



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 721 628

(51) Int. CI.:

C08L 75/04 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01) C08K 3/02 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C09K 21/14 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 26.11.2013 PCT/CA2013/000980

(87) Fecha y número de publicación internacional: 30.05.2014 WO14078943

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 26.11.2013 E 13856686 (4)

30.01.2019 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2922921

(54) Título: Espuma polimérica a base de isocianato con mejores propiedades ignífugas

(30) Prioridad:

26.11.2012 US 201261796956 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 02.08.2019

(73) Titular/es:

PROPRIETECT L.P. (100.0%) 100 King Street West Suite 1600 1 First Canadian **Place** Toronto, ON M5X 1G5, CA

(72) Inventor/es:

SCHMIDT, HERBERT; NG, GEORGE; TANG, LE; PEPIC, PETAR y **ULMAN, DOROTA**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Espuma polimérica a base de isocianato con mejores propiedades ignífugas

Campo de la invención

5

15

20

45

50

En uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a una espuma polimérica a base de isocianato y a un procedimiento para la producción de la misma. Más particularmente, la presente invención se refiere a una espuma polimérica a base de isocianato que tiene, entre otras, propiedades inflamables en comparación con las espumas de la técnica anterior. En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir dicha espuma polimérica basada en isocianato.

Descripción de la técnica anterior

Las espumas basadas en isocianato, tales como las espumas de poliuretano, son comunes en la técnica. En general, los expertos en la técnica entienden que los polímeros basados en isocianato son poliuretanos, poliureas, poliisocianuratos y sus mezclas.

También se conoce en la técnica la producción de polímeros basados en isocianato espumados. De hecho, una de las ventajas de los polímeros a base de isocianato en comparación con otros sistemas poliméricos es que la polimerización y la formación de espuma pueden ocurrir in situ. Esto da como resultado la capacidad de moldear el polímero mientras se está formando y expandiendo.

Una de las formas convencionales de producir una espuma de poliuretano es conocida como la técnica "de un solo disparo". En esta técnica, el isocianato, un poliol adecuado, un catalizador, el agua (que actúa como agente de expansión reactivo y que puede complementarse opcionalmente con uno o más agentes de expansión físicos) y otros aditivos se mezclan al mismo tiempo utilizando, por ejemplo, una mezcla por compresión (por ejemplo, a alta presión). Generalmente, si se fuera a producir una poliurea, el poliol sería reemplazado por una poliamina adecuada. Un poliisocianurato puede ser el resultado de una ciclotrimerización del componente de isocianato. Las poliureas o los poliisocianuratos modificados con uretano son conocidos en la técnica. En cualquier caso, los reactivos se mezclarían a fondo muy rápidamente usando una técnica de mezcla adecuada.

Otra técnica para producir polímeros a base de isocianato espumado se conoce como la técnica del "prepolímero". En esta técnica, un prepolímero se produce haciendo reaccionar el poliol y el isocianato (en el caso de un poliuretano) en una atmósfera inerte para formar un polímero líquido terminado con grupos reactivos (por ejemplo, restos de isocianato o restos de hidrógeno activo). Para producir el polímero espumado, el prepolímero se mezcla completamente con un poliol de peso molecular más bajo (en el caso de producir un poliuretano) o una poliamina (en el caso de producir una poliurea modificada) en presencia de un agente de curado y otros aditivos, según sea necesario.

Convencionalmente, las espumas de polímeros a base de isocianato, particularmente las espumas de poliuretano han encontrado una aplicación generalizada en una variedad de aplicaciones automotrices.

La gestión del ruido y la vibración es un problema importante para los fabricantes de vehículos, ya que el ruido de la cabina es un factor importante en la experiencia de confort de los pasajeros de automóviles. Por lo tanto, las medidas de reducción de ruido y vibración se incorporan rutinariamente en los vehículos de motor. Estas medidas de reducción a menudo utilizan espumas de poliuretano flexibles. Sin embargo, a tales espumas se les exige típicamente que muestren uno o más propósitos funcionales sin tener que poner en compromiso la reducción de ruidos y la absorción de vibraciones, por ejemplo, las aplicaciones técnicas requieren un alto grado ignífugo, en algunos casos, una calificación V-0 de la norma de laboratorios 94 de Underwriters (UL 94).

La técnica anterior muestra una serie de enfoques para lograr diversos niveles de pirorresistencia en una espuma a base de isocianato tal como una espuma de poliuretano.

Un enfoque implica el uso de aditivos ignífugos en espumas de poliuretano y es bastante conocido. También se conocen métodos para impartir pirorresistencia que combinan carbonato de calcio, hidróxido de amonio u otro compuesto inorgánico, compuesto de ácido halofosfórico, melamina u otro compuesto similar con un poliol. Sin embargo, se debe agregar una gran cantidad de dicho compuesto para impartir pirorresistencia, lo que a menudo da como resultado problemas considerables en relación con las propiedades, capacidad de moldeo, economía, etc.

Los métodos para preparar espumas de poliuretano flexibles ignífugas también pueden incluir agregar un éster de ácido fosfórico halogenado como agente ignífugo a una composición para espuma de poliuretano a base de poliéster o poliéter y usar un agente ignífugo reactivo que añada un átomo de fósforo o halógeno al compuesto polihidroxilado o poliisocianato orgánico, que es una materia prima de la espuma de poliuretano. Sin embargo, la espuma de uretano obtenida por estos métodos se decolora con el tiempo, la propia espuma se deteriora, y no se mantiene una pirorresistencia adecuada durante un período prolongado de tiempo porque el agente ignífugo se volatiliza.

Debido a las recientes tendencias ambientales y de mercado, se han conseguido soluciones ignífugas no halogenadas.

Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 6.765.034 [Nishida et al.] muestra una composición de poliuretano flexible ignífuga para su uso en aplicaciones de amortiguación y vibración del sonido que no contienen agentes ignífugos y que se basan en la selección de una mezcla específica de isocianato y poliol. Además, la inflamabilidad de dichas espumas se define solo con respecto a la prueba de inflamabilidad FMVSS302, que es una prueba de inflamabilidad menos dura en comparación con la prueba UL 94. El FMVSS (Estándar Federal de Seguridad de Vehículos de Motor) 302 es una prueba de llama horizontal que se relaciona con la tendencia que posee un material a fundirse (por lo tanto, sin propagación de llama) a diferencia de la prueba de la llama vertical UL 94 que describe la capacidad de un material para resistir la combustión.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La patente de Estados Unidos 6.765.035 [Eling et al.] muestra un procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano flexible a partir de una espuma de poliuretano rígida que comprende un agente ignífugo de fosfato orgánico en combinación con grafito expandible. El procedimiento para producir la espuma es un procedimiento de varios pasos que requiere un paso de trituración y un paso de calentamiento. Además, las espumas de poliuretano se evalúan mediante la prueba FMVSS 302 de propagación de llama menos rigurosa, sin mencionar el rendimiento de resistencia a la combustión de UL 94.

La patente de Estados Unidos 5.169.876 [Heitmann et al.] describe una espuma de poliuretano flexible que comprende niveles muy altos (de 20 a 50 por ciento en peso) de grafito expandible incorporado en las paredes celulares que cumplen la UL 94 V-0. Sin embargo, el procedimiento requiere una adición de poliol de flujo dividido en caliente en el que un flujo contiene el grafito expandible. Los altos niveles de grafito expandible y los complejos pasos del procedimiento contribuyen a un producto costoso y pueden afectar negativamente a las propiedades de la espuma resultante, como la resistencia a la tracción.

El documento JP 1998147623 describe una espuma de poliuretano flexible con una mezcla compleja de agentes ignífugos que comprende polifosfato de amonio, fósforo rojo y grafito expandible. Sin embargo, para cumplir con los requisitos de UL 94 V-2 o V-0, dichas espumas requieren de 4 a 9 veces la cantidad de polifosfato de amonio en comparación con la cantidad de fósforo rojo. Existe una necesidad no satisfecha de una composición de espuma de poliuretano ignífuga para aplicaciones de amortiguación del sonido y vibración que cumpla con los requisitos de UL 94 V-0, y el método para preparar dicha espuma, que es rentable, no requiere pasos de procedimiento múltiples adicionales respecto a los métodos convencionales. y no requiere mezclas complejas de agentes ignífugos y/o altos niveles de agentes ignífugos.

El número de publicación internacional WO 2012/067841 [Plaver et al. (Plaver)] muestra una formulación reactiva utilizada para fabricar una espuma de poliuretano flexible ignifuga que supuestamente es particularmente adecuada para su uso en aplicaciones técnicas de vehículos que requieren la amortiquación del sonido y el control de las vibraciones y un procedimiento para preparar dicha espuma. En particular, la espuma de poliuretano flexible ignifuga está hecha de una formulación reactiva que comprende un lado A que comprende uno o más isocianatos orgánicos (i) y un lado B que comprende uno o más componentes reactivos con isocianato (ii), un componente ignífugo (iii) que comprende una combinación de fósforo rojo (iii.a), grafito expandible (iii.b) y, opcionalmente, citrato de sodio (iii.c); en donde el componente ignífugo no contiene polifosfato de amonio y, opcionalmente, uno o más aditivos (iv), en donde la espuma resultante supuestamente alcanza una clasificación V-0 de 0,5 pulgadas (0,013 m) de acuerdo con el Ensayo de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters. En particular, Plaver muestra que el fósforo rojo (iii.a) está presente en una cantidad igual o inferior a 10 partes en función del peso total del lado B, preferiblemente igual o menor que 8 partes y, más preferiblemente, igual o menor a 6 partes, según el peso total del lado B - de hecho, en los ejemplos 1-4 en Player, el fósforo rojo se usa en una cantidad de 1,721-5,348 partes en peso, basado en el peso total del lado B. Player además muestra que el grafito expandible (iii.b) está presente en una cantidad igual o inferior a 10 partes en función del peso total del lado B, preferiblemente igual o menor que 8 partes y, más preferiblemente, igual o menor a 6 partes según el peso total del lado B-de hecho, en los Ejemplos 1-4 en Player, el grafito expandible se usa en una cantidad de 5,164-5,545 partes en peso, basado en el peso total del lado B

Plaver se refiere a la producción de una espuma que, como espuma virgen (es decir, recién producida), proporciona una calificación V-0 de 0,5 pulgadas (0,013 m) según la prueba de inflamabilidad de la norma de los Laboratorios Underwriters 94 de Plaver. Plaver no muestra ni sugiere ninguna espuma (poliuretano o de otro tipo) que proporcione una calificación V-0 de 0,25 pulgadas (0,006 m) de acuerdo con la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters. Más particularmente, Plaver no muestra ni sugiere ningún tipo de espuma (poliuretano o de otro tipo) que proporcione una calificación V-0 de 0,25 pulgadas (0,006 m) de acuerdo con la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters después del envejecimiento térmico de la espuma.

Una espuma de poliuretano que se usa en las aplicaciones técnicas de vehículos debe continuar teniendo una buena pirorresistencia con el tiempo. Debido a que la aplicación técnica es un entorno de temperatura relativamente alta, es particularmente importante que la espuma continúe pasando la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después del envejecimiento térmico de la espuma. Además, producir una espuma de

0,25 pulg. (7 mm) o 0,374 pulg. (10 mm) de grosor que pase la prueba de inflamabilidad 94 de los Laboratorios Underwriters es más difícil, ya que hay menos volumen y masa de espuma en comparación con una espuma de 0,5 pulg. espesor (13 mm). Esto es particularmente cierto cuando la densidad de la espuma es inferior a 1,5 libras por pie cúbico (pcf), por ejemplo, 1,3 pcf.

Por lo tanto, sería ventajoso disponer de una espuma que obviara o mitigara al menos algunas de las desventajas mencionadas anteriormente de la técnica anterior. Más particularmente, sería altamente ventajoso disponer de una espuma a base de isocianato (por ejemplo, una espuma de poliuretano) que proporcione una clasificación V-0 a 0,25 pulg. (7 mm) o 0,374 pulg. (10 mm) de espesor según la prueba de la norma 94 de inflamabilidad de los laboratorios Underwriters tras el envejecimiento térmico de la espuma. Sería particularmente ventajoso disponer de una espuma de este tipo con una densidad de menos de 1,5 libras por pie cúbico (pcf), por ejemplo, 1,3 pcf. Idealmente, tal espuma se produciría sin comprometer significativamente ninguna propiedad física de la espuma.

Compendio de la invención

Un objeto de la presente invención es obviar o mitigar al menos una de las desventajas mencionadas anteriormente de la técnica anterior.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una nueva espuma de polímero a base de isocianato.

Por consiguiente, en uno de sus aspectos, la presente invención proporciona una espuma de polímero a base de isocianato producida a partir de una mezcla de reacción que comprende:

(i) al menos un isocianato;

30

35

- (ii) al menos un compuesto activo que contiene hidrógeno;
- 20 (iii) fósforo rojo en una cantidad mayor que aproximadamente 10 partes en peso por 100 partes en peso de componente (ii); y
 - (iv) grafito expandible en una cantidad mayor que aproximadamente 10 partes en peso por 100 partes en peso de componente (ii).
- En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona una espuma de polímero a base de isocianato que proporciona una calificación V-0 de acuerdo con la prueba de inflamabilidad de la norma de los Laboratorios Underwriters 94 después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.
 - En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona una espuma de polímero a base de isocianato que proporciona una clasificación V-0 con un espesor de 7 mm según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.

En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona una espuma polimérica basada en isocianato que proporciona una clasificación V-0 de 10 mm de espesor según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters tras el envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.

En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona una espuma de polímero a base de isocianato que proporciona una clasificación V-0 con un grosor de 13 mm de acuerdo con la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.

- 40 En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona el uso de una combinación de fósforo rojo y grafito expandible para mejorar las propiedades ignífugas de un polímero a base de isocianato que ha sido envejecido durante 168 horas a 150°C y 600 horas a 120°C en comparación con una espuma no envejecida probada de acuerdo con la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters.
- En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona el uso de una combinación de fósforo rojo y grafito expandible para proporcionar una espuma de polímero a base de isocianato que tiene una clasificación V-0 según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después de envejecer muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.
- En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona el uso de una combinación de fósforo rojo y grafito expandible para proporcionar una espuma de polímero a base de isocianato que tiene una clasificación V-0 con un espesor de 7 mm según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150 C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.

En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona el uso de una combinación de fósforo rojo y grafito expandible para proporcionar una espuma de polímero a base de isocianato que tiene una clasificación V-0 a 10 mm de espesor de acuerdo con según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.

En otro de sus aspectos, la presente invención proporciona el uso de una combinación de fósforo rojo y grafito expandible para proporcionar una espuma de polímero a base de isocianato que tiene una clasificación V-0 con un espesor de 13 mm según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.

Así, los presentes inventores han descubierto un espuma de polímero a base de isocianato que mejora sus propiedades de inflamabilidad.

Más particularmente, los presentes inventores han descubierto que se puede producir una espuma de polímero a base de isocianato que tiene propiedades de inflamabilidad mejoradas si se incluye una cantidad particular de grafito expandible y fósforo rojo (como se describe a continuación) en la formulación utilizada para preparar la espuma. Las propiedades de inflamabilidad mejoradas incluyen la capacidad de las presentes espumas de polímero a base de isocianato de proporcionar una clasificación V-0 según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después del envejecimiento térmico de la espuma.

Tal como se utiliza en toda la memoria descriptiva, cuando se hace referencia al "envejecimiento por calor" de la presente espuma de polímero a base de isocianato, se pretende que signifique que muestras separadas de la espuma pasarán la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters después de que se sometan las muestras a envejecimiento en caliente durante (i) 168 horas a 150°C, y (ii) 600 horas a 120°C, respectivamente. Una ventaja particular de las presentes espumas de polímero basadas en isocianato es que proporcionan estas propiedades de inflamabilidad mejoradas en espesores de la espuma de 7 mm, 10 mm y 13 mm.

Una ventaja adicional es que estas propiedades de inflamabilidad mejoradas se pueden ver cuando se produce una espuma que tiene una baja densidad, es decir, menos de 1,5 pcf y, preferiblemente, alrededor de 1,3 pcf.

Las propiedades de inflamabilidad mejoradas se pueden ver tanto en las espumas moldeadas como en las planchas producidas de acuerdo con la presente invención. Esto hace que la presente invención sea útil en una serie de aplicaciones, particularmente en las aplicaciones de automóviles, tales como en los revestimientos del capó.

En una realización preferida, la espuma de polímero a base de isocianato adicional pasa la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters después de que la espuma haya envejecido durante 216 horas a 160°C.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

5

10

15

35

40

45

En uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a una espuma de polímero a base de isocianato producida a partir de una mezcla de reacción que comprende: (i) al menos un isocianato; (ii) al menos un compuesto activo que contiene hidrógeno; (iii) fósforo rojo en una cantidad mayor que aproximadamente 10 partes en peso de componente (ii); y (iv) grafito expandible en una cantidad mayor que aproximadamente 10 partes en peso por 100 partes en peso de componente (ii).

Preferiblemente, el polímero a base de isocianato se selecciona del grupo que comprende poliuretano, poliurea, poliuretano modificado con urea, poliurea modificada con uretano y poliuretano modificado con isocianuarato. Como se conoce en la técnica, el término "modificado", cuando se usa junto con un poliuretano o una poliurea, significa que hasta el 50% de los enlaces formadores de la estructura del polímero se han sustituido.

La selección de un isocianato adecuado para uso en la mezcla de reacción está dentro del alcance de cualquier persona experta en la técnica. En general, el compuesto de isocianato adecuado para su uso puede representarse por la fórmula general:

$Q(NCO)_i$

en donde i es un número entero de dos o más y Q es un radical orgánico que tiene la valencia de i. Q puede ser un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un grupo alquileno o arileno). Además, Q puede representarse por la fórmula general:

 $Q^{1}-Z-Q^{1}$

en la que Q^1 es un grupo alquileno o arileno y Z se elige del grupo que comprende -O-, -O- Q^1 -, -CO-, - Q^1 -N=C=N- Q^1 -, -S-, -S- Q^1 -S- y -SO₂-. Los ejemplos de compuestos de isocianato que se encuentran dentro del alcance de esta definición incluyen diisocianato de hexametileno, 1,8-diisocianato-p-metano, diisocianato de xililo, (OCNCH₂CH₂CH₂OCH₂O)₂, 1-metil-2,4-diisocianotoclociclohexano, diisocianatos de fenileneno, diisocianatos de

tolueno, clorofenileno, diisocianatos de clorofenileno, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato e isopropilbenceno-alfa-4-diisocianato.

En otra realización, Q también puede representar un radical de poliuretano que tiene una valencia de i. En este caso, Q(NCO)_i es un compuesto al que se hace referencia comúnmente en la técnica como prepolímero. Generalmente, un prepolímero puede prepararse haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un compuesto de isocianato (como se define en este documento anteriormente) con un compuesto que contiene hidrógeno activo (como se define más adelante en este documento), preferiblemente los materiales que contienen polihidroxilo o polioles descritos a continuación. En esta realización, el poliisocianato se puede usar, por ejemplo, en proporciones de aproximadamente 30 por ciento a aproximadamente 200 por ciento de exceso estequiométrico con respecto a la proporción de hidroxilo en el poliol. Dado que el procedimiento de la presente invención puede referirse a la producción de espumas de poliurea, se apreciará que en esta realización, el prepolímero podría usarse para preparar una poliurea modificada con poliuretano.

En otra realización, el compuesto de isocianato adecuado para uso en el procedimiento de la presente invención puede seleccionarse entre dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos, y entre diisocianatos poliméricos que tienen la fórmula general:

[Q"(NCO)_i]_i

en la que tanto i como j son números enteros que tienen un valor de 2 o más, y Q" es un radical orgánico polifuncional, y/o, como componentes adicionales en la mezcla de reacción, compuestos que tienen la fórmula general:

20 L(NCO)_i

10

15

30

35

40

45

en donde i es un número entero que tiene un valor de 1 o más y L es un átomo o radical monofuncional o polifuncional. Los ejemplos de compuestos de isocianato que entran dentro del alcance de esta definición incluyen diisocianato de etilfosfónico, diisocianato de fenilfosfónico, compuestos que contienen un grupo =Si-NCO, compuestos de isocianato derivados de sulfonamidas (QSO₂NCO), ácido ciánico y ácido tiociánico.

Véase también, por ejemplo, la patente británica número 1.453.258, para una discusión de los isocianatos adecuados.

Ejemplos no limitativos de isocianatos adecuados incluyen: diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de 1,4-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,5-naftaleno, 1-metil-2,4-diisocianato-5-clorobenceno, 2,4-diisocianato-s-triazina, 1-metil-2,4-diisocianato ciclohexano, diisocianato de p-fenileno, m-fenileno diisocianato, diisocianato de 1,4-naftaleno, diisocianato de dianisidina, diisocianato de bitolueno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno, bis-(4-isocianatofenil)metano, bis-(3-metil-4-isocianatofenil)metano, polimetileno polifenil poliisocianatos y sus mezclas.

Una clase particularmente preferida de isocianatos útiles en la presente espuma de polímero a base de isocianato son los denominados isocianatos de base aromática (por ejemplo, aquellos isocianatos basados en diisocianato de difenilmetano y/o diisocianato de tolueno). Cuando la presente espuma de polímero a base de isocianato se produce como una espuma en plancha, se prefiere usar diisocianato de difenilmetano polimérico y/o diisocianato de tolueno.

Un isocianato más preferido es una mezcla que comprende (i) un prepolímero de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y (ii) un derivado de carbodiimida basado en diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Preferiblemente, la mezcla comprende una relación en peso de (i):(ii) en el intervalo de 1:1 a 9:1.

Otro isocianato más preferido se selecciona del grupo que comprende diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno y sus mezclas, por ejemplo, una mezcla que comprende de 75 a 85 por ciento en peso de diisocianato de 2,4-tolueno y de 15 a 25 por ciento en peso de diisocianato de 2,6-tolueno.

El isocianato más preferido se selecciona del grupo que comprende diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado (modificado para licuar el diisocianato a temperatura ambiente) y sus mezclas.

Preferiblemente, el isocianato usado en el presente procedimiento tiene una funcionalidad en el intervalo de 2,0 a 2,8. Cuando la presente espuma de polímero a base de isocianato se produce como una espuma en plancha, se prefiere que la funcionalidad sea 2,7-2,8 cuando se usa MDI y 2,0 cuando se usa TDI.

El isocianato se usa preferiblemente en una cantidad para proporcionar un índice de isocianato, incluidos todos los equivalentes reactivos en la mezcla de reacción, en el intervalo de 60 a 120, más preferiblemente de 70 a 115, lo más preferiblemente de 85 a 115. Cuando la presente espuma de polímero a base de isocianato se produce como una espuma en plancha, se prefiere que el índice de isocianato esté por debajo de aproximadamente 80.

Si el procedimiento se utiliza para producir una espuma de poliuretano, el compuesto que contiene hidrógeno activo es típicamente un poliol.

La elección del poliol adecuado para su uso en el presente documento está dentro del alcance de cualquier experto en la técnica. Por ejemplo, el poliol puede ser un esqueleto terminado en hidroxilo de un miembro seleccionado del grupo que comprende poliéter, policarbonato, polidieno y policaprolactona. Preferiblemente, el poliol se selecciona del grupo que comprende polihidrocarburos terminados en hidroxilo, poliformales terminados en hidroxilo, triglicéridos de ácidos grasos, poliésteres terminados en hidroxilo, poliésteres terminados en hidroximetilo, perfluorometilenos terminados en hidroximetilo, glicoles de polialquileno-eter, glicoles de polialquilenoaril-eter y trioles de polialquileno-eter. Los polioles más preferidos se seleccionan del grupo que comprende ácido adípico-poliéster de etilenglicol, poli(butilenglicol), poli(propilenglicol) y polibutadieno terminado en hidroxilo; véase, por ejemplo, la patente británica número 1.482.213, para una discusión de polioles adecuados.

Un poliol preferido comprende polioles de poliéter. Preferiblemente, dicho poliol de poliéter tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000, más preferiblemente de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 4.000 a aproximadamente 7.000.

Cuando la presente espuma de polímero a base de isocianato se produce como una espuma en plancha, se prefiere que se haga uso de un poliol de polieter. Preferiblemente, tal poliol de polieter tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 3.000.

10

20

25

30

Además, es posible utilizar una técnica de prepolímeros para producir una espuma de poliuretano dentro del alcance de la presente invención. En una realización, se contempla que el prepolímero se prepare haciendo reaccionar un exceso de isocianato con un poliol (como se discutió anteriormente). El prepolímero podría hacerse reaccionar con otro poliol (igual o diferente al primer poliol) para producir una espuma de poliuretano o una amina para producir un poliuretano modificado con poliurea.

Si el procedimiento se utiliza para producir una espuma de poliurea, el compuesto que contiene hidrógeno activo comprende compuestos en los que el hidrógeno está unido a nitrógeno. Preferiblemente, tales compuestos se seleccionan del grupo que comprende poliaminas, poliamidas, poliiminas y poliolaminas, más preferiblemente poliaminas. Los ejemplos no limitantes de tales compuestos incluyen poliéteres terminados en amina primaria y secundaria. Preferiblemente, dichos poliéteres tienen un peso molecular mayor que aproximadamente 230 y una funcionalidad de 2 a 6. Dichos poliéteres terminados en amina se hacen típicamente a partir de un iniciador apropiado al que se añade un óxido de alquileno inferior con el poliol terminado en hidroxilo resultante posteriormente aminado. Si se usan dos o más óxidos de alquileno, pueden estar presentes como mezclas aleatorias o como bloques de uno u otro poliéter. Para facilitar la aminación, se prefiere especialmente que los grupos hidroxilo del poliol sean esencialmente todos los grupos hidroxilo secundarios. Normalmente, la etapa de aminación reemplaza a la mayoría, pero no a todos los grupos hidroxilo del poliol.

En otra realización, el polímero que contiene hidrógeno activo puede comprender un poliol polimérico, también 35 conocido como polioles de copolímero de injerto. Como se conoce en la técnica, tales polioles son generalmente dispersiones de polioles de poliéter que se rellenan con otros polímeros orgánicos. Dichos polioles poliméricos son útiles en la construcción de cargas o en la mejora de la dureza de la espuma en comparación con el uso de polioles no modificados. Los ejemplos no limitantes de polioles poliméricos útiles incluyen: polioles de copolímeros de crecimiento en cadena (por ejemplo, que contienen poli(acrilonitrilo) en partículas, poli (estireno-acrilonitrilo) y sus 40 mezclas), y/o polioles de copolímeros de crecimiento por etapas (por ejemplo, dispersiones PolyHarnstoff (PHD, por sus siglas en inglés), polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA), polioles de dispersión epoxi y sus mezclas). Para obtener más información sobre los polioles poliméricos, consúltese, por ejemplo, el Capítulo 2 de FLEXIBLE FOAM FUNDAMENTALS, Herrington et al. (1991) y las referencias citadas en éste. Si se usa un poliol polimérico, se prefiere mezclar el poliol polimérico con un poliol base. En general, se pueden usar mezclas que contienen poliol polimérico en una cantidad en el intervalo de 5 a 50 por ciento en peso de poliol no modificado presente en la 45 mezcla.

El polímero activo que contiene hidrógeno también puede ser un llamado poliol de base biológica. Según se utiliza a lo largo de esta memoria descriptiva, la expresión "polioles de base biológica" es una expresión genérica destinada a abarcar los polioles derivados de recursos renovables, como un aceite vegetal u otro material de origen biológico.

El poliol de base biológica preferido es un poliol a base de aceite vegetal. Ejemplos no limitativos de aceites vegetales adecuados de los cuales se pueden derivar tales polioles incluyen aceite de soja, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón, aceite de palma, aceite de colza, aceite de tung, aceite de pescado, aceite de cacahuete y sus combinaciones. También son útiles los aceites vegetales parcialmente hidrogenados y aceites vegetales modificados genéticamente, que incluyen el aceite de cártamo con alto contenido en ácido oleico, aceite de soja con alto contenido en ácido oleico, aceite de cacahuete con alto contenido en ácido oleico, aceite de colza de alto contenido en ácido erúcico (aceite de crambe).

Un método adecuado para preparar el poliol de base biológica (por ejemplo, a base de aceite vegetal) implica hacer reaccionar el aceite vegetal (o mezcla de aceites vegetales) con un peroxiácido, proporcionando un aceite vegetal epoxidado. Esencialmente, algunos o todos los dobles enlaces del aceite vegetal pueden estar epoxidados. El aceite vegetal epoxidado se puede hacer reaccionar adicionalmente con un alcohol, una cantidad catalítica de ácido fluorobórico y, opcionalmente, agua para formar el poliol. Tales polioles contienen todos los grupos hidroxilo secundarios.

Estos polioles de base biológica se pueden usar directamente en una mezcla de reacción para producir una espuma a base de isocianato tal como una espuma de poliuretano. Alternativamente, los polioles de base biológica pueden hacerse reaccionar con los aceites vegetales epoxidados descritos anteriormente en presencia de un catalizador de ácido fluorobórico y, opcionalmente, agua para formar un poliol de base biológica adecuado para uso en una mezcla de reacción para producir una espuma a base de isocianato tal como una espuma de poliuretano.

Se describen ejemplos de dichas preparaciones, por ejemplo, en una o más de:

- patente de Estados Unidos 6.686.435 [Petrovic et al.];
- patente de Estados Unidos 6.107.433 [Petrovic et al.];
- patente de Estados Unidos 6.573.354 [Petrovic et al.]; y

5

10

30

35

40

45

50

55

- patente de Estados Unidos 6.433.121 [Petrovic et al.].

Alternativamente, la reacción de epoxidación puede llevarse a cabo en condiciones que den como resultado un poliol con dobles enlaces residuales.

También son adecuados los polioles basados en aceite vegetal modificados preparados por un procedimiento de hidroformilación. En este procedimiento, un aceite vegetal se hace reaccionar con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de metal del Grupo VIII (por ejemplo, un catalizador de rodio) para formar un aceite vegetal hidroformilado. El aceite vegetal hidroformilado luego se hidrogena para formar el poliol a base de aceite vegetal modificado. Este procedimiento produce polioles que contienen todos los grupos hidroxilo primarios. Estos polioles se pueden usar directamente en una mezcla de reacción para producir una espuma a base de isocianato tal como una espuma de poliuretano. Alternativamente, pueden hacerse reaccionar con los aceites vegetales epoxidados descritos anteriormente en presencia de un catalizador de ácido fluorobórico y, opcionalmente, agua para formar un poliol adecuado para uso en una mezcla de reacción para producir una espuma basada en isocianato tal como una espuma de poliuretano.

Un poliol de base biológica preferido se describe en la publicación internacional número WO 2008/106769 [Stanciu et al.].

La mezcla de reacción mencionada anteriormente comprende además fósforo rojo en una cantidad mayor que 10 partes en peso por 100 partes en peso del componente (ii) (es decir, la cantidad total de compuesto(s) que contiene(n) hidrógeno activo). Preferiblemente, el fósforo rojo se usa en una cantidad mayor que 12 partes en peso, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 30 partes en peso, incluso más preferiblemente de 12 a 25 partes en peso, incluso más preferiblemente de 12 a 22 partes en peso por 100 partes en peso del componente (ii) (es decir, la cantidad total de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo). Cuando la presente espuma de polímero a base de isocianato se produce como una espuma moldeada, se prefiere incluso más preferiblemente de 14 a 16 partes en peso, lo más preferiblemente 15 en peso, por 100 partes en peso del componente (ii) (es decir, la cantidad total de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo). Cuando la presente espuma de polímero a base de isocianato se produce como una espuma en plancha, se prefiere incluso más preferiblemente de 18 a 22 partes en peso, lo más preferiblemente 20 en peso, por 100 partes en peso del componente (ii) (es decir, la cantidad total de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo).

El fósforo rojo utilizado en la mezcla de reacción mencionada anteriormente es inorgánico. El fósforo rojo inorgánico puede no tratarse o puede haber sido tratado superficialmente por una sustancia inorgánica y/o una sustancia orgánica (referida a continuación en este documento como fósforo rojo recubierto) y similares. Es especialmente preferible utilizar fósforo rojo recubierto en términos de estabilidad y facilidad de manejo. Los ejemplos no limitativos de productos de fósforo rojo útiles disponibles comercialmente incluyen NOVA REDTM y NOVA EXCELTM disponibles en Rin Kagaku Kogyo Co., HISHIGUARDTM disponible en Nippon Chemical Industries Co., y EXOLITTM RP6520 disponible en Clariant. El fósforo rojo puede ser puro, un concentrado o mezcla, solución o dispersión tixotrópica en un medio portador como aceite de ricino, difeniloctilfosfato, tris(cloropropil)fosfato (TCPP), etc., por ejemplo, EXOLITTM RP6590 (TP) y EXOLITTM RP 6580 disponibles de Clariant.

La mezcla de reacción mencionada anteriormente comprende además grafito expandible en una cantidad mayor que 10 partes en peso por 100 partes en peso del componente (ii) (es decir, la cantidad total de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo). Preferiblemente, el grafito expandible se usa en una cantidad mayor que 2 partes en peso, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 40 partes en peso, incluso más preferiblemente de 15 a 30 partes en peso, incluso más preferiblemente de 17 a

23 partes en peso, lo más preferiblemente 20 en peso, por 100 partes en peso de componente (ii) (es decir, la cantidad total de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo).

El grafito expandible es muy conocido en la técnica. Los ejemplos no limitativos de grafito expandible incluyen compuestos cristalinos que mantienen la estructura laminar del carbono que tiene incorporado un compuesto entre las capas de grafito mediante el tratamiento de grafito escamoso natural, grafito pirolítico, grafito Kish u otro polvo por ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico u otro ácido inorgánico similar y ácido nítrico concentrado, ácido perclórico, ácido permangánico, bicromato u otro agente oxidante fuerte. Preferiblemente, se usa grafito expandible que ha sido neutralizado por amoníaco, una amina inferior alifática, un compuesto de metal alcalino, un compuesto de metal alcalinotérreo o similares. Los ejemplos no limitantes de aminas inferiores alifáticas incluyen monometil amina, dimetil amina, trimetil amina, etil amina y similares. Los ejemplos de compuestos de metales alcalinos y compuestos de metales alcalinotérreos incluyen hidróxidos, óxidos, carbonatos, sulfatos, sales de ácidos orgánicos y similares de potasio, sodio, calcio, bario, magnesio y similares. Preferiblemente, los copos de grafito expandibles tienen un tamaño de 0,3 a 1,0 mm.

10

25

45

50

55

En una realización, el grafito expandible usado en la mezcla de reacción mencionada anteriormente está formado por grafito, con H₂SO₄ o SO₄²⁻, por ejemplo, que tiene dos valencias negativas libres, que se unen a dos valencias positivas libres de un anillo de hidrocarburo, incorporadas entre los planos de la malla de grafito. Cuando se quema la espuma de polímero a base de isocianato (por ejemplo, la espuma de poliuretano flexible), este grafito se expande de 100 a 200 veces su volumen, emitiendo SO₃ y/o SO₂ y agua. De este modo se forma una masa suelta y expandida que actúa de forma aislante.

20 Los ejemplos no limitativos de productos de grafito expandible útiles disponibles comercialmente incluyen NYAGRAPH™ disponible de Naycol Nano Technologies, Inc., CA-60S™ disponible de Nippon Kasei Chemical Co. y CALLOTEK™ disponible de Graphitwerk Kropfmuehlm AG.

La mezcla de reacción mencionada anteriormente puede comprender uno o más tipos de otros materiales adicionales que pueden ser útiles en el procedimiento de fabricación particular que se usa o para impartir las características deseadas a la espuma resultante. Los ejemplos no limitantes de estos otros materiales adicionales incluyen, por ejemplo, catalizadores, agentes de expansión, abridores de células, tensioactivos, reticulantes, extensores de cadena, agentes ignífugos (distintos del fósforo rojo, polifosfato de amonio expandible y citrato de sodio), rellenos, colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos, fibras de refuerzo, antioxidantes, conservantes, eliminadores de ácidos y cualquier mezcla de los mismos.

Por ejemplo, para preparar una espuma de poliuretano de la presente invención se requiere un agente de soplado, preferiblemente agua. Sin embargo, si la cantidad de agua no es suficiente para obtener la densidad deseada de la espuma, se puede emplear cualquier otra forma conocida de preparar espumas de poliuretano, como el uso de presión reducida o variable, el uso de un gas como el aire, N₂ y CO₂, el uso de agentes espumantes más convencionales como clorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, hidrocarburos y fluorocarburos, el uso de otros agentes espumantes reactivos; es decir, agentes que reaccionan con cualquiera de los ingredientes en la mezcla de reacción y, debido a esta reacción, liberan un gas que causa la mezcla con espuma y el uso de catalizadores que mejoran una reacción que conduce a la formación de gases como el uso de catalizadores que mejoran la formación de carbodiimida, como los óxidos de fosfoleno. También se pueden usar combinaciones de estas formas para preparar espumas. La cantidad de agente de soplado puede variar ampliamente y depende principalmente de la densidad deseada. El agua se puede utilizar como líquido a temperatura por debajo de la ambiente, ambiente o elevada y como vapor.

En una realización de la presente invención, se usa una combinación de agentes de soplado; por ejemplo, agua y CO₂, en donde el CO₂ se agrega a los ingredientes para hacer la espuma en el cabezal de mezcla de un dispositivo para preparar espuma, a uno de los compuestos activos que contienen hidrógeno y, preferiblemente, al poliisocianato antes de que el poliisocianato se ponga en contacto con los compuestos que contienen isocianato.

En una realización, la forma de polímero a base de isocianato de la presente invención está en la forma de una espuma de poliuretano y se fabrica a partir de la mezcla de reacción mencionada anteriormente que comprende los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) en presencia de agua. Preferiblemente, tales formulaciones contienen de 1 a 10 partes en peso, por 100 partes en peso del componente (ii); es decir, el compuesto o los compuesto que contienen hidrógeno activo. La cantidad de agua utilizada estará preferiblemente más cerca del extremo inferior de este intervalo para la producción de espuma de poliuretano moldeada y más cercana al extremo superior de este intervalo para la producción de la espuma de poliuretano en plancha.

La espuma de poliuretano deseable se puede preparar en un procedimiento en plancha o en un molde cerrado. Se prefieren los procedimientos de moldeo por moldeo cerrado para preparar productos con forma tales como las aplicaciones técnicas, por ejemplo, los elementos de encapsulación del motor, estos típicamente están en forma de espuma flexible. Las espumas de poliuretano en plancha o en placa son típicamente de naturaleza semirrígida y se cortan en láminas, luego cada lámina se forma en un molde o matriz con una forma deseada, típicamente con una capa de tela en las superficies principales opuestas de la espuma.

Como componente adicional a la mezcla de reacción, uno o más catalizadores pueden estar presentes en el lado B de la formulación reactiva de la presente invención. Un tipo preferido de catalizador es un catalizador de amina terciaria. El catalizador de amina terciaria puede ser cualquier compuesto que posea actividad catalítica para la reacción entre un poliol y un poliisocianato orgánico y al menos un grupo de amina terciaria. Los catalizadores representativos de aminas terciarias incluyen trimetilamina, trietilamina, dimetiletanol amina, N-metilmorfolina, N-etil-N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, dimetilpiperazina, 1,4-diazobiciclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, 4,4'-(oxi-di-2,1-etanodiil)bistrietilendiamina, pentametil dietilen triamina, dimetilciclohexil amina, N-acetil-N,Ndimetilamina, N-coco-morfolina, N,N-dimetil aminometil N-metil etanol amina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil bis(aminoetil)éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)N-isopropanolamina, (N,N-dimetil)aminoetoxi etanol, N,N,N',N'tetrametil hexano diamina, 1,8-diazabiciclo-5,4,0-undeceno-7-N,N-dimorfolinodietil]éter, N-metil imidazol, dimetil bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametil amino dipropanolamina, bis(propilamina). (dimetil(aminoetoxietil]))((dimetil amina)etil)éter, tris(dimetil-amino propil)amina, diciclohexil metil amina, bis(N,Ndimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etilen piperidina, metil-hidroxietilpiperazina y cualquier mezcla de dos o más de estos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La mezcla de reacción mencionada anteriormente puede comprender uno o más catalizadores adicionales, además o en lugar del catalizador de amina terciaria mencionado anteriormente. De particular interés entre estos son los carboxilatos de estaño y los compuestos de estaño tetravalentes. Los ejemplos de estos incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimercaptida de dibutil estaño, dialquilmercapto ácidos de dialquil estaño, óxido de dibutil estaño, dimercaptida de dimetil estaño, diisooctilmercaptoacetato de dimetil estaño, y similares.

Los catalizadores se utilizan típicamente en pequeñas cantidades. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador utilizado puede estar en el intervalo de 0,0015 a partes en peso, preferiblemente de 0,01 a 1 partes en peso, por 100 partes en peso del compuesto o compuestos activos que contienen hidrógeno; es decir, el componente (ii). Los catalizadores organometálicos se usan típicamente en cantidades hacia los extremos inferior de estos intervalos.

La mezcla de reacción mencionada anteriormente puede comprender además como componente adicional un agente reticulante, que se usa preferiblemente, en todo caso, en pequeñas cantidades, preferiblemente hasta 2 partes en peso, más preferiblemente hasta 0,75 partes en peso, incluso más preferiblemente hasta 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso del compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo; es decir, el componente (ii). El agente reticulante típicamente contiene al menos tres grupos reactivos con isocianato por molécula y tiene un peso equivalente, por grupo reactivo con isocianato, de 30 a 125 y preferiblemente de 30 a 75. Aminoalcoholes como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina son los tipos preferidos para usar en la espuma de poliuretano moldeada, aunque también se pueden usar compuestos como la glicerina, polioles cortos a base de trimetilolpropano y pentaeritritol como iniciadores. Para la espuma en plancha (semirrígida), se utilizan diferentes agentes reticuladores, por ejemplo, pueden estar basados en sacarosa y/o sorbitol y tienen una funcionalidad mayor de 4.

La mezcla de reacción mencionada anteriormente puede comprender además como componente adicional un tensioactivo. Preferiblemente, se incluye un tensioactivo en la formulación de espuma para ayudar a estabilizar la espuma a medida que se expande y cura. Los ejemplos no limitantes de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes tales como los preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y luego óxido de etileno a propilenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas y éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga. También pueden usarse tensioactivos iónicos tales como sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de sulfato de ácido de alquilo de cadena larga, ésteres de alquil sulfónico y ácidos de alquil arilsulfónico. Se prefieren los tensioactivos preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y luego óxido de etileno a propilenglicol, ya que son organosiliconas sólidas o líquidas. Los ejemplos de tensioactivos de organosilicona útiles incluyen copolímeros de polisiloxano/poliéter disponibles comercialmente tales como TEGOSTABTM B-8729, y B-8719LF disponibles de Goldschmidt Chemical Corp., y el tensioactivo NIAXTM L2171 de Momentive Performance Materials. Se prefieren las organosiliconas líquidas no hidrolizables. Cuando se usa un tensioactivo, típicamente está presente en una cantidad de 0,0015 a 1 partes en peso, por 100 partes en peso de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo, es decir, el componente (ii).

Puede estar presente un abridor de células como componente adicional en la mezcla de reacción mencionada anteriormente. El abridor de células funciona durante la reacción de polimerización para romper las paredes celulares y, por lo tanto, promover la formación de una estructura celular abierta. Un alto contenido de células abiertas (al menos el 25 por ciento en número, preferiblemente al menos el 50 por ciento) suele ser beneficioso para las espumas que se utilizan en aplicaciones de absorción de ruido y vibraciones. Un tipo útil de abridor de células incluye homopolímeros de óxido de etileno o copolímeros aleatorios de óxido de etileno y una proporción menor de óxido de propileno, que tienen un peso molecular de 5000 o más. Estos abridores de células tienen preferiblemente una funcionalidad hidroxilo de al menos 4, más preferiblemente al menos 6. Los abridores de células se usan preferiblemente en cantidades de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo, es decir, el componente (ii).

Se puede emplear un extensor de cadena como un componente adicional en la mezcla de reacción mencionada anteriormente. Un extensor de cadena es un compuesto que tiene dos grupos reactivos con isocianato y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de hasta 499, preferiblemente hasta 250. Los extensores de cadena, si están presentes, se usan generalmente en pequeñas cantidades, como hasta aproximadamente 10, preferiblemente hasta 5, más preferiblemente hasta 2 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto o compuestos que contienen hidrógeno activo; es decir, el componente (ii). Ejemplos no limitantes de extensores de cadena adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, metilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, dietiltolueno diamina, poliéteres terminados en amina como JEFFAMINETM D-400 de Huntsman Chemical Company, amino etil piperazina, 2-metilpiperazina, 1,5-diamino-3-metil-pentano, isoforona diamina, etileno diamina, hexano diamina, hidracina, piperazina, sus mezclas y similares.

10

15

30

35

40

45

50

55

La mezcla de reacción mencionada anteriormente también puede comprender como componente adicional un relleno, que reduce el coste total, la carga y otras propiedades físicas del producto. La carga puede constituir hasta aproximadamente el 50 por ciento del peso total de la mezcla de reacción (es decir, el peso combinado de los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) descritos anteriormente). Los ejemplos no limitantes de cargas adecuadas pueden seleccionarse del grupo que consiste en talco, mica, montmorillonita, mármol, sulfato de bario (baritas), granito de vidrio molido, vidrio molido, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, carbono, aramida, sílice, sílice-alúmina, zirconia, talco, bentonita, trióxido de antimonio, caolín, cenizas volantes de carbón, nitruro de boro y cualquier mezcla de dos o más de estos.

La espuma de polímero a base de isocianato de acuerdo con la invención se puede preparar mediante un procedimiento de placas o en un procedimiento de moldeo por moldeo cerrado. La espuma en plancha se forma como un bollo grande que se corta en la forma y tamaño requeridos para su uso. Los procedimientos de moldeo por molde cerrado pueden ser los llamados procedimientos de moldeo en caliente o un procedimiento de moldeo en frío en el que la formación de espuma tiene lugar en un molde cerrado. Una vez curada la espuma, se abre el molde, se retira la espuma flexible y se tritura de forma convencional para abrir la estructura celular. Se puede formar una piel integral sobre la superficie de la espuma en el molde. Se puede insertar una película, tela, cuero u otro material de cobertura en el molde antes de introducir la formulación reactiva, para producir una espuma que tenga una superficie de exposición deseable.

Se ha encontrado que las formulaciones de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención que contienen una mezcla de óxidos de polipropileno recubiertos con óxido de etileno se procesan bien en la producción de espumas moldeadas, especialmente en formulaciones en las que se usa agua como agente espumante, especialmente cuando se usa como único agente de soplado como se describe en este documento anteriormente. Se ha encontrado que las formulaciones de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención que contienen uno o más polioles recubiertos con óxido de propileno se procesan bien en la producción de espumas en placas, especialmente en formulaciones en las que se usa agua como agente espumante, especialmente cuando se usa como único agente de soplado como se describe en este documento anteriormente. Un buen procesamiento en este documento se refiere a la capacidad de una formulación de espuma para producir consistentemente espuma de buena calidad en un entorno industrial. El buen procesamiento se indica por una estructura celular idénticamente uniforme, un relleno completo del molde, un buen aspecto de la superficie, una densidad consistente de la espuma y una consistencia en las propiedades físicas de la espuma a medida que la espuma se produce con el tiempo. La formulación de espuma tolera pequeños cambios en las temperaturas de operación, niveles de catalizador y otras condiciones del procedimiento que a menudo causan inconsistencias significativas en el producto en otras formulaciones de espuma de alto contenido en agua.

Como se indicó anteriormente, a menudo se prefiere triturar la espuma moldeada de acuerdo con la invención para abrir las celdas. Un alto contenido de células abiertas (al menos el 25 por ciento en número, preferiblemente al menos el 50 por ciento) suele ser beneficioso para las espumas que se utilizan en la absorción de ruidos y vibraciones. Como se conoce en la técnica, las espumas de placa no necesitan triturarse y, por lo tanto, esta etapa se omite normalmente cuando se produce una espuma en placa de acuerdo con la invención.

La espuma de poliuretano flexible se caracteriza por tener una capacidad de recuperación, determinada mediante la prueba de rebote con bola ASTM D-3574, que mide la altura a la que rebota una bola desde la superficie de la espuma cuando se deja caer en condiciones específicas. Bajo la prueba ASTM, la espuma exhibe una capacidad de recuperación de al menos el 40 por ciento, especialmente al menos el 50 por ciento. La espuma de poliuretano flexible de la presente invención también tiene ventajosamente una densidad en el intervalo de 4 a 10 libras/pie cúbico (pcf) (64-160 kg/m³), preferiblemente de 5 a 8,8 libras/pie cúbico (80-140 kg)/m³). La densidad se mide convenientemente de acuerdo con la norma ASTM D-3574.

La placa o plancha de espuma de poliuretano de la presente invención tiene ventajosamente una densidad en el intervalo de 1 a 4 libras/pie cúbico (pcf) (16-64 kg/m³), preferiblemente de 1 a 2,5 libras/pie cúbico (16-40 kg/m³), lo más preferiblemente 1,3 libras/pie cúbico (20,8 kg/m³). La densidad se mide convenientemente de acuerdo con la norma ASTM D-3574.

En una realización, la presente espuma de polímero a base de isocianato es una espuma de poliuretano flexible y, más preferiblemente, tiene una resistencia a la tracción en el intervalo de 150 a 800 kPa. Preferiblemente, la resistencia a la tracción de la espuma de acuerdo con la presente invención es igual o mayor que 150 kPa, más preferiblemente igual o mayor que 200 kPa, más preferiblemente igual o mayor que 250 kPa, e incluso más preferiblemente igual o mayor que 300 kPa. Preferiblemente, la resistencia a la tracción de la espuma de acuerdo con la presente invención es igual o menor que 800 kPa, más preferiblemente igual o menor que 700 kPa, más preferiblemente igual o menor que 600 kPa, e incluso más preferiblemente igual o menor que 500 kPa. La resistencia a la tracción se mide convenientemente de acuerdo con la norma ASTM D-3574.

En otra realización, la presente espuma de polímero a base de isocianato es una espuma de poliuretano en placa o plancha. Tal espuma de poliuretano se considera típicamente semirrígida.

10

15

40

45

50

55

60

Un medio para medir el rendimiento de absorción del sonido de las aplicaciones de absorción de ruido y vibraciones, como el poliuretano moldeado o en plancha de la presente invención, es mediante el uso de equipos como un tubo de impedancia, o lo que generalmente se denomina cámaras de reverberación, de acuerdo con las especificaciones de cada OEM individual. Otra prueba utilizada para evaluar el rendimiento de absorción de sonido es la resistividad del flujo de aire, de acuerdo con la norma ASTM C522-87. Preferiblemente, para aplicaciones de absorción de ruido y vibraciones, la resistividad del flujo de aire debe estar en el intervalo de 30.000 a 200.000 rayls/m, más preferiblemente de 40.000 a 150.000 rayls/m. Rayls es la presión dividida por el caudal volumétrico y es equivalente a Pa/(m³/s) (o Pa-s/m³). La resistividad del flujo de aire se da en rayls/m, que es la presión dividida por el caudal volumétrico dividido por el espesor de la muestra de espuma.

20 Para fabricar la espuma de poliuretano ignífuga de la presente invención como una espuma moldeada, se prefiere mezclar al menos dos corrientes para lograr la mezcla de reacción. La primera corriente comprende el isocianato y la segunda corriente (también conocida como la corriente de resina) comprende los componentes (ii), (iii) y (iv) descritos anteriormente, junto con cualquier componente adicional descrito anteriormente, si está presente. Dependiendo de la composición de la corriente de resina, pueden requerirse temperaturas elevadas, superiores a 25 40°C, para mezclar los componentes. Preferiblemente, la corriente de resina se mezcla a una temperatura inferior a 40°C, más preferiblemente se mezcla a la temperatura ambiente (definida en este documento de 20°C a 30°C). La corriente de resina se mezcla luego con la primera corriente en la proporción deseada, formando la formulación reactiva que se dispensa en un sistema de molde cerrado para que se produzca la reacción de espumación. La primera corriente y la segunda corriente se pueden mezclar entre sí mediante cualquier equipo conocido de 30 espumación de uretano -para la producción de una espuma moldeada, esto se hace típicamente usando el llamado cabezal de mezcla de alta presión. La formulación reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para curar la formulación reactiva para formar una espuma de poliuretano flexible (moldeada) ignífuga que obtiene una clasificación UL 94 V-0 a 0,25 pulgadas (0,007 m) después del envejecimiento térmico de la espuma.

La espuma de poliuretano en planchas usada de manera convencional en la producción de revestimientos para automóviles u otras aplicaciones no automotrices se conoce como una espuma (por ejemplo, una espuma elástica) que tiene al menos una superficie no moldeada (es decir, la espuma es una espuma de "crecimiento libre").

Para fabricar la espuma de poliuretano ignífuga de la presente invención como una espuma en placa o plancha, se prefiere mezclar la primera corriente y la segunda corriente (resina) descritas anteriormente (con los ingredientes y las cantidades apropiadas de la sección para producir una espuma en plancha). En una planta de producción de espuma de poliuretano en plancha típica, la espuma resultante se produce generalmente mediante la dispensación de una composición espumable en un canal que tiene una parte superior abierta (también conocida como un túnel) y un fondo del transportador para alejar la composición del cabezal de mezcla cuando la espuma crece. La mezcla a baja presión se usa normalmente e implica la medición de los componentes para la producción de espuma en un cabezal de mezcla equipado con un agitador (u otro medio de agitación adecuado) a una presión generalmente inferior a 50 psi (345 kPa) (generalmente 2-15 psi (14-103 kPa)). Los componentes se mezclan en el cabezal de mezcla y la composición espumable se expande para producir espuma de poliuretano. Como se conoce en la técnica, la mezcla a baja presión se usa convencionalmente para producir espuma en placa. Se sabe que varían las propiedades de la espuma resultante variando la naturaleza y/o la cantidad de uno o más de los componentes medidos.

Las plantas comerciales de espuma de poliuretano en bloques producen "bollos" de espuma con dimensiones tales como hasta 4 pies (1,22 m) o más (altura) x hasta 6 pies (1,83 m) (ancho) o más x hasta 100 pies (30,48 m) (longitud) o más. Cada bollo se corta luego en partes con forma y dimensión aplicables al uso previsto de la espuma. Por ejemplo, si la espuma se utiliza para producir un revestimiento del techo del automóvil, se corta una pluralidad de bollos de longitud más corta (por ejemplo, 5 pies (1,52 m)), según las especificaciones del techo del automóvil en particular que se produce. El bollo de longitud más corta luego se corta en láminas de espesor apropiado (por ejemplo, 1/8 a 1/2 pulgadas (0,04 a 0,15 m)). Cada hoja se usa luego como un componente del compuesto de revestimiento del techo sándwich, que se recorta y se asegura en el automóvil. También se conoce en la técnica someter cada lámina junto con otros componentes a etapas adicionales de procesamiento tales como termoformado para conferir a la lámina plana un aspecto ligeramente contorneado que adapte más ajustadamente la forma del techo del automóvil. Si la espuma se utiliza como material de embalaje, esponja, colchón, cojines, forro interior

(vehicular), etc., se corta en piezas adecuadas para esa aplicación. Las espumas de poliuretano también se pueden producir de manera discontinua, lo que se conoce como vertido en cajas.

La espuma de poliuretano ignífuga preferida (moldeada o en plancha) fabricada de este modo puede usarse adecuadamente como aplicaciones ignífugas y que absorben ruidos y vibraciones de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, las espumas pueden usarse y/o moldearse en un artículo para usarse y/o moldearse/hacerse espuma en lugar como cubierta del motor, línea debajo del capó, aislante del ruido del motor, encapsulante del inyector de combustible, cubierta lateral, cubierta del cárter de aceite, cubierta inferior, silenciador del capó y silenciador del salpicadero, que están dispuestos alrededor o cerca de un motor de un vehículo automotor, para reducir la cantidad de sonido o ruidos que se transmiten desde el motor. En particular, la espuma de poliuretano flexible ignífuga se puede usar y/o moldear adecuadamente en artículos para usar o moldear/hacer espumas en lugar como espaciadores o rellenos para rellenar huecos o espacios entre el motor y los dispositivos que lo rodean, o encapsulación de las piezas del motor para atenuar las ondas estacionarias.

Las realizaciones de la presente invención se describirán a continuación con referencia a los siguientes ejemplos. El término "pbw", usado en los Ejemplos, se refiere a partes en peso.

15 En los Ejemplos, se usaron los siguientes materiales:

5

10

Poliol N°. 1, un poliéter triol (PM = 6.000 y OH#28-OH#35), disponible comercialmente de Bayer Corporation;

Poliol N°. 2, un poliol polimérico (PM = 6,000 y OH#28), disponible comercialmente de Bayer Corporation;

Polyol N°. 3, un poliéter triol basado en PO (PM = 1.500), disponible comercialmente de Bayer Corporation;

Poliol Nº 4, un poliol secundario 45% SAN (OH#28), disponible comercialmente de Bayer Corporation;

20 Poliol Nº. 5, poliol poliéster aromático (PM = 450 y funcionalidad 2), disponible comercialmente de Oxid;

El agente reticulante Nº. 1, mezcla de un poliéter triol (OH#500=OH#700) y diol (OH#900-OH#1000), disponible comercialmente en Dow Chemical Company;

El agente reticulador Nº. 2, una mezcla (OH#440 y funcionalidad 4,2-4,4) de un poliol a base de sacarosa y un diol, disponible comercialmente de Huntsman Corporation;

OIP, dispersión de negro de carbono en poliol base;

B4690, tensioactivo de potencia media-baja disponible comercialmente de Evonik;

Tensioactivo, un copolímero de alto peso molecular de un siloxano alquilado y un óxido de polialcaleno;

Catalizador A, catalizador de soplado disponible comercialmente de Momentive;

Catalizador B, catalizador en gel disponible comercialmente de Air Products;

30 Catalizador C, un catalizador equilibrado, disponible comercialmente de Air Products;

Catalizador D, un catalizador de estaño, disponible comercialmente de Air Products;

agua, agente de soplado indirecto;

Abridor de células N°. 1, abridor de células rico en EO de alta funcionalidad disponible comercialmente de Dow Chemical Company;

35 EP, grafito expandible, partículas sólidas comercialmente disponibles de Nycaol;

RP, fósforo rojo microencapsulado (43-48%) en una mezcla tixotrópica con aceite de ricino:

MDI №. 1, isocianato MDI que tiene una funcionalidad 2,2-2,5 con un contenido de NCO del 27%-31% disponible comercialmente de Huntsman Corporation;

MDI Nº. 2, MDI polimérico, con funcionalidad 2,7-2,8 con un contenido mínimo de NCO del 31% disponible comercialmente de Bayer Corporation; y

TDI, isocianato 80/20 disponible comercialmente de BASF.

Ejemplos 1-8

45

En cada uno de los Ejemplos 1-8, se produjo una espuma moldeada utilizando la formulación de base expuesta en la Tabla 1. Las espumas incluían diversas cantidades de grafito expandible y fósforo rojo como se indica en la Tabla 2.

Se utilizó la siguiente metodología para producir cada espuma.

La espuma se prepara mezclando una formulación de reacción que comprende un componente de poliol y otros aditivos establecidos en la Tabla 1 (lado B) y un componente de isocianato (lado A). El componente de poliol comprendía polioles, catalizadores, agentes ignífugos, agentes reticulantes, tensioactivos, abridor de células y colorante negro, en el que se mezclan los componentes. Los componentes ignífugos que comprenden el grafito expandible y el fósforo rojo se mezclan en último lugar. El lado B de la formulación se mantuvo a temperatura ambiente (25°C) y se mezcló con un isocianato MDI (lado A) mediante un mezclador de alta velocidad en la proporción que se muestra en la Tabla 2. A continuación, la mezcla se vertió en un molde de aluminio calentado (40°C-70°C) y se curó durante 3 minutos, después de lo cual se retiró la espuma del molde, se trituró a mano y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas.

Las espumas resultantes se analizaron de acuerdo con la prueba de inflamabilidad 94 de las normas de los laboratorios Underwriters ("UL 94") y una forma modificada de UL 94 ("UL 94-modificada"). La "UL 94-modificada" involucró el envejecimiento térmico de muestras separadas de la espuma de acuerdo con cada uno de los siguientes protocolos y analizando las muestras envejecidas por calor utilizando el protocolo UL 94:

15 - 168 horas @ 150°C; y

10

- 600 horas @ 120°C.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 3. En la Tabla 3, un "APROVADO" mostrado para UL-modificado significa que ambas muestras de espuma (es decir, no solo una muestra de espuma) calentadas según los protocolos anteriores pasaron la prueba de inflamabilidad.

- Con referencia a la Tabla 3, se puede ver que la espuma producida de acuerdo con el Ejemplo 8 fue la única espuma que pasó la combinación de UL 94 y UL 94-modificada para muestras de espuma de 13 mm y 7 mm de espesor. Además, una muestra de la espuma se envejeció durante 3000 horas a 100°C. Esta muestra de espuma envejecida por calor también se analizó y pasó la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters.
- 25 Ejemplos 9-16

En cada uno de los Ejemplos 9-16, se produjo una espuma en plancha utilizando la formulación de base expuesta en la Tabla 4. Las espumas incluían diversas cantidades de grafito expandible y fósforo rojo como se indica en la Tabla 5.

Se utilizó la siguiente metodología para producir cada espuma.

- 30 Se produjo una mezcla de resina mezclando todos los ingredientes excepto el isocianato en un recipiente de mezcla de 1 L durante un período de aproximadamente 10 segundos a 3000 rpm. A continuación, se añadió el isocianato al recipiente de mezcla y el contenido se mezcló durante 15 segundos más. El contenido del recipiente de mezcla se transfirió a una caja abierta (15" x 12" x 12") y se dejó que subiera libremente. La espuma resultante se dejó curar durante al menos 24 horas antes de la prueba.
- Las espumas resultantes se analizaron de acuerdo con la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters ("UL 94") y una forma modificada de UL 94 ("UL 94-modificado) como se describe anteriormente para los Ejemplos 1-8. Los resultados se proporcionan en la Tabla 6.

Con referencia a la Tabla 3, se puede ver que la espuma producida de acuerdo con los Ejemplos 14-16 fueron las únicas espumas que pasaron la combinación de UL 94 y UL 94-modificada para muestras de espuma de 13 mm y 10 mm de espesor.

Aunque esta invención se ha descrito con referencia a realizaciones ilustrativas y ejemplos, la descripción no pretende interpretarse en un sentido limitativo. Por lo tanto, diversas modificaciones de las realizaciones ilustrativas, así como otras realizaciones de la invención, serán evidentes para los expertos en la técnica con referencia a esta descripción. Por lo tanto, se contempla que las reivindicaciones adjuntas abarcarán dichas modificaciones o realizaciones.

Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patente mencionadas en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad en la misma medida que si cada publicación individual, patente o solicitud de patente estuviera específica e individualmente indicada para ser incorporada por referencia en su totalidad.

50

40

45

Tabla 1

Ingrediente	Cantidad (pbw)
Poliol Nº. 1	57,5
Reticulante Nº. 1	6,5
Poliol Nº. 2	30
OIP	10
B4690	0,5
Catalizador A	0,1
Catalizador B	0,45
Agua	1,55
Abridor celular Nº 1	2
MDI Nº. 1	53,67

Tabla 2

Ejemplo	EG (pbw)	RP (pbw)
1	10	0
2	20	0
3	30	0
4	0	20
5	5	20
6	10	20
7	20	10
8	20	15

Tabla 3

Prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters				
Ejemplo	13 mm/UL 94	13 mm/UL 94- Modificado	7 mm/UL 94	7 mm/UL 94- Modificado
1	NO APROBADA	no probada	NO APROBADA	no probada
2	APROBADA	no probada	NO APROBADA	no probada
3	APROBADA	no probada	NO APROBADA	no probada
4	NO APROBADA	no probada	no probada	no probada
5	NO APROBADA	no probada	no probada	no probada
6	APROBADA	no probada	APROBADA	no probada
7	APROBADA	no probada	APROBADA	NO APROBADA
8	APROBADA	APROBADA	APROBADA	APROBADA

Tabla 4

Ingrediente	Cantidad (pbw)
Poliol N°. 3	23
Agente de reticulación Nº. 2	7
Poliol N°. 5	27
Poliol N°. 4	33
Catalizador D	0,05
Catalizador C	0,6
Tensioactivo	3
OIP	10
Agua	8,5
MDI Nº. 2	84
TDI	21

Tabla 5

Ejemplo	EG (pbw)	RP (pbw)
9	20	0
10	15	25
11	20	10
12	20	12
13	20	15
14	20	20
15	25	15
16	25	20

Tabla 6

Prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los Laboratorios Underwriters				
Ejemplo	13 mm/UL 94	13 mm/UL 94- modificado	10 mm/UL 94	10 mm/UL 94- modificado
9	NO APROBADA	no probada	no probada	no probada
10	no probada	no probada	APROBADA	no probada
11	NO APROBADA	no probada	NO APROBADA	no probada
12	NO APROBADA	no probada	no probada	no probada
13	NO APROBADA	no probada	no probada	no probada
14	APROBADA	APROBADA	APROBADA	APROBADA
15	APROBADA	APROBADA	APROBADA	APROBADA
16	APROBADA	APROBADA	APROBADA	APROBADA

REIVINDICACIONES

- 1. Una espuma polimérica a base de isocianato producida a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- (i) al menos un isocianato;

20

30

- (ii) al menos un compuesto activo que contiene hidrógeno;
- 5 (iii) fósforo rojo en una cantidad superior a 10 partes en peso por 100 partes en peso del componente (ii); y
 - (iv) grafito expandible en una cantidad superior a 10 partes en peso por 100 partes en peso de componente (ii).
 - 2. La espuma polimérica a base de isocianato definida en la reivindicación 1 que tiene una calificación V-0 según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.
- 3. Una espuma polimérica a base de isocianato definida en la reivindicación 1 que tiene una clasificación V-0 con un espesor de 7 mm según la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C y (ii) durante 600 horas a 120°C.
- 4. Una espuma polimérica a base de isocianato definida en la reivindicación 1 que tiene una clasificación V-0 con un espesor de 10 mm de acuerdo con la prueba de inflamabilidad de la norma 94 de los laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C y (ii) durante 600 horas a 120°C.
 - 5. Una espuma polimérica a base de isocianato definida en la reivindicación 1 que tiene una clasificación V-0 con un espesor de 13 mm de acuerdo con la prueba de inflamabilidad 94 de los laboratorios Underwriters después del envejecimiento de muestras separadas de la espuma (i) durante 168 horas a 150°C, y (ii) durante 600 horas a 120°C.
 - 6. La espuma polimérica a base de isocianato definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la espuma tiene una densidad inferior a 1,5 pcf (0,0240 g/cm³).
 - 7. La espuma polimérica a base de isocianato definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la espuma tiene una densidad inferior a 1,3 pcf (0,0208 g/cm³).
- 8. La espuma polimérica a base de isocianato definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la mezcla de reacción comprende fósforo rojo en una cantidad en el intervalo de 12 partes a 25 partes en peso por 100 partes en peso del componente (ii).
 - 9. La espuma polimérica a base de isocianato definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la mezcla de reacción comprende grafito expandible en una cantidad en el intervalo de 15 partes a 30 partes en peso por 100 partes en peso del componente (ii).