

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 049**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2009 PCT/EP2009/065783**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10058036**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2009 E 09775134 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2350178**

54 Título: **Método para producir una composición que forma una espuma ignífuga**

30 Prioridad:

24.11.2008 EP 08169803

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

15.04.2019

73 Titular/es:

**SOUDAL (100.0%)
Everdongenlaan 20
2300 Turnhout, BE**

72 Inventor/es:

**DIRCKX, VEERLE y
GEBOS, PETER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 709 049 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

Método para producir una composición que forma una espuma ignífuga

La presente invención se refiere a un método para producir una composición que forma espumas de un componente que contiene al menos una composición prepolimérica orgánica para producir una espuma ignífuga mediante la extrusión de la composición que forma la espuma desde un recipiente sometido a presión, tal como se define en la primera reivindicación.

Antecedentes de la invención

Actualmente las espumas poliméricas, tal como las espumas de poliuretano, se usan de manera generalizada, siendo particularmente acentuado su empleo en aplicaciones para la construcción de edificios. Debido a su facilidad de aplicación y a su eficiencia, las espumas de poliuretano de un componente encuentran muchos usos en aplicaciones para la construcción, por ejemplo, como material de relleno en el montaje de ventanas o puertas en edificios, como material de relleno para volúmenes vacíos o pasos en paredes para la instalación de tuberías. En estas aplicaciones, las propiedades de ignifugidad de las espumas tienen cada vez más importancia y ahora las espumas pueden tener que alcanzar los niveles estándar establecidos por las autoridades oficiales.

En las espumas tradicionales de poliuretano (PU) en aerosol de un componente, las propiedades ignífugas se aseguran mediante la presencia de diferentes ingredientes tales como halógenos, en particular polioles y plastificantes que contienen bromo y cloro; ingredientes líquidos que contienen fósforo, por ejemplo, fosfatos, fosfonatos, polioles, incluyendo los tipos halogenados; isocianatos aromáticos, tales como MDI (metilendifenil diisocianato) y TDI (tolueno diisocianato) y poliéster polioles que presentan mejores propiedades ignífugas que los poliéster polioles. En este último grupo los poliéster polioles aromáticos presentan mejores rendimientos que los de tipo alifático. Además, en espumas con cantidades mayores de celdillas cerradas, el uso de hidrocarburos fluorados como propelentes da como resultado mejores propiedades ignífugas, en comparación con las formulaciones que contienen propano / butano / DME. Es significativo que todos estos ingredientes sean líquidos. El uso de ingredientes sólidos en tales composiciones formadoras de espumas da como resultado la separación y decantación en el envase aerosol de estos sólidos en la mezcla de viscosidad relativamente baja de isocianatos, polioles, plastificantes y propelentes.

Sin embargo, las espumas que se han desarrollado más recientemente (por ejemplo, las basadas en isocianatos alifáticos, isocianato bajo en monómero, polímeros de isocianato bajos en monómero, polímeros terminados en silano,...) contienen cantidades significativamente más bajas de isocianatos aromáticos. Puesto que estas formulaciones contienen menos isocianatos, son más "blandas" que las espumas tradicionales y la producción de la formulación formadora de espuma, el uso de plastificantes que a menudo son una buena fuente de halógenos o fósforo, es menos evidente. La combinación de una cantidad reducida de isocianato y del contenido de plastificante ignífugo en la formulación da como resultado que las propiedades ignífugas necesarias son mucho más difíciles de conseguir cuando se compara con las formulaciones producidas a partir de ingredientes usados de manera convencional.

Las composiciones de un componente que producen espuma contienen habitualmente un prepolímero, una mezcla propelente y aditivos y a menudo están contenidas en bidones de aerosol presurizados desechables. La espuma se forma cuando se dispensa el prepolímero a partir del bidón. El prepolímero se endurece en contacto con la humedad del aire.

Descripción de la técnica anterior

El documento de la patente de Estados Unidos US2004/0122119 describe un método para la fabricación de una espuma ignífuga de poliuretano y/o de poliisocianurato de dos componentes, que comprende introducir partículas de grafito expansibles en el husillo de un extrusor y usar el husillo del extrusor para mezclar el grafito expansible con una dispersión del isocianato o una dispersión del polioli. El isocianato y el polioli se introducen en el husillo como formulaciones separadas que luego se hace que reaccionen. El husillo asegura una mezcla homogénea de los reactivos de isocianato y polioli y asegura que se consigue una distribución homogénea del grafito expansible en toda la composición que forma espuma. El documento de la patente de Estados Unidos US2004/0122119 describe una formulación de espuma de dos componentes que, preferiblemente, se hace reaccionar en un husillo extrusor, inmediatamente antes de producir la espuma. De manera alternativa, se pueden producir dispersiones de grafito en el polioli o en el isocianato en un extrusor, seguidas por la mezcla de los restantes componentes en un procedimiento de mezcla convencional o de pulverización a alta presión, para producir la espuma. En la patente US2004/0122119 no se usa ningún prepolímero y tampoco existe preocupación acerca de la estabilidad con el tiempo o el período de caducidad de las dispersiones de grafito en bidones presurizados.

El documento de la patente EP0716109A1 describe una mezcla semi-prepolimérica que contiene un agente expansor. Dicha mezcla se prepara combinando los reactivos y el agente expansor y se introduce en un recipiente sometido a presión en una o varias etapas y se agita, para producir una espuma de PU de un único componente. Se

puede incorporar grafito expansible como material ignífugo. La patente EP0716109A1 no usa un prepolímero que tiene un contenido de monómero de isocianato menor de 3 % en peso.

5 El documento de la patente DE 19926312A1 describe una composición que forma espumas de poliuretano de un componente en un bidón aerosol sometido a presión, que comprende una mezcla propelente, un prepolímero de isocianato y de 2 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 15 % en peso de un producto ignífugo tal como grafito expansible, en la que el prepolímero de isocianato se puede formar dentro del bidón de aerosol, o se puede suministrar antes al bidón aerosol. El documento de la patente DE 19926312A1 no describe el uso de un prepolímero que tiene un contenido de monómero de isocianato menor de 3 % en peso.

10 El documento de la patente US-A-5.834.529 describe una mezcla de un semi-prepolímero de isocianato presurizada con un contenido de isocianato de 5 a 25 %, que contiene un agente expansor. La mezcla de prepolímero tiene una viscosidad baja, fluye libremente y se puede obtener haciendo reaccionar lignina alcoxilada que contiene hidroxilos o mezclas de tales ligninas y compuestos polihidroxilados libres de lignina, con poliisocianatos orgánicos, en un recipiente de reacción en presencia de al menos un agente expansor, o tratando posteriormente los
15 semi-prepolímeros de isocianato formados sin agente expansor con al menos un agente expansor. Si es necesario, los recipientes a presión se pueden tratar en un aparato agitador o volteador para mezclar exhaustivamente los semi-prepolímeros de isocianato y los agentes expansores. La patente US-A-5.834.529 resuelve el problema de proporcionar un prepolímero hecho de compuestos que contienen lignina como nuevos materiales de partida, para posibilitar la producción de productos de poli-adición de poli-isocianato que tienen propiedades mecánicas diferentes y para proporcionar nuevos usos posibles. La lignina se considera como un importante material de desecho que se
20 obtiene de manera inevitable como subproducto en la producción de celulosa o de pasta de papel a partir de la madera. El prepolímero puede contener 5-50 partes de grafito en la forma expandida, como material ignífugo, por cada 100 partes en peso de la mezcla de semi-prepolímero de isocianato.

25 Las mezclas de semiprepolímero de isocianato y lignina presurizadas se pueden preparar mediante métodos conocidos. Según una variante del procedimiento, el compuesto polihidroxilado se hace reaccionar con el poliisocianato, para dar el prepolímero de isocianato. El prepolímero se mezcla con otros aditivos, se introduce en un recipiente bajo presión y se añade el agente expansor. Según otra variante del procedimiento, la preparación del prepolímero de isocianato se lleva a cabo en presencia de agentes expansores en un recipiente a presión adecuado. La mezcla de semi-prepolímero de isocianato obtenida se puede luego envasar en bidones aerosol adecuados.

30 La mezcla de semi-prepolímero de isocianato presurizada descrita en el documento de la patente US-A-5.834.529 contiene ya grafito expandido. El grafito expandido es un polvo fino que se separa del resto del contenido del bidón lo que supone su coagulación y la formación de bloques de grafito expandido de un tamaño de partícula que es demasiado grande como para permitir la extrusión por la boquilla del bidón. Esto conducirá a válvulas bloqueadas, un contenido no homogéneo en el bidón aerosol y a una distribución desigual e irregular de las propiedades de la
35 espuma. El documento de la patente US-A-5.834.529 no describe si el tamaño de las partículas de grafito o la viscosidad del prepolímero podrían ser o no de importancia para las propiedades del producto final expelido en forma de espuma.

40 Según las enseñanzas de la patente DE19619421 los agentes ignífugos de los sistemas aerosol de espumas de uno o dos componentes deberían ser miscibles y químicamente compatibles con el resto del contenido del bidón y deberían ser pulverizables. Respecto de la capacidad de pulverización, esto quiere decir que los productos ignífugos deberían ser líquidos y tener una viscosidad que se adapte a la viscosidad del líquido contenido en el bidón aerosol, y no deberían experimentar gelificación.

El documento de la patente WO2004/092259 describe que el uso de materiales ignífugos sólidos en mezclas productoras de espumas de un componente en bidones aerosol no es apropiado, debido a la coagulación de las partículas sólidas y/o al bloqueo de las válvulas.

45 El documento de la patente US-B2-6.752.292 describe un conjunto de cartuchos para dispensar *in situ* una espuma de dos componentes, con un poliol de alta viscosidad contenido en un cartucho y un isocianato de alta viscosidad contenido en el otro cartucho. Uno o ambos de los cartuchos contienen grafito expansible. Ambos cartuchos se abren a una boquilla de mezcla común alargada, extremadamente fina. Se puede obtener una distribución fina del grafito en la espuma producida debido a que en la boquilla de mezcla se mezclan los dos componentes altamente
50 viscosos y el grafito expansible, utilizando un mezclador estático y la boquilla de mezcla tiene una relación longitud / anchura de 10-20. La boquilla tiene un diámetro de 2-5 mm, lo cual permite utilizar partículas de grafito de 0,1-0,3 mm de longitud. Las cantidades óptimas de grafito varían de 10 a 20 %.

55 La composición de prepolímero que forma espuma usada en las espumas de un componente tiene, sin embargo, una viscosidad que es significativamente más baja que la de los componentes de una formulación de dos componentes. Como resultado de ello, no se puede conseguir la dispersión homogénea de grafito expansible en la composición que forma espuma de un componente, que además muestra una estabilidad suficiente una vez almacenada durante un período más largo de tiempo para permitir producir una espuma con propiedades homogéneas. La distribución no homogénea del grafito en la composición que forma espuma dará inevitablemente como resultado una distribución no homogénea de grafito en la espuma expelida, lo que produce variaciones en las

propiedades de la espuma. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones que forman espuma de un componente que permitan obtener una distribución homogénea de grafito en la espuma expelida.

Descripción de la invención

5 La presente invención aspira a proporcionar un procedimiento para producir una composición que forma espuma de un componente que muestra buenas propiedades de resistencia al fuego e ignifugidad incluso en ausencia de los plastificantes a base de halógenos y los propelentes que contienen flúor convencionales, en la composición que forma la espuma, incluso con un contenido residual bajo de isocianato monómero.

10 El problema de proporcionar un procedimiento para producir una composición que forma espuma de un componente que muestra buenas propiedades de resistencia al fuego e ignifugidad incluso en ausencia de los plastificantes a base de halógenos y los propelentes que contienen flúor convencionales se resuelve con un procedimiento que muestra las características técnicas de la parte de caracterización de la primera reivindicación.

Para ello, el procedimiento de la presente invención se caracteriza por que:

- se proporcionan en el recipiente la composición de prepolímero y de 0,5 a 30 % en peso respecto del peso de prepolímero de grafito expansible;
- 15 - se cierra el recipiente herméticamente y se presuriza mediante inyección en el recipiente cerrado de al menos parte del propelente sometido a presión y
- el contenido del recipiente se somete a movimiento para provocar la mezcla del prepolímero, el grafito expansible y el propelente,
- 20 - la composición de prepolímero se prepolimeriza al menos parcialmente cuando se añade el grafito expandible y el prepolímero tiene un contenido de monómero de isocianato de menos de 3 % en peso respecto del peso total del prepolímero.

El propelente se puede añadir bien de una vez o bien en dos o más partes. El propelente puede ser un único propelente pero también se puede usar adecuadamente una mezcla de dos o más propelentes.

25 Dentro del alcance de esta invención, la expresión "composición de prepolímero" se refiere a una composición que contiene el prepolímero orgánico y los materiales de relleno y aditivos habituales, excepto el propelente que se considera un componente separado. Cuando se extrude, el prepolímero se expande y se endurece en contacto con la humedad del aire.

30 Para conseguir la mezcla óptima del grafito expansible y la composición de prepolímero, la composición de prepolímero tiene preferiblemente una viscosidad de al menos 40.000 mPa.s a 20 °C, más preferiblemente al menos 60.000 y lo más preferible, al menos 75.000.

Habitualmente, la composición de prepolímero tendrá una viscosidad por debajo de 1.500.000, preferiblemente inferior a 1.250.000, y, lo más preferible, por debajo de 900.000 mPa.s a 20 °C.

35 La composición de prepolímero y grafito expansible se puede o bien suministrar al recipiente aerosol como una mezcla o bien la composición de prepolímero y grafito expansible se puede suministrar en forma de componentes separados que se mezclan *in situ* en el recipiente.

40 Tradicionalmente, las formulaciones de un componente que forman espumas para aplicaciones de aerosol de prepolímeros de base polioliol – poliisocianato se producen *in situ* en el recipiente en el cual se almacenan y a partir del cual se expelen para formar la espuma. Para ello, los componentes para el prepolímero, en particular los polioliol, los isocianatos, los aditivos habituales y los propelentes, se suministran a un bidón aerosol, se homogeneizan dentro del mismo y se deja que se produzca el proceso de polimerización para formar el prepolímero, en el bidón. En el curso de la prepolimerización la viscosidad de la mezcla en el bidón aumenta lentamente durante las primeras 24 horas, desde alrededor de 500 MPa.s a 20 °C hasta una viscosidad 10 o incluso 1000 veces mayor. Debido a que la reacción de prepolimerización es exotérmica, el prepolímero que resulta de la prepolimerización tiene una temperatura relativamente más alta y una viscosidad relativamente más baja que la viscosidad de los componentes que se hacen reaccionar a temperatura ambiente.

45 Cuando se analizan los problemas que se producen con las espumas poliméricas de un componente a partir de una composición de prepolímero producida según el procedimiento de producción *in situ* tradicional descrito en el párrafo previo, los inventores han observado que la adición de sólidos a la mezcla de los reactivos que formarían el prepolímero conduce habitualmente a la separación y sedimentación del sólido en una zona inferior del bidón y a menudo incluso a la coagulación de los sólidos en forma de grumos. Ello se atribuye a la baja viscosidad inicial de la mezcla. Es difícil de conseguir la homogeneización de los grumos con la mezcla líquida de baja viscosidad en el bidón: el bidón no contiene ningún útil o herramienta de mezcla y se ha encontrado que la simple agitación del aerosol es incapaz de resolver el problema. El riesgo de las inhomogeneidades es que se bloquee la válvula del

bidón cuando se extrude la espuma, lo cual obstaculiza la extrusión del contenido del bidón aerosol. A menudo, los grumos se quedan en la parte de atrás del bidón mientras se extrude la espuma, lo que conduce a propiedades de la espuma diferentes a aquellas para las que se había diseñado el sistema. Por lo tanto, no se usan sólidos para espumas convencionales de uno o de dos componentes.

5 Los inventores han observado ahora que añadiendo grafito expansible al polímero preformado, después de que se haya producido una prepolimerización al menos parcial de las materias primas que forman el prepolímero, se puede obtener una dispersión de grafito en el prepolímero que es suficientemente uniforme y estable en el tiempo. Una formulación al menos parcialmente prepolimerizada o un polímero al menos parcialmente preformado tienen una viscosidad mucho más alta que la formulación que forma la espuma antes de la prepolimerización y esto facilita la
10 homogeneización del grafito expansible dentro del polímero preformado. Los inventores han observado que, aunque la adición posterior del propelente provoca que disminuya la viscosidad del polímero preformado y de la composición prepolimérica, esto no afecta de manera adversa a las propiedades ignífugas de la composición que forma espuma. Los inventores han observado, específicamente, que la agitación manual del recipiente con el contenido preparado como se ha descrito previamente es suficiente para conseguir o restaurar una dispersión suficientemente
15 homogénea del grafito expansible en la composición que forma la espuma cuando se extrude la espuma. Además, incluso si la separación del grafito expansible tuviera lugar en el bidón aerosol, la estructura en capas del grafito expansible asegura que se separe cualquier apilamiento de partículas sólidas que se produzca en el bidón, de tal forma que se puede conseguir fácilmente la re-homogeneización del contenido del bidón aerosol simplemente agitando el bidón, siempre y cuando el grafito expansible se añada al polímero preformado, es decir, a la
20 composición de prepolímero. Se ha encontrado que, con frecuencia, la agitación manual es suficiente para obtener una mezcla que, una vez extruida, produce una espuma en la cual el grafito expansible está distribuido de forma suficientemente homogénea.

Dentro del alcance del método de esta invención, después de añadir el grafito y el propelente, el recipiente cerrado herméticamente se puede agitar en un grado tal que se consigue una mezcla virtualmente homogénea de todos los
25 componentes, pero esto no es obligatorio y también será suficiente una mezcla de menor extensión. La mezcla homogénea no es un requisito necesario, puesto que es de uso común agitar el bidón cerrado antes de su empleo, para producir la espuma. Los inventores han encontrado que la viscosidad de la formulación contenida en el bidón es suficientemente baja como para conseguir una buena redistribución del grafito expansible en la mezcla de la composición del prepolímero.

30 Los inventores han observado que con la composición formadora de espuma según el método de esta invención, el grafito expansible se distribuye de manera suficientemente homogénea en la espuma que se extrude del recipiente, durante todo el período de vida útil del bidón aerosol. Cuando sale del recipiente, se ha encontrado que el grafito expansible es capaz de exponerse cuando se expone al fuego o a altas temperaturas.

Los inventores han encontrado, además, que la presente invención permite obtener una espuma con las
35 propiedades ignífugas requeridas, incluso cuando se usan compuestos que tienen cantidades muy bajas de halógenos o que no los tienen. En las composiciones de la técnica anterior, las propiedades ignífugas eran inducidas por la presencia de cantidades predeterminadas de ingredientes que contienen halógenos, en particular cloro o bromo. La reducción o ausencia de tales ingredientes es importante ya que la legislación medioambiental actual busca reducir el uso de compuestos que contienen halógenos para la producción de espumas. Sin embargo, la
40 presencia de grafito expansible no excluye la incorporación de plastificantes que contienen halógenos en la composición que forma la espuma.

Dentro del alcance de la presente invención, "grafito expansible" quiere decir una composición de grafito de partículas de grafito con forma de placas que tiene una estructura en láminas y un tamaño de partícula medio inferior a 3000 micrómetros, preferiblemente por debajo de 500 micrómetros, siendo lo más preferible inferior a 300
45 micrómetros. Las personas expertas en la técnica pueden determinar la cantidad de grafito expansible incorporada en el bidón aerosol teniendo en cuenta las propiedades de la espuma y la volatilidad de la matriz. De esta forma, las concentraciones de grafito pueden variar de 0,5 a 30 % en peso, preferiblemente de 3 a 20 % en peso, y lo más preferible, de 7 a 15 % en peso respecto del peso de prepolímero. De forma similar, la cantidad de propelente incorporada en el bidón aerosol, puede determinarse por los expertos en la técnica teniendo en cuenta la naturaleza
50 de la formulación contenida en el bidón.

El grafito expansible ignífugo se fabrica por oxidación de grafito por ejemplo en ácido sulfúrico. Una vez que se ha establecido la intercalación mediante la inserción de un compuesto de intercalación entre las capas de la estructura de grafito oxidado en capas, el grafito se neutraliza, se lava y se seca. Se puede obtener grafito expansible con propiedades ignífugas por ejemplo en proveedores tales como Nyacol US, UCAR Graph-Tech Inc. El grafito oxidado
55 es capaz de expandirse hasta 300 veces su tamaño original cuando se calienta. El grado de expansión depende del tamaño de las láminas, de la pureza del grafito y de la naturaleza y concentración del compuesto de intercalación.

En la presente invención, se prefiere el uso de grafito expansible con un pH comprendido entre 5 y 9, preferiblemente entre 6 y 8 y preferiblemente con un pH neutro de aproximadamente 7.

La tecnología previamente descrita permite formular un bidón aerosol presurizado con un prepolímero que tiene propiedades mejoradas de resistencia al fuego. Esto es particularmente importante en el caso de los prepolímeros orgánicos terminados en grupos NCO o silano, que se pueden formular de tal forma que las propiedades ignífugas de la espuma respondan a los criterios de la norma para las clases B2 y B1 según el estándar DIN4102, o de las clases D y E, así como de las clases B y C según la norma EN 13501-1, incluso con un contenido de halógeno y/o de isocianato monomérico insignificantes. Los prepolímeros convencionales contienen hasta 10 o incluso 20 por ciento en peso de isocianato monomérico sin reaccionar que suma a las propiedades ignífugas.

Esta tecnología permite también proporcionar bidones aerosol presurizados con un valor de GWP (potencial de calentamiento global, por sus siglas en inglés) inferior a 150, requerido por la regulación EC 842/2006 desde el 7 de mayo de 2008 y es particularmente importante para las composiciones de prepolímeros orgánicos terminados en grupos silano o NCO, aunque no se limita a ellas. Esta regulación restringe el uso de los propelentes que contienen flúor, que desempeñan un papel esencial en las propiedades ignífugas de las espumas de un componente.

El método de la presente invención es particularmente adecuado para su uso con composiciones de prepolímero orgánicas que contienen prepolímeros terminados en grupos NCO o silano. La composición formadora de espuma de esta invención puede contener una mezcla de varios prepolímeros, pero habitualmente contiene un único tipo de prepolímero.

El prepolímero terminado en grupos NCO se puede formar mediante la reacción química de cualquier tipo de compuesto poli o mono-hidroxilado o de una mezcla de dos o más de ellos con cualquier tipo de compuesto isocianato en la proporción de mezcla apropiada. Para el objetivo de producir composiciones formadoras de espuma en aerosol de un componente, estos compuestos poli o mono-hidroxilados son principalmente poliéter alcoholes o poliéster alcoholes, que pueden tener pesos moleculares y grados de funcionalidad ampliamente variables. Los isocianatos pueden ser alifáticos o aromáticos o bien una mezcla de dos o más isocianatos diferentes.

Entre los isocianatos adecuados para su uso en la presente invención se incluyen los poliisocianatos, en particular poliisocianatos alifáticos, ciclo-alifáticos, aril-alifáticos y aromáticos. Se prefieren particularmente los di y/o poliisocianatos comunes disponibles industrialmente, que pueden contener grupos uretano. Ejemplos de isocianatos disponibles de manera industrial son los producidos por ejemplo por BAYER, BASF/ELASTOGRAN, HUNTSMAN, DOW, ONGRO, etc., disponibles comercialmente bajo marcas registradas como respectivamente Desmodur, Lupranate, Suprasec, Voranate, Ongronate; isoforondiisocianato (IPDI), tolueno diisocianato (TDI), 1,5-diisocianatonaftaleno (NDI), tri-isocianatotrimetilmetano, 1,6-di-isocianatohexano (HDI) y 2,4 o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI). Los isocianatos, sus isómeros o sus derivados (por ejemplo, aductos de biuret o alofanato) se pueden usar tal cual o como una mezcla de dos o más compuestos. Se prefieren especialmente los isocianatos aromáticos 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano diisocianatos, polimetilén polifenil isocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano diisocianatos y polimetilén polifenil isocianatos (MDI polimérico, PMDI) y sus mezclas. Como pueden entender fácilmente los expertos en el campo de la química de las espumas de poliuretano, los isocianatos se pueden modificar, en la medida en que los isocianatos escogidos son capaces de hacer reaccionar los compuestos hidroxílicos con un uretano.

Los compuestos hidroxílicos adecuados para su uso en la presente invención son poliéter o poliéster alcoholes o una mezcla de dos o más de los mismos que contienen grupos hidroxilo funcionales, conocidos para la producción de adhesivos y selladores elastoméricos de poliuretano y espumas rígidas, semirígidas o flexibles. Los polioles poliéter/poliéster pueden contener también grupos amino. Los polioles adecuados para su uso en la presente invención tienen un peso molecular promedio de 100 a 4500 y una funcionalidad de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3. Dentro del alcance de esta invención, es posible usar un único tipo de compuesto hidroxílico o una mezcla de dos o más compuestos hidroxílicos diferentes.

El polímero terminado en grupos silano se puede formar mediante un proceso de reacción de una etapa o de dos etapas. En el proceso de dos etapas, primero se forma un polímero terminado en isocianato mediante la reacción del compuesto mono o poli-hidroxilado descrito previamente, con cualquier tipo de compuesto isocianato en la proporción adecuada de mezcla, y, posteriormente, los grupos NCO del polímero así obtenido se hacen reaccionar con compuestos de tipo aminosilano. Particularmente adecuados para esta reacción son los denominados alfa-alcoxi aminosilanos, en los que el grupo alcoxi está en posición alfa respecto del grupo órgano-funcional y que son muy reactivos frente al agua. En el proceso de una sola etapa, un compuesto hidroxílico, o una mezcla de dos o más compuestos hidroxílicos diferentes se hacen reaccionar con un isocianato-alcoxisilano. Particularmente adecuados para esta reacción son los denominados alfasilanos, tal como los descritos a continuación.

El grupo órgano-funcional reactivo con OH es, preferiblemente un grupo -NCO.

Los componentes de silano reactivos frente a grupos NCO responden generalmente a la fórmula general $X-(CH_2)_n-SiR^3_z(OR^4)_{3-z}$, en la cual R^3 representa un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenoilo o arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R^4 representa un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono o un grupo ω -oxaalquilo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono en total y z es 0 o 1, n = 1, 2 o 3 y X representa el grupo reactivo OH o NCO. Los más preferidos son los compuestos en los cuales R^4 es un grupo metilo y z es 0 o 1, es decir, los compuestos dimetoxi o trimetoxi silano terminados. El grupo X reactivo frente a NCO contiene un átomo de hidrógeno activo, tal

como los grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{SH}$, epoxi u $-\text{OH}$. El más preferido es el grupo alcoxi en posición alfa respecto del grupo órgano-funcional, lo cual implica $n = 1$. Un alfa silano reactivo frente a NCO especialmente adecuado es el (N-fenilaminometil) dimetoxisilano.

5 Los componentes de silano reactivos frente a grupos OH tienen la fórmula general $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}^3_z(\text{OR}^4)_{3-z}$, en la cual la terminación de silano es como se ha descrito en el párrafo previo. El grupo órgano-funcional reactivo frente a OH puede ser un grupo $-\text{NCO}$. Lo más preferido es la posición alfa del grupo órgano-funcional respecto del grupo alcoxi, lo que implica que $n = 1$.

10 Según el método de esta invención, cualquier polímero o mezcla de polímeros con una viscosidad mayor de 40.000 mPa.s a 20 °C se puede combinar con grafito expansible, aditivos y propelentes en un bidón aerosol presurizado para generar una espuma polimérica con propiedades ignífugas. Particularmente interesantes son los prepolímeros con un contenido de monómero isocianato menor de 3 % en peso respecto del peso total de prepolímero y las formulaciones de espuma en un bidón aerosol presurizado pueden basarse en estos prepolímeros con un contenido de monómero isocianato menor de 1 % en peso respecto del peso total de la formulación de espuma.

15 La composición de prepolímero basada en un prepolímero terminado en grupos silano o NCO pueden contener además una cantidad de un catalizador, para acelerar la reacción de los compuestos en la etapa de la formación del prepolímero y para acelerar la reacción de endurecimiento con la humedad después de que la mezcla de reacción se expela fuera del bidón. Para la formación del uretano y la reacción de endurecimiento con la humedad de los polímeros de uretano terminados NCO se usan principalmente catalizadores aminados. El catalizador aminado puede tener una amina primaria, secundaria o terciaria, siendo particularmente preferidos los catalizadores con aminas terciarias.

20 Ejemplos de catalizadores adecuados para la formación de uretanos son la dimetiletanolamina (DMEA), la tetrametiliminobispropilamina (Polycat 15), la N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), la tetraetilendiamina (Dabco/TEDA), etc. Muy preferiblemente, el catalizador de amina es un compuesto de dimorfolina tal como dimorfolinopoliétilen glicol (PC Cat 1 KSC), 2,2'-dimorfolinodietiléter (DMDEE), siendo especialmente preferido el 2,2'-dimorfolinodietiléter. Los catalizadores de dimorfolina están presentes en el compuesto de la presente invención preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 3 partes en peso, y más preferiblemente de 0,4 a 1 parte en peso. Si se desea, se pueden usar compuestos organometálicos, como mercapturos de estaño o dilaurato de dibutilestaño (DBTDL, por sus siglas en inglés).

30 La reacción de endurecimiento con la humedad de los prepolímeros terminados en grupos silano puede ser catalizada por un ácido, una base o un metal. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, fosfato de butilo, cloruro de benzoilo, compuestos de estaño, compuestos de hierro, aminas...

35 Preferiblemente, la composición de prepolímero de esta invención comprenderá también una cantidad de al menos un tensioactivo y/o un abridor de celdillas para proporcionar estabilidad a la estructura celular de la espuma durante los procesos de dispensado, endurecimiento y post-expansión, que se producen como resultado de la generación de CO_2 mediante la reacción del isocianato libre con la humedad atmosférica y/o de la expansión de los propelentes. Los tensioactivos ayudan a controlar la proporción de celdillas abiertas a celdillas cerradas lo cual, a su vez, proporciona estabilidad dimensional y afecta a la presión de espumado de la espuma endurecida final. Ejemplos de tensioactivos de tipo polisiloxano polioxiálquileno disponibles comercialmente adecuados para su uso en la presente invención son aquellos usados típicamente en las aplicaciones de espumas de poliuretano (rígidas, flexibles o semirígidas), tales como los suministrados por AIR PRODUCTS, GOLDSCHMIDT, SCHILL & SEILACHER, BYK CHEMIE, GE SILICONES, etc. Los tensioactivos están presentes en la mezcla de la composición de la presente invención en una cantidad de 0,1 a 4,0 partes en peso.

40 A la composición de prepolímero se pueden añadir también componentes no reactivos para controlar la viscosidad de la mezcla polimérica o para modificar la dureza de la espuma final (plastificantes). Estos son, por ejemplo, fosfatos líquidos (por ejemplo TCPP, fosfato de cresilo, ...), fosfonatos líquidos (por ejemplo TEP), parafinas cloradas u otros reductores de viscosidad o materiales ignífugos líquidos usados comúnmente (ftalatos, mesamoll,...).

45 Finalmente, todos los ingredientes de la composición del prepolímero, incluyendo el prepolímero, el catalizador, los tensioactivos y plastificantes y otros aditivos posibles, pero sin limitarse a ellos, se añaden al recipiente aerosol bien por separado o bien en forma de premezcla. El grafito expansible se puede añadir también de forma separada o en forma de premezcla con uno o más de los componentes de la composición de prepolímero, y se añade después de formar el prepolímero. Una vez finalizada la adición de todos los componentes, el recipiente aerosol se cierra y se añaden los propelentes. Habitualmente, a partir de ahí el contenido del aerosol se homogeneizará mediante agitación.

50 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención:

Ejemplo de comparación 1

- 5 Se produce una formulación que forma espuma de un componente en un bidón aerosol mediante el procedimiento de producción "convencional" *in situ*. Así, se añaden a un bidón aerosol 333 g de MDI polimérico (metildifenildiisocianato) y 280 g de una mezcla de polioli. 100 g de la mezcla de polioli contienen de 35 g de TCPP (fosfato de tricloroisopropilo), 5 g de estabilizante de silicio / abridor de celdillas, 1 g de DMDEE (dimorfolinodimetiléter), 52 g de Voranol CP1055, 7 g de Daltolac R252. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 130 g de un propelente (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón mediante agitación.

Ejemplo de comparación 2

- 10 Se produce una formulación que forma espuma de un componente en un bidón aerosol mediante el procedimiento de producción "convencional" *in situ*. Así, se añaden a un bidón aerosol 333 g de MDI polimérico (metildifenildiisocianato) y 280 g de una mezcla de polioli. 100 g de la mezcla de polioli contienen de 35 g de TCPP (fosfato de tricloroisopropilo), 5 g de estabilizante de silicio / abridor de celdillas, 1 g de DMDEE (dimorfolinodimetiléter), 52 g de Voranol CP1055, 7 g de Daltolac R252. Se añaden 50 g de grafito expansible en la parte superior de la mezcla así obtenida antes de que se pueda producir la formación del prepolímero. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 130 g de un propelente (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón mediante agitación.

Ejemplo de comparación 3

- 20 Se forman 613 g de un prepolímero terminado en grupos NCO haciendo reaccionar 333 g de MDI polimérico (metildifenildiisocianato) y 280 g de una mezcla de polioli. 100 g de la mezcla de polioli contienen de 35 g de TCPP (fosfato de tricloroisopropilo), 5 g de estabilizante de silicio / abridor de celdillas, 1 g de DMDEE (dimorfolinodimetiléter), 52 g de Voranol CP1055, 7 g de Daltolac R252. Se añaden en un bidón aerosol 613 g del polímero terminado en grupos NCO. Se añaden 50 g de grafito expansible en la parte superior de la mezcla así obtenida. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 130 g de un propelente (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón mediante agitación.

Ejemplo de comparación 4

- 30 Se forma un prepolímero terminado en grupos silano haciendo reaccionar 88,3 g de TDI con 110,5 g de Voranol P400 en condiciones controladas en un reactor. El polímero terminado en grupos NCO se termina en sus extremos mediante la reacción consecutiva con 107,5 g de N-fenilmetildimetoxisilano (100 % de conversión de grupos NCO). Se añaden 17 g de VTMO (viniltrimetoxisilano) y 10 g de un estabilizador de espumas (compuesto de organosilicio) y se homogeneizan. El prepolímero (viscosidad = 20.000 cP a 20 °C) se añade a un recipiente aerosol. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 102 g de propelentes (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón mediante agitación.

Ejemplo de comparación 5

- 35 Se forma un prepolímero terminado en grupos silano haciendo reaccionar 88,3 g de TDI con 110,5 g de Voranol P400 en una proporción 2:1 en condiciones controladas en un reactor. El polímero terminado en grupos NCO se termina en sus extremos mediante la reacción consecutiva con 107,5 g de N-fenilmetildimetoxisilano. Se añaden 17 g de VTMO (viniltrimetoxisilano) y 10 g de un estabilizador de espumas (compuesto de organosilicio) y se homogeneizan. El prepolímero (viscosidad = 20.000 cP a 20 °C) se añade a un recipiente aerosol. Se añade un 13 % peso/peso de grafito expansible en la parte superior. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 102 g de propelentes (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón mediante agitación.

Ejemplo 6

- 45 Se añaden a un recipiente aerosol 500 g de un prepolímero terminado en grupos NCO bajo en monómero Desmodur VP LS 2397 (viscosidad de 10.000 mPa.s a 50 °C), 15 g de un estabilizador de espuma (compuesto de organosilicio) y 5 g de DMDEE que se añaden en la parte superior. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 95 g de propelentes (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón mediante agitación.

Ejemplo 7

- 50 Se añaden a un recipiente aerosol 500 g de un prepolímero terminado en grupos NCO bajo en monómero Desmodur VP LS 2397, 15 g de un estabilizador de espuma (compuesto de organosilicio), 5 g de DMDEE y 70 g de grafito expansible que se añaden en la parte superior. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 95 g de propelentes (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón mediante agitación.

Ejemplo de comparación 8

5 Se forma un prepolímero terminado en grupos silano haciendo reaccionar 88,3 g de TDI con 110,5 g de Voranol P400 en una proporción 2:1 en condiciones controladas en un reactor. El polímero terminado NCO se termina en sus extremos mediante la reacción consecutiva con 107,5 g de N-fenilmetildimetoxisilano. Se añaden 17 g de VTMO (viniltrimetoxisilano) y 10 g de un estabilizador de espumas (compuesto de organosilicio) al polímero así obtenido y se homogeneiza la mezcla. El prepolímero de este modo obtenido (viscosidad = 20.000 cP a 20 °C) se añade a un recipiente aerosol. Se añade un 13 % peso/peso de grafito expansible (marca registrada "Sigraflex" comercializada por la empresa SGL Carbon) en la parte superior. El bidón se cierra herméticamente con una válvula y se añaden 102 g de propelentes (propano-butano-dimetiléter). Se homogeneiza el contenido del bidón sometiendo el bidón a agitación.

Tabla 1: resultados de ensayos de las espumas extruidas respecto del estándar DIN 4102, parte 1.

	Resultado del ensayo B2	Comentarios
Ejemplo 1	Negativo	Contenido del aerosol homogéneo en el bidón
Ejemplo 2	Negativo	Contenido del aerosol no homogéneo en el bidón. El grafito forma una capa sólida en el fondo del bidón. No se puede conseguir la rehomogeneización del contenido del bidón mediante agitación.
Ejemplo 3	Positivo	Contenido del aerosol homogéneo en el bidón. Prepolímero de poliuretano terminado en grupos NCO; formulación de la espuma libre de halógenos. Propiedades ignífugas eficaces.
Ejemplo 4	Negativo	Contenido del aerosol homogéneo en el bidón
Ejemplo 5	Positivo	Contenido del aerosol homogéneo en el bidón. Prepolímero de poliuretano terminado con grupos silano; formulación de la espuma libre de halógenos. Propiedades ignífugas eficaces.
Ejemplo 6	Negativo	Contenido del aerosol homogéneo en el bidón
Ejemplo 7	Positivo	Contenido del aerosol homogéneo en el bidón. Prepolímero de isocianato bajo en monómero; formulación de la espuma libre de halógenos. Propiedades ignífugas eficaces.
Ejemplo 8	Negativo	Contenido del aerosol homogéneo en el bidón. El grafito expandido no revela el comportamiento intumescente del grafito expandible. No se obtiene ignifugidad eficiente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una composición formadora de espuma de un componente que contiene al menos una composición de un prepolímero orgánico para producir una espuma ignífuga mediante la extrusión de la composición formadora de espuma a partir de un recipiente presurizado, caracterizado por que se suministran al recipiente la composición de prepolímero y de 0,5 a 30 % en peso de grafito expansible respecto del peso de prepolímero, después de lo cual el recipiente se cierra herméticamente y se presuriza mediante inyección de al menos parte del propelente sometido a presión en el recipiente cerrado y los contenidos del recipiente se someten a movimiento para provocar la mezcla de la composición de prepolímero, de grafito expansible y de propelente, en el que la composición de prepolímero se prepolimeriza al menos parcialmente cuando se añade el grafito expansible y en el que el prepolímero tiene un contenido de monómero de isocianato menor de 3 % en peso respecto del peso total del prepolímero.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de prepolímero y el grafito expansible se suministran al recipiente como una premezcla.
3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de prepolímero y el grafito expansible se suministran al recipiente como componentes por separado y se mezclan *in situ* en el recipiente.
4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que la composición de prepolímero orgánico contiene un prepolímero que es un prepolímero con grupos terminales NCO o silano.
5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado por que el prepolímero terminado en grupos silano se produce por la reacción de un prepolímero terminado en grupos NCO con un aminosilano, preferiblemente un alfa alcoxiaminosilano.
6. Un método según la reivindicación 4, caracterizado por que el prepolímero terminado en grupos silano se produce en un proceso de una etapa mediante reacción de un compuesto con grupos OH funcionales escogidos en el grupo formado por un polieterpoliol, unpoliesterpoliol o sus mezclas, en el que al menos parte de los grupos OH funcionales de la cadena principal reaccionan con un isocianato-alcoxisilano, preferiblemente un alfa alcoxisilano.
7. Un método según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por que como alcoxisilano se emplea un silano que responde a la fórmula general $X-(CH_2)_n-SiR^3_z(OR^4)_{3-z}$, en la cual:
- R^3 representa un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenoilo o arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;
 - R^4 representa un grupo alquilo que tiene 1-2 átomos de carbono o un grupo ω -oxoalquilo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo;
 - z es 0 o 1;
 - n = 1, 2 o 3
 - X representa el grupo reactivo OH o NCO.