

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 427**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/63	(2006.01)	C08J 9/00	(2006.01)
C08G 18/65	(2006.01)	C08G 18/38	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/72	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08K 5/02	(2006.01)		
C08G 18/18	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2013 PCT/EP2013/067232**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040824**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2013 E 13750343 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2895521**

54 Título: **Poliuretanos que contienen compuestos de halógenos**

30 Prioridad:

13.09.2012 EP 12184330
03.05.2013 EP 13166517

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2019

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

OTERO MARTINEZ, IRAN;
HADICK, UDO y
HAGEN, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 704 427 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

Poliuretanos que contienen compuestos de halógenos

5 La presente invención se refiere a poliuretanos, obtenibles mediante mezcla de (a) poliisocianato, (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, (c) catalizador, que contiene catalizadores de amina incorporables, en el que como catalizadores incorporables se usan compuestos que, aparte del o de los grupos reactivos frente a los isocianatos, exhiben uno o varios grupos amino alifáticos, y en el que el por lo menos un grupo amino terciario porta dos radicales elegidos independientemente uno de otro de entre radical metilo y etilo, así como otro radical orgánico, (d) hidrocarburo alifático con 2 a 15 átomos de carbono, que contiene por lo menos un heteroátomo, elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno, y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro, (e) dado el caso agente propelente, (f) dado el caso agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento y (g) dado el caso sustancias auxiliares y/o aditivos, hasta dar una mezcla de reacción, y reacción de la mezcla de reacción hasta el poliuretano, en el que el hidrocarburo (d) alifático no contiene ésteres de ácido fosfórico, polifosfato, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosforoso. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tales poliuretanos así como su uso en el espacio interior de vehículos.

10 Los poliuretanos se distinguen por diversas posibilidades de uso. En particular, frecuentemente se usan estos en la construcción de automóviles, debido a sus diversas propiedades, por ejemplo en el revestimiento exterior de automóviles como alerones, elementos del techo, elementos de suspensión así como en el revestimiento interior de automóviles como revestimientos del techo, espumas posteriores de alfombra, revestimientos de puertas, aislamientos de cables, espumas posteriores, por ejemplo en tablero de instrumentos, volantes, pomos de cambio y almohadillas de asiento. A los poliuretanos, que son usados en el ámbito automotriz, en particular en el espacio interior de automóviles, se imponen elevados requerimientos. Así, se requieren sobresalientes propiedades mecánicas, que no se modifiquen durante la vida útil del automóvil, con ello dependiendo del campo de uso, los poliuretanos no pierdan su objeto en el uso diario, por ejemplo las propiedades de acolchado, propiedades de aislamiento del ruido, propiedades hápticas, o propiedades de estabilización pero también en el caso de un accidente cumplan sus cometidos relevantes de seguridad, por ejemplo la amortiguación de un impacto mecánico.

25 Al respecto, en el automóvil prevalecen condiciones climáticas extremas, que aceleran el envejecimiento del poliuretano. De este modo pueden alcanzarse temperaturas en el intervalo de menos 10 °C y menos así como mayores a 60 °C, por radiación solar también mayores a 100 °C. Al respecto, la humedad del aire puede ascender hasta 100 % de humedad relativa.

30 Para estas condiciones climáticas extremas es necesario también que los poliuretanos usados en el espacio interior de automóviles causen emisiones de compuestos volátiles tan bajas como sea posible. Estos provienen usualmente del uso de catalizadores volátiles de amina. Para reducir las emisiones, se reemplazan parcial o totalmente estos catalizadores volátiles de amina, por catalizadores incorporables. Estos compuestos catalizan la reacción de poliuretano, pero simultáneamente disponen también de grupos reactivos frente a los grupos isocianatos, con lo cual ocurre una incorporación más sólida de los catalizadores en el poliuretano. Estos catalizadores incorporables conducen sin embargo usualmente a un deterioro de las propiedades mecánicas del poliuretano obtenido, en particular después del almacenamiento en caliente o almacenamiento en caliente y húmedo. Es decir en condiciones, como las que se alcanzan frecuentemente en el espacio interior de un automóvil. Esto es pertinente en particular para espumas de poliuretano que, en comparación con poliuretanos compactos, exhiben una superficie claramente aumentada.

35 El uso de compuestos clorados en la fabricación de poliuretanos es conocido. Así, por ejemplo el documento WO 2009/065826 describe el uso de parafinas cloradas en la fabricación de espumas integrales de poliuretano. Al respecto, las parafinas cloradas sirven para evitar la combustión del núcleo en partes voluminosas, como zapatos de tacón alto para dama, a base de poliesteroles y monoetilenglicol como agente de alargamiento de cadena. Además, se conoce el uso de hidrocarburos halogenados de cadena corta, por ejemplo fluoro-cloro-hidrocarburos (FCKW) como agentes propelentes en la fabricación de espumas de poliuretano. Actualmente el uso de fluoro-cloro-hidrocarburos está prohibido debido a sus propiedades dañinas para el ozono. También las parafinas cloradas están bajo sospecha de ser carcinogénicas y por ello ya esencialmente no son usadas o están parcialmente prohibidas.

40 También se conoce el uso de agentes ignífugos a base de fósforo en poliuretanos. Estos agentes ignífugos orgánicos de fósforo se basan usualmente en ésteres de fosfato, fosfonato o fosfito. Los radicales orgánicos de éstos ésteres son usualmente hidrocarburos alifáticos o aromáticos, que también pueden estar halogenados. Estos compuestos están unidos usualmente sólo mal a la matriz de poliuretano, de modo que estos se añaden a las emisiones y con ello conducen a problemas de olor. No se describen mejoramientos de las propiedades de envejecimiento a base de estos agentes ignífugos.

También, a partir del documento US 3,756,970 se conoce el uso de fuentes de halógenos, como cloruro de amonio, bromuro de amonio, cloruro de tetrametilamonio, tribromofenol, 2-bromopropano, 2-bromopropanol, 1,2-dibromopropano, 2,3-dibromopropeno, 2,3-dibromopropanol, 2-cloropropano, 2-cloropropanol, 1,2-dicloropropano, 2,3-dicloropropeno y 2,3-dicloropropanol en unión con ácidos minerales y productos crudos no destilados de fosgenación de toluenodiamina. Aquí se compensa la influencia negativa del toluendiisocianato crudo, mediante el uso de una combinación de fuentes de halógeno y ácidos minerales.

El documento EP 1 888 664 B1 divulga espumas blandas viscoelásticas de poliuretano, que se distinguen por una baja emisión y buenas propiedades mecánicas, en particular buenas propiedades de envejecimiento. Como catalizadores se usan catalizadores incorporables. Fue objetivo de la presente invención mejorar las propiedades de envejecimiento de poliuretanos, en particular a elevadas temperaturas o elevadas temperaturas y un elevado contenido de humedad.

El objetivo es logrado mediante poliuretanos, obtenibles mediante mezcla a de (a) poliisocianatos, (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, (c) catalizador que contiene catalizadores incorporables de amina, en los que como catalizadores incorporables se usan compuestos que aparte del o los grupos reactivos frente a los isocianatos exhiben uno o varios grupos amino terciarios alifáticos, y en los que el por lo menos un grupo amino terciario porta dos radicales elegidos independientemente uno de otro de entre radical metilo y etilo, así como otros radical orgánico, (d) hidrocarburo alifático con 2 a 15 átomos de carbono, que contiene por lo menos un heteroátomo elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro, (e) dado el caso agente propelente, (f) dado el caso agentes de alargamiento de cadena y o de entrecruzamiento y (g) dado el caso sustancias auxiliares y/o aditivos, hasta una mezcla de reacción y reacción de la mezcla de reacción hasta dar el poliuretano, en el que el hidrocarburo (d) alifático no contiene ésteres de ácido fosfórico, polifosfatos, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosforoso.

En el sentido de la invención, poliuretano comprende todos los productos conocidos de poliadición de poliisocianato. Estos comprenden productos de adición de isocianato y alcohol así como poliuretanos modificados, que pueden contener estructuras de isocianurato, alofanato, urea, carbodiimida, uretonimina, biurets y otros productos de adición de isocianato. Estos poliuretanos de acuerdo con la invención comprenden en particular productos masivos de poliadición de poliisocianato, como durómeros, y espumas a base de productos de poliadición de poliisocianato, como espumas blandas, espumas semiduras, espumas duras o espumas integrales así como recubrimientos de poliuretano y aglutinantes. Además, en el sentido de la invención bajo los poliuretanos se entienden mezclas de polímero que contienen poliuretanos y otros polímeros, así como espumas de estas mezclas de polímero. Preferiblemente los poliuretanos de acuerdo con la invención son espumas de poliuretano o poliuretanos masivos que aparte de los elementos (a) a (g) constituyentes de poliuretano ilustrados a continuación, no contienen otros polímeros.

En el marco de la invención se entienden por espumas de poliuretano a las espumas de acuerdo con DIN 7726. Al respecto, las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión por compresión a 10% de flexión o bien resistencia a la presión de acuerdo con DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de 15 kPa y menos, preferiblemente 1 a 14 kPa y en particular 4 a 14 kPa. Las espumas semiduras de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión por compresión a 10% de flexión de acuerdo con DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de más de 15 a menos a 80 kPa. Las espumas semiduras de poliuretano y espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención tienen disponible de acuerdo con DIN ISO 4590 una apertura de celda de preferiblemente más de 85%, de modo particular preferiblemente más de 90%. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 5 se encuentran otros detalles de las espumas blandas de poliuretano y espumas semiduras de poliuretano.

Las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión a 10% de flexión mayor o igual a 80 kPa, preferiblemente mayor o igual a 120 kPa, de modo particular preferiblemente mayor o igual a 150 kPa. Además, la espuma dura de poliuretano dispone de acuerdo con DIN ISO 4590 de una cohesividad de celda mayor a 80%, preferiblemente mayor a 90%. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 6 se encuentran otros detalles de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención.

En el marco de esta invención se entienden por espumas elastoméricas de poliuretano a las espumas de poliuretano de acuerdo con DIN 7726, que después de una breve deformación de 50% el espesor de acuerdo con DIN 53 577 después de 10 minutos no exhibe deformación remanente mayor a 2% de su espesor de partida. Al respecto, puede ser una espuma dura de poliuretano, una espuma semidura de poliuretano o una espuma blanda de poliuretano.

Las espumas integrales de poliuretano son espumas de poliuretano de acuerdo con DIN 7726 con una zona de borde que, condicionado por el proceso de moldeo, exhibe una densidad mayor que el núcleo. Al respecto, el promedio de la densidad aparente total entre el núcleo y la zona de borde está preferiblemente por encima de 100

g/L. También en el sentido de la invención las espumas integrales de poliuretano pueden ser espumas duras de poliuretano, espumas semiduras de poliuretano o espumas blandas de poliuretano. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 7 se encuentran otros detalles de las espumas integrales de poliuretano de acuerdo con la invención.

5 Al respecto, los poliuretanos de acuerdo con la invención son obtenidos mediante mezcla de poliisocianatos (a) con compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, catalizadores (c) que contienen catalizadores incorporables de amina, en los que como catalizadores incorporables se usan compuestos que aparte del o los grupos reactivos frente a los isocianatos exhiben uno o varios grupos amino alifáticos terciarios, y en los que el por lo menos un grupo amino terciario porta dos radicales elegidos independientemente uno de otro de entre radical metilo y etilo, así como otro un radical orgánico, hidrocarburo (d) alifático con 2 a 15 átomos de carbono que contiene por lo menos un heteroátomo, elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro y dado el caso agente (e) propelente, agente (f) de alargamiento de cadena y otras sustancias auxiliares y aditivos (g), hasta dar una mezcla de reacción, y reacción de ella.

15 Al respecto, en una forma preferida de realización, el poliuretano de acuerdo con la invención es una espuma de poliuretano con un promedio de densidad de 20 a 850 g/L, preferiblemente una espuma semidura de poliuretano o una espuma blanda de poliuretano o una espuma dura de poliuretano, de modo particular preferiblemente una espuma blanda de poliuretano una espuma semidura de poliuretano elastomérica o una espuma integral de poliuretano elastomérica. La espuma integral de poliuretano elastomérica exhibe preferiblemente un promedio de densidad sobre el núcleo y la zona de borde de 150 a 500 g/L. La espuma blanda de poliuretano exhibe preferiblemente un promedio de densidad de 10 a 100 g/L. La espuma semidura de poliuretano exhibe preferiblemente un promedio de densidad de 70 a 150 g/L.

20 En otra forma preferida de realización, el poliuretano es un poliuretano masivo con una densidad de preferiblemente más de 850 g/L, preferiblemente 900 a 1400 g/L y de modo particular preferiblemente 1000 a 1300 g/L. Al respecto, un poliuretano masivo es obtenido esencialmente sin adición de un agente propelente. Al respecto, no son válidas como agente propelente pequeñas cantidades de agente propelente, por ejemplo agua, que está presente en los polioles como consecuencia de la fabricación. Preferiblemente, la mezcla de reacción para la fabricación del poliuretano compacto contiene menos de 0,2% en peso, de modo particular preferiblemente menos de 0,1% en peso y en particular menos de 0,05% en peso de agua.

30 Al respecto, el poliuretano de acuerdo con la invención es usado preferiblemente en el espacio interior de medios de transporte, como barcos, aviones, camiones, automóviles o buses, de modo particular preferiblemente automóviles o buses y en particular automóviles. Al respecto, el espacio interior de automóviles y buses es denominado en lo sucesivo como parte del espacio interior de automóviles. Al respecto, una espuma blanda de poliuretano puede ser usada como cojín para asiento, una espuma semidura de poliuretano como espuma posterior de elementos laterales de puertas o tableros de instrumentos, una espuma integral de poliuretano como volante, pomo de cambio o apoyo de cabeza y un poliuretano masivo por ejemplo como revestimiento de cables.

35 Los componentes (a) de poliisocianato usados para la fabricación de poliuretanos de acuerdo con la invención comprenden todos los poliisocianatos conocidos para la fabricación de poliuretanos. Estos comprenden los isocianatos di o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos a partir del estado de la técnica, así como cualquier mezcla de ellos. Son ejemplos 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, las mezclas de difenilmetanodiisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares del difenilmetanodiisocianato (MDI polimérico), isoforondiisocianato (IPDI) o sus oligómeros, 2,4- o 2,6-tolilendiisocianato (TDI) o sus mezclas, tetrametilendiisocianato o sus oligómeros, hexametilendiisocianato (HDI) o sus oligómeros, naftilendiisocianato (NDI) o mezclas de ellos.

40 Preferiblemente se usan 2,4- y/o 2,6-tolilendiisocianato (TDI) o sus mezclas, difenilmetanodiisocianatos monoméricos y/u homólogos polinucleares del difenilmetanodiisocianato (MDI polimérico) y sus mezclas. Por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.2 y 3.3.2 se indican otros isocianatos posibles.

45 El componente (a) de poliisocianato puede ser usado en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles mediante reacción de los poliisocianatos descritos anteriormente (componente (a-1)) en exceso, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 80 °C, con compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos (componente (a-2)) y/o agentes (c) de alargamiento de cadena (componente (a-3)) hasta dar el prepolímero de isocianato.

50 Los compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos (a-2) y agentes (a3) de alargamiento de cadena son conocidos por los expertos y descritos por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethanen", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. De este modo pueden usarse por ejemplo como compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos (a-2) también los compuestos poliméricos descritos a

continuación bajo (b) con grupos reactivos frente a los isocianatos.

Como compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos pueden usarse todos los compuestos conocidos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo aquellos con una funcionalidad de 2 a 8 y un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 15000 g/mol. De este modo pueden usarse por ejemplo compuestos elegidos de entre el grupo de los polieterpolioles, poliesterpolioles o mezclas de ellos.

Los polieteroles son preparados por ejemplo a partir de epóxidos, como óxido de propileno y/u óxido de etileno, o a partir de tetrahidrofurano con compuestos iniciadores con hidrógenos activos, como alcoholes alifáticos, fenoles, aminas, ácidos carboxílicos, agua o compuestos a base de sustancias naturales, como sacarosa, sorbitol o manitol, usando un catalizador. Se mencionan aquí catalizadores básicos o catalizadores de cianuro de metal doble, como se describen por ejemplo en los documentos PCT/EP2005/010124, EP 90444 o WO 05/090440.

Los poliesteroles son preparados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y alcoholes polivalentes, politioeterpolioles, poliesteramidas, poliacetales que tienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que tienen grupos hidroxilo, preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación. Otros polioles posibles son indicados por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.1.

Aparte de los polieteroles y poliesteroles descritos, pueden usarse también polieteroles o poliesteroles que tienen materiales de relleno, también denominados como polieteroles poliméricos o poliesteroles poliméricos. Tales compuestos contienen preferiblemente partículas dispersas de plásticos termoplásticos, por ejemplo constituidos por monómeros de olefinas, como acrilonitrilo, estireno, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida. Tales polioles que tienen materiales de relleno son conocidos y obtenibles comercialmente. Por ejemplo en los documentos DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, DE 1 152 537 WO 2008/055952 y WO2009/128279 se describe su preparación.

En una forma de realización de la presente invención preferida de modo particular, el componente (b) contiene polieteroles y más preferiblemente no contiene poliesteroles.

Los catalizadores c) aceleran fuertemente la reacción de los polioles (b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y de entrecruzamiento (f) así como propelentes (e) químicos con los poliisocianatos (a) orgánicos, dado el caso modificados. Al respecto, los catalizadores (c) contienen catalizadores incorporables de amina, en los que como catalizadores incorporables se usan compuestos que, aparte del o de los grupos reactivos frente a los isocianatos exhiben uno o varios grupos amino terciarios alifáticos, y en los que el por lo menos un grupo amino terciario porta dos radicales, elegidos independientemente uno de otro de entre radical metilo y etilo, así como otro radical orgánico. Estos exhiben por lo menos un, preferiblemente 1 a 8 y de modo particular preferiblemente 1 a 2 grupos reactivos frente a los isocianatos, como grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, amidas o grupos urea, preferiblemente grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo. Los catalizadores incorporables de amina son utilizados usualmente para la fabricación de poliuretanos con bajas emisiones, que se usan en particular en el ámbito interno de los automóviles. Tales catalizadores son conocidos y son descritos por ejemplo en el documento EP1888664. Son ejemplos de catalizadores incorporables utilizables por ejemplo bisdimetilaminopropilurea, bis(N,N-dimetilaminoetoxietil)carbamato, dimetilaminopropilurea, N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminopropiléter), N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbis(aminoetiléter), dietiletanolamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, dimetilaminopropilamina, 3-dimetilaminopropil-N,N-dimetilpropano-1,3-diamina, dimetil-2-(2-aminoetoxietanol) y (1,3-bis(dimetilamino)-propano-2-ol), N,N-bis-(3-dimetilamino-propil)-N-isopropanolamina, bis-(dimetilaminopropil)-2-hidroxiethyl-amina, N,N,N-trimetil-N-(3-aminopropil)-bis(aminoetiléter), 3-dimetilaminoisopropil-diisopropanolamina o mezclas de ellos.

Aparte de los catalizadores incorporables de amina, pueden utilizarse otros catalizadores corrientes, para la preparación de los poliuretanos. Se mencionan por ejemplo amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexandiamina, pentametildietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Así mismo, entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dibutilestañodiacetato, dibutilestañodilaurato, dibutilestaño-maleato y dioctilestaño-diacetato, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos. Los compuestos metálicos orgánicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) es un éster, se usan preferiblemente

exclusivamente catalizadores de amina. En una forma de realización preferida de modo particular se usan exclusivamente catalizadores incorporables como catalizadores (c).

Los catalizadores (c) pueden ser usados por ejemplo en una concentración de 0,001 a 5% en peso, en particular 0,05 a 2% en peso como catalizador o combinación de catalizadores, referida al peso del componente (b).

5 Como componente (d) se usa uno o varios hidrocarburos con 2 a 15, preferiblemente 3 a 10, más preferiblemente 3 a 6 y en particular 3 a 4 átomos de carbono, que contienen por lo menos un heteroátomo, elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro, preferiblemente 2, 3 o 4
10 átomos de bromo y/o cloro, de modo particular preferiblemente 2 o 3 átomos de bromo y/o cloro. En otra forma preferida de realización, el compuesto (d) contiene sólo un átomo de bromo o cloro. Como átomo de bromo y/o cloro, el hidrocarburo (d) alifático contiene preferiblemente cloro. Al respecto, el contenido de átomos de bromo y/o cloro, de modo particular preferiblemente de cloro, es preferiblemente por lo menos 20% en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 30% en peso y en particular por lo menos 40% en peso, referido en cada caso al peso total del componente (d). Preferiblemente, el hidrocarburo (d) alifático contiene por lo menos un átomo de bromo y/o cloro, que está unido a un átomo primario de carbono.

15 Al respecto, el hidrocarburo (d) alifático puede ser lineal, de cadena ramificada o cíclico y es preferiblemente lineal o de cadena ramificada. Al respecto, el heteroátomo puede estar en el extremo o en la mitad de la cadena como átomo puente. Son ejemplos de heteroátomos que están en la mitad de la cadena los grupos éter -O-, grupos tioéter -S- o grupos de nitrógeno terciario. Si por lo menos un heteroátomo está presente en la mitad de la cadena, entonces es preferiblemente un grupo éter. En lugar del átomo puente o adicionalmente al átomo puente, el
20 hidrocarburo (d) alifático contiene por lo menos un grupo que exhibe átomos de hidrógeno reactivos frente a los grupos isocianato. Tales grupos son por ejemplo grupos -SH, grupos -NH-, grupos -NH₂ o grupos -OH. De modo particular preferiblemente el compuesto (d) exhibe por lo menos un grupo OH, en particular un grupo OH secundario. Más preferiblemente el hidrocarburo (d) alifático exhibe adicionalmente al grupo -OH un átomo puente, de modo particular preferiblemente por lo menos un grupo éter. En una forma de realización preferida de modo particular entre el átomo de bromo y/o cloro y el heteroátomo no hay más de 3 átomos de carbono, preferiblemente no más de 2 átomos de carbono. En particular el compuesto (d) contiene un grupo OH, preferiblemente un grupo OH secundario en el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono que porta el átomo de bromo o cloro. Al respecto, el hidrocarburo (d) alifático no contiene ésteres de ácido fosfórico, polifosfato, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosforoso, preferiblemente el hidrocarburo (d) alifático contiene un átomo de fósforo.

30 Los hidrocarburos (d) alifáticos de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente un punto de ebullición bajo condiciones normales de por lo menos 100, de modo particular preferiblemente por lo menos 120 y en particular por lo menos 150 °C.

35 Son ejemplos de hidrocarburos (d) alifáticos preferidos 1,3-dicloro-2-propanol, hemihidrato de 1,1,1-tricloro-2-metil-2-propanol, 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol, 2-(2-cloro-etoxi)etanol, bis(2-(2-cloroetoxi)etil)éter, 1,2-dicloro-3-propanol, 3-cloro-1-propanol, 3-cloro-2,2,dimetil-1-propanol, 1-cloro-2-propanol, 2-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 4-cloro-1-butanodiol, 5-cloro-1-pentanol y 6-cloro-1-hexanol. De modo particular se prefieren 1,3-dicloro-2-propanol, 1,2-dicloro-3-propanol, 1-cloro-2-propanol y 3-cloro-propanol, en particular 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-propanol y 3-cloro-propanol.

40 De modo particular preferiblemente la fracción del componente (d) sobre el peso total de los componentes (a) a (g) es preferiblemente mayor a 0 a menor a 3% en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 2,5% en peso, más preferiblemente 0,2 a 2% en peso y en particular 0,3 a 1,5% en peso. En una forma de realización preferida de modo particular, la fracción del componente (d) sobre el peso total de los componentes (a) a (g) es preferiblemente tan grande que la suma de los átomos de bromo y/o cloro presentes en (d) es de 0,1 a 1,0% en peso, de modo particular preferiblemente 0,15 a 0,8% en peso y en particular 0,2 a 0,6% en peso.

45 Los poliuretanos de acuerdo con la invención son preparados esencialmente sin uso de ácidos minerales. Los ácidos minerales son ácidos inorgánicos, como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico. Al respecto, esencialmente sin uso de ácidos minerales significa que se exceptúan pequeñas cantidades que están presentes por ejemplo debido a la producción. Preferiblemente el contenido de ácidos minerales es menor a 0,5% en peso, de modo particular preferiblemente menor a 0,1% en peso, más preferiblemente menor a 0,05% en peso,
50 aún más preferiblemente menor a 0,01% en peso y en particular menor a 0,001% en peso, referido en cada caso al peso total de los componentes (a) a (g). Además, el contenido de ésteres de ácido fosfórico, polifosfato, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosforoso, referido al peso total de los componentes (a) a (g), es menor a 0,5% en peso, de modo particular preferiblemente menor a 0,1% en peso, más preferiblemente menor a 0,05% en peso, aún más preferiblemente menor a 0,01% en peso y en particular menor a 0,001% en peso.

55 Cuando el poliuretano de acuerdo con la invención debiera estar presente como espuma de poliuretano, las mezclas de reacción de acuerdo con la invención contienen aún agentes (e) propelentes. Al respecto, pueden

usarse todos los agentes propelentes conocidos para la fabricación de poliuretanos. Estos pueden contener agentes propelentes químicos y/o físicos. Tales agentes propelentes se describen por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.4.5. Al respecto, se entienden por agentes propelentes químicos, compuestos que por reacción con isocianato forman productos gaseosos. Son ejemplos de tales agentes propelentes agua o ácidos carboxílicos. Al respecto, se entiende por agentes propelentes físicos los compuestos que están disueltos o emulsificados en los materiales de carga de la fabricación de poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de la formación de poliuretano. Al respecto, son por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales y/o dióxido de carbono líquido. Al respecto, el agente propelente puede ser usado en cualquier cantidad. Preferiblemente el agente propelente es usado en una cantidad tal que la espuma de poliuretano resultante exhibe una densidad de 10 a 850 g/L, de modo particular preferiblemente 20 a 800 g/L y en particular 25 a 500 g/L. De modo particular preferiblemente se usan agentes propelentes que contienen agua.

Como agentes de alargamiento de cadena y agentes de entrecruzamiento (f) pueden usarse compuestos con por lo menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, que exhiben un peso molecular de menos de 400 g/mol, en los que las moléculas con dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianato son denominadas como agentes de alargamiento de cadena y moléculas con más de dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos son denominadas como agentes de entrecruzamiento. Sin embargo, al respecto también pueden evitarse los agentes de alargamiento de cadena o de entrecruzamiento. Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede sin embargo mostrarse como ventajosa la adición de agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o dado el caso también mezclas de ellos.

Si se usan agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (f), pueden usarse los agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento conocidos para la preparación de poliuretanos. Estos son preferiblemente compuestos de bajo peso molecular con grupos funcionales reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, glicol y diaminas. Por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.2 y 3.3.2 se indican otros agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento de bajo peso molecular posibles.

Además, pueden usarse sustancias auxiliares y/o aditivos (g). Al respecto, pueden usarse todas las sustancias auxiliares y aditivos conocidos para la preparación de poliuretanos. Por ejemplo se mencionan sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, agentes propelentes, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático. Tales sustancias son conocidas y son descritas por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 3.4.4 y 3.4.6 a 3.4.11.

En general, en la fabricación del poliuretano de acuerdo con la invención, para la reacción se aplican los poliisocianatos (a), los polioles (b), el hidrocarburo alifático con 2 a 15 átomos de carbono (d), que contiene por lo menos un heteroátomo, elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro, y dado el caso el agente (e) propelente y agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento (f), en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes (b), (c), (d) y dado el caso (e) y (f), es de 0,75 a 1,5:1, preferiblemente 0,80 a 1,25:1. En caso que el plástico celular contenga al menos parcialmente grupos isocianurato, comúnmente se usa una relación de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes (b), (c), (d) y dado el caso (e) y (f) de 1,5 a 20:1, preferiblemente 1,5 a 8:1. Una relación de 1:1 corresponde al respecto a un índice de isocianato de 100.

Las sustancias de partida (a) a (g) especiales para la fabricación de los poliuretanos de acuerdo con la invención se diferencian solo ligeramente en cada caso de manera cualitativa y cuantitativa, cuando como poliuretano de acuerdo con la invención debiera fabricarse un poliuretano termoplástico, una espuma blanda, una espuma semidura, una espuma dura o una espuma integral. Así, por ejemplo para la fabricación de poliuretanos masivos no se usa un agente propelente así como para el poliuretano termoplástico se usan predominantemente sustancias de partida estrictamente difuncionales. Además, por ejemplo mediante la funcionalidad y la longitud de cadena del compuesto de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, se varía la elasticidad y dureza del poliuretano de acuerdo con la invención. Tales modificaciones son conocidas por los expertos.

Por ejemplo en los documentos EP 0989146 o EP 1460094 se describen los reactivos para la fabricación de un poliuretano masivo, en los documentos PCT/EP2005/010124 y EP 1529792 se describen los reactivos para la fabricación de una espuma blanda, en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3a edición 1993, capítulo 5.4 se describen los reactivos para la fabricación de una espuma semidura, en el documento PCT/EP2005/010955 se describen los reactivos para la fabricación de una espuma dura y en los documentos EP 364854, US 5506275 o EP 897402 se describen los reactivos para la fabricación de una espuma integral. A los

reactivos descritos en estos documentos se añade entonces en cada caso el hidrocarburo alifático con 2 a 15 átomos de carbono (d), que contiene por lo menos un heteroátomo, elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro.

5 Además, la presente invención comprende un procedimiento para la fabricación de poliuretanos de acuerdo con la invención, en el cual se mezclan (a) poliisocianato, (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos, dado el caso (c) catalizador, (d) hidrocarburo alifático con 2 a 15 átomos de carbono, el cual contiene por lo menos un heteroátomo, elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro, dado el caso (e) agente propelente, dado el caso (f) agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento y dado el caso (g) sustancias auxiliares y/o aditivos, hasta dar una mezcla de reacción, y se deja reaccionar la mezcla de reacción hasta dar el poliuretano, en el que el hidrocarburo (d) alifático no contiene ésteres de ácido fosfórico, polifosfato, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosforoso.

15 Al respecto, los poliuretanos de acuerdo con la invención muestran un excelente comportamiento de envejecimiento, en particular en el almacenamiento en caliente por 7 días a 140 °C o el envejecimiento en caliente y húmedo durante 3 ciclos de 5 horas en el autoclave a 120 °C y 100% de humedad relativa. Mediante el uso de los hidrocarburos (d) alifáticos pudo mejorarse en particular la resistencia a la tracción, como también la elongación máxima. Al respecto, el almacenamiento en caliente y húmedo así como el almacenamiento en caliente ocurrieron de acuerdo con DIN EN ISO 2440. Otra ventaja de la presente invención es que los hidrocarburos (d) alifáticos son compatibles con los poliols. Mediante ello los componentes de poliol en el procedimiento de dos componentes, que contienen los hidrocarburos (d) alifáticos de acuerdo con la invención, son usualmente muy estables al almacenamiento. Otra ventaja de los poliuretanos de acuerdo con la invención es la baja decoloración en el almacenamiento en caliente.

20 La invención debería ser aclarada a continuación mediante los ejemplos.

Materiales de partida:

25 Poliols A: polieterol con un número de OH de 35 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2.7, a base de óxido de etileno y óxido de propileno, un contenido de óxido de propileno de 84% en peso y un contenido de óxido de etileno de 14% en peso

Poliols B: poliols injertado con contenido de sólidos de 45% (estireno-acrilonitrilo) en poliols A como poliols vehículo

30 Poliols C: polieterol con un número de OH de 27 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2.5, a base de óxido de etileno y óxido de propileno, un contenido de óxido de propileno de 78% en peso y un contenido de óxido de etileno de 21% en peso

BDO: 1,4-butanodiol

MEG: Monoetilenglicol

Isopur Pasta negra de la compañía ISL-Chemie

SA-21050:

35 Polycat Catalizador de la compañía Air Products

15:

Jeffcat Catalizador de la compañía Huntsman

ZF10:

Jeffcat Catalizador de la compañía Huntsman

40 DPA:

DABCO: Compuestos clorados de trietilendiamina

Cl1: 1,3-dicloro-2-propanol

Cl2: 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol

Cl3: 2-(2-cloroetoxi)etanol

45 Cl4: bis(2-(2-cloroetoxi)etil) éter

ES 2 704 427 T3

Cl5: TCPP

Cl6: 3-cloro-1-propanol

Cl7: 3-cloro-2,2-dimetil-1-propanol

Cl8: 1-cloro-2-propanol

5 Cl9: Cerechlor S45 (parafina C₁₅-C₁₇ clorada, 45% Cl de la compañía INEOS)

Br1: 3-bromo-1-propanol

Isocianato A: 4,4'-MDI modificado con carbodiimida con un contenido de NCO de 27.8

La mezcla A fue preparada mediante mezcla de los siguientes componentes:

79.9 partes en peso de (TI.) poliol A

10 4.8 partes en peso de poliol B

8.1 partes en peso de MEG

5.0 partes en peso de Isopur SA-21050

0.6 partes en peso de agua

0.8 partes en peso de Polycat 15

15 0.8 partes en peso de Jeffcat ZF10

0.25 - 2.0 partes en peso de compuestos halogenados Cl1 a Cl9 o Br1 de acuerdo con la tabla 1

Se mezclaron mutuamente la mezcla A y el componente A de isocianato así como el compuesto clorado de acuerdo con la tabla 1, a un índice de isocianato de 102 y se colocaron en un molde cerrado, de modo que se obtuvieron partes moldeadas con un promedio de densidad de 380 g/L.

20 Isocianato B: mezcla de 85 partes de 4,4'-MDI modificado con carbodiimida y 15 partes de difenilmetanodisocianato polimérico PMDI con un contenido de NCO de 27.1

La mezcla B fue preparada mediante mezcla de los siguientes componentes:

85.3 partes en peso (TI.) de poliol A

10.0 partes en peso de poliol C

25 2.5 partes en peso de agua

1.5 partes en peso de trietanolamina

0.2 partes en peso de Jeffcat DPA

0.5 partes en peso de Jeffcat ZF10

0.5 partes en peso de Cl1

30 Se mezclaron mutuamente la mezcla B y el componente B de isocianato a un índice de isocianato de 104.5 y se colocaron en un molde cerrado, de modo que se obtuvieron partes moldeadas con un promedio de densidad de 137 g/L.

Isocianato C: mezcla de 85 partes de 4,4'-MDI modificado y 15 partes de difenilmetanodisocianato polimérico PMDI con un contenido de NCO de 24.6

35 Se preparó la mezcla C mezclando los siguientes componentes:

86.6 partes en peso (TI.) de poliol A

11.0 partes en peso de BDO

0.1 partes en peso de agua

ES 2 704 427 T3

0.3 partes en peso de DABCO

2.0 partes en peso de Isopor SA-21050

0.4 - 1.0 partes en peso de (TI.) compuestos clorados de acuerdo con la tabla 3

- 5 Se mezclaron mutuamente la mezcla C y el componente C de isocianato así como el compuesto clorado de acuerdo con la tabla 4, a un índice de isocianato de 103 y se colocaron en un molde cerrado, de modo que se obtuvieron partes moldeadas con un promedio de densidad de 800 g/L.

Para la determinación de los valores de medición para las propiedades mecánicas se procedió de acuerdo con los siguientes estándares.

Propiedad	Dimensión	Norma DIN
Dureza	Shore A	53505
Resistencia a la tracción	kPa	1798
Elongación	%	1798
Densidad	g/mm ³	845

- 10 Para la ejecución del almacenamiento en caliente y el envejecimiento en caliente y húmedo, se procedió de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2440.

Tabla 1: propiedades mecánicas de las espumas integrales obtenidas, antes y después del almacenamiento en caliente durante 7 días a 140°C sin adición de compuestos clorados (Ref.) así como por adición del respectivo compuesto clorado CI1 a CI9 y Br1 en las concentraciones indicadas, dadas en cada caso en partes en peso referidas al peso total de la mezcla A.

15

Tabla 1

Propiedad de densidad: 380 g/L		Ref.	CI1 0.4 TI	CI2 0.9 TI	CI2 1.8 TI	CI3 1.0 TI	CI4 0.6 TI	CI4 2.4 TI
Resistencia a la tracción kPa	Valor 0	2369	2173	2340	2171	2180	2240	2179
	Valor final	1011	2005	1843	2177	1525	1426	1755
	Cambio.	-57%	-8%	-21%	0%	-30%	-36%	-19%
Elongación %	Valor 0	106	103	113	114	110	103	110
	Valor final	17	123	106	131	67	63	101
	Cambio.	-84%	+19%	-6%	+15%	-39%	-39%	-8%

Continuación de la tabla 1

Propiedad de densidad: 380 g/L		Ref.	Comp. CI5 0,5 TI	C16 0.5 TI	CI6 1.0 TI	CI7 1.2 TI	CI8 1.0 TI	Br10 1.0 TI	Br10 2.0 TI
Resistencia a la tracción kPa	Valor 0	2369	2266	2243	2215	2299	2444	2346	2036
	Valor final	1011	1131	1657	2192	1890	2180	1745	2216
	Cambio.	-57%	-51%	-26%	-1%	-18%	-11%	-26%	+9%
Elongación %	Valor 0	106	105	109	111	113	125	104	93
	Valor final	17	29	82	90	90	124	90	108
	Cambio.	-84%	-73%	-25%	-19%	-20%	-1%	-14%	+16%

ES 2 704 427 T3

Tabla 2: Propiedades mecánicas de la espuma semidura obtenida, antes y después del almacenamiento en caliente durante 7 días a 140°C sin adición de compuesto clorado (Ref.) así como por adición del compuesto clorado CI1 en 0.5 partes en peso referidas al peso total de la mezcla B.

Tabla 2

Propiedad de densidad: 137 g/L		Ref.	CI1 0.5 TI
Resistencia a la tracción kPa	Valor 0	426	417
	Valor final	258	355
	Cambio.	-39%	-15%
Elongación %	Valor 0	84	86
	Valor final	50	63
	Cambio.	-41%	-27%

5

Tabla 3: Propiedades mecánicas de la espuma integral obtenida, antes y después del almacenamiento en caliente durante 14 días a 150°C sin adición de compuesto clorado (Ref.) así como con adición de los compuestos clorados CI1 y CI3 en las concentraciones indicadas, dadas en cada caso en partes en peso referidas al peso total de la mezcla C.

Tabla 3

Propiedad de densidad: 800 g/L		Ref.	CI1 0.4 TI	CI3 1.0 TI
Resistencia a la tracción kPa	Valor 0	4038	4136	4049
	Valor final	1284	2226	1596
	Cambio.	-71%	-46%	-60%
Elongación %	Valor 0	87	115	102
	Valor final	26	66	59
	Cambio.	-70%	-43%	-42%

10

Tabla 4: Propiedades mecánicas de la espuma integral obtenida, antes y después del almacenamiento en caliente y húmedo, durante 3 ciclos de 5 horas a 120°C y 100% de humedad, en el autoclave, por adición de los respectivos compuestos clorados CI1 y CI4 en las concentraciones indicadas, dadas en cada caso en partes en peso referidas al peso total de la mezcla A.

Tabla 4

Propiedad de densidad: 380 g/L		Ref.	Comp. 1.0 TI	CI1 1.4 TI	CI2 2.7 TI	CI4 2.4 TI	CI6 2.0 TI	CI8 1.5 TI
Resistencia a la tracción kPa	Valor 0	2326	2386	2285	2350	2333	2010	2211
	Valor final	963	1127	1769	1225	1377	1688	1847
	Cambio.	-59%	-53%	-23%	-48%	-41%	-16%	-17%
Elongación %	Valor 0	110	116	109	110	108	116	115
	Valor final	70	87	128	69	92	93	137
	Cambio.	-36%	-25%	+17%	-37%	-15%	-20%	+19%

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de poliuretanos en el cual se mezclan
 - (a) poliisocianato,
 - (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos,
 - 5 (c) catalizadores que contienen catalizadores incorporables de amina, en los que como catalizadores incorporables se usan compuestos que, aparte del o los grupos reactivos frente a los isocianatos, exhiben uno o varios grupos amino alifáticos terciarios, y en los que el por lo menos un grupo amino terciario porta dos radicales elegidos independientemente uno de otro de entre radical metilo y etilo, así como otro radical orgánico,
 - 10 (d) hidrocarburo alifático con 2 a 15 átomos de carbono, que contiene por lo menos un heteroátomo elegido de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno y azufre, y por lo menos un átomo de bromo y/o cloro, y dado el caso
 - (e) agente propelente,
 - (f) agente de alargamiento de cadena y o agente de entrecruzamiento y
 - (g) sustancias auxiliares y/o aditivos
- 15 hasta dar una mezcla de reacción, y se deja reaccionar la mezcla de reacción hasta dar el poliuretano, en el que el hidrocarburo (d) alifático no contiene ésteres de ácido fosfórico, polifosfato, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosforoso.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo (d) alifático contiene uno o varios átomos de cloro.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el hidrocarburo (d) alifático exhibe grupos reactivos frente a los poliisocianatos (a).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el hidrocarburo (d) alifático no contiene átomos de fósforo.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el hidrocarburo (d) alifático contiene por lo menos 30% en peso de átomos de cloro y/o bromo.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la fracción del hidrocarburo (d) alifático, referida al peso total de los componentes (a) a (g), es menor a 3% en peso.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los compuestos (b) poliméricos con grupos reactivos frente a los isocianatos contienen polieteroles.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los catalizadores incorporables portan 1 a 2 grupos reactivos frente a los isocianatos.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el poliuretano es una espuma de poliuretano con un promedio de densidad de 20 a 850 g/L.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la espuma de poliuretano es una espuma integral de poliuretano con un promedio de densidad de 150 a 500 g/L.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el poliuretano es una espuma blanda de poliuretano con un promedio de densidad de 20 a 100 g/L.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el poliuretano es un poliuretano compacto con un promedio de densidad de más de 850 g/L.
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque el poliuretano es un revestimiento para cable.
14. Poliuretano, producible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Uso de poliuretanos de acuerdo con la reivindicación 14 en el espacio interior de medios de transporte.