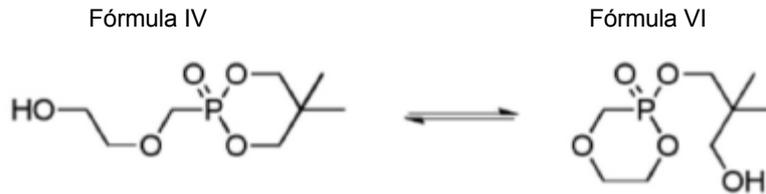
una mezcla de:

- 25 un poliol; y

un compuesto de organofósforo según la reivindicación 1.

6. El material retardante de llama que contiene fósforo de la reivindicación 5, en el que el compuesto de organofósforo de fórmula (I) tiene la estructura de uno cualquiera de los compuestos de organofósforo de las reivindicaciones 2-4.

5 7. El material retardante de llama que contiene fósforo de la reivindicación 5, en el que el compuesto de organofósforo de fórmula (I) tiene la estructura del compuesto de organofósforo de las reivindicaciones 3 y en el que el compuesto de organofósforo de fórmula (IV) está en un estado de equilibrio dinámico con un isómero de la siguiente fórmula (VI):



10