

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 194**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2014 PCT/US2014/047522**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15013226**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2014 E 14748418 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3024864**

54 Título: **Espuma de poliuretano flexible resistente a la llama**

30 Prioridad:

25.07.2013 US 201361858329 P

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

08.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HONKOMP, DAVID J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 194 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

Espuma de poliuretano flexible resistente a la llama

Campo

5 Las realizaciones se refieren a un método para formar una espuma de poliuretano flexible resistente a la llama, y a la espuma de poliuretano flexible resistente a la llama, que tiene una clasificación V-0 de acuerdo con el Ensayo de Inflamabilidad de la Norma 94 de Underwriters Laboratories.

Introducción

10 Los fabricantes de vehículos están dejando de requerir una clasificación UL-94 V-2 (es decir, una norma de clasificación de inflamabilidad en la que se demuestra que el material deja de arder en 30 segundos en una muestra vertical y se pueden producir goteos de partículas en llamas, según la definición de Underwriters Laboratories) para productos de poliuretano utilizados debajo del capó de un vehículo. A este respecto, los fabricantes de vehículos buscan ahora productos de poliuretano que tengan una clasificación UL-94 V-0 (es decir, una norma de clasificación de inflamabilidad en la que se demuestra que el material deja de arder en 10 segundos en una muestra vertical y solo se producen goteos de partículas sin llamas, según la definición de Underwriters Laboratories) para utilizarlos en
15 vehículos nuevos. En consecuencia, se busca un producto de poliuretano flexible que cumpla con los requisitos de clasificación de inflamabilidad UL-94 V-0.

20 La clasificación de inflamabilidad de un producto de poliuretano se puede ajustar mediante el uso de aditivos resistentes a la llama que incluyen retardadores de la llama sólidos. Los aditivos resistentes a la llama pueden ser retardadores de la llama sólidos tales como fosfato de amonio, melamina y grafito expandible, tal como se analiza en la publicación de patente de EE. UU. n° 2011/0006579, o pueden consistir en una dispersión que incluya retardadores de la llama sólidos, por ejemplo fósforo rojo dispersado en un líquido tal como se analiza en la publicación de patente de EE. UU. N° 2012/0108690. Sin embargo, los aditivos sólidos resistentes a la llama son difíciles de procesar (por ejemplo, muchos retardadores de la llama sólidos tales como el grafito expandible no son solubles en los componentes utilizados para formar un producto de poliuretano) y requieren el uso de diferentes equipos de dispensación y equipos de procesamiento (por ejemplo, equipos que agitan continuamente los componentes que contienen los retardadores de la llama sólidos para asegurar una distribución homogénea). Por consiguiente, se busca una formulación alternativa para formar un producto de poliuretano flexible que satisfaga los requisitos para una clasificación UL-94 V-0 y que aborde los problemas de solubilidad asociados con aditivos sólidos resistentes a la llama.

30 El documento US6734217 describe una espuma de curado en frío preparada sometiendo a reacción un TDI modificado con una dispersión de un compuesto de hidroxilo que contiene un polímero de alto peso molecular.

Compendio

35 Las realizaciones se pueden llevar a cabo proporcionando un método para formar una espuma de poliuretano flexible resistente a la llama que incluye formar una mezcla de reacción que tiene un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato, que incluye un componente de polioliol. El componente de isocianato incluye al menos un 30% en peso de un diisocianato aromático modificado con biuret, basado en un peso total del componente de isocianato, y un índice de isocianato de la mezcla de reacción es inferior a 90. El componente de polioliol incluye de un 5% en peso a un 25% en peso de un poliéter polioliol cargado con poliurea y al menos un 65% en peso de otro u otros polioles diferentes del poliéter polioliol cargado con poliurea, basado en un peso total del componente reactivo con isocianato. El método también incluye formar una espuma de poliuretano que tiene una clasificación V-0, de acuerdo con el Ensayo de Inflamabilidad de la Norma 94 de Underwriters Laboratories, utilizando la mezcla de reacción.

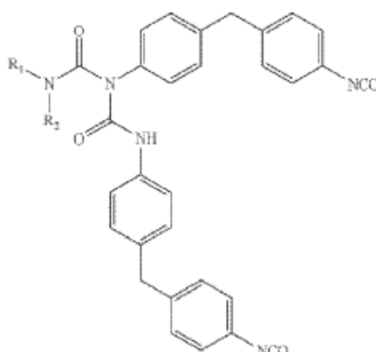
Descripción detallada

45 Las realizaciones se refieren a una espuma de poliuretano flexible resistente a la llama, y a un método para formar la misma, que está formulada para satisfacer los requisitos necesarios para alcanzar una clasificación de inflamabilidad UL-94 V-0 mediante el uso de componentes líquidos (tal como un componente en la fase líquida y/o una dispersión que presenta partículas dispersadas en una fase continua de un componente en fase líquida), en un esfuerzo por simplificar el proceso de fabricación. La espuma de poliuretano flexible resistente a la llama excluye sustancialmente cualquier retardador de la llama sólido, al tiempo que sigue obteniendo una clasificación de inflamabilidad UL-94 V-0. La espuma de poliuretano flexible resistente a la llama es útil en aplicaciones debajo del capó de un vehículo (por ejemplo, cerca del motor) y otras aplicaciones en las que la espuma está expuesta a calor durante un período prolongado de tiempo.

50 La espuma de poliuretano flexible resistente a la llama es un producto de una mezcla de reacción que incluye (1) un componente de isocianato que tiene al menos un poliisocianato y (2) un componente reactivo con isocianato que tiene al menos un componente de polioliol. Según una realización ejemplar, el componente de isocianato y el componente reactivo con isocianato excluyen sustancialmente cualquier retardador de la llama sólido, tal como polifosfato de amonio, melamina, grafito expandible, fósforo rojo y citrato de sodio.

El componente de isocianato incluye uno o más isocianatos aromáticos. El o los isocianatos aromáticos pueden ser al menos un compuesto seleccionado entre el grupo formado por un diisocianato de difenilmetano (MDI) y un diisocianato de tolueno (TDI). Utilizando al menos uno de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4', el MDI puede estar en forma de, por ejemplo, un polímero, un prepolímero, una mezcla o un polímero modificado. Utilizando al menos uno de sus isómeros 2,4 y 2,6, el TDI puede estar en forma de un polímero, un prepolímero, una mezcla o un polímero modificado. El polímero modificado de MDI y TDI se puede preparar utilizando al menos un compuesto seleccionado entre el grupo formado por un biuret, un uretano, un alofanato, una urea, una carbodiimida, una uretonimina y un resto isocianurato.

De los uno o más isocianatos aromáticos en el componente de isocianato, al menos uno es un diisocianato aromático modificado con biuret. Por ejemplo, el diisocianato aromático modificado con biuret puede ser un MDI modificado con biuret líquido que tiene un contenido medio de isocianato (es decir, contenido de NCO) de un 12% en peso a un 50% en peso (por ejemplo, de un 15% en peso a un 40% en peso, de un 16% en peso a un 30% en peso). El MDI modificado con biuret puede tener la siguiente estructura general:



R1 y R2 pueden ser independientemente un H, una cadena de alquilo lineal, ramificada o cíclica que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. El MDI modificado con biuret puede incluir más de un 20% en peso del isómero 2,4' de MDI y más de un 20% en peso del isómero 2,2' de MDI (por ejemplo, puede incluir un 50% en peso del isómero 2,4' y un 50% en peso del isómero 2,2' de MDI).

El diisocianato aromático modificado con biuret representa al menos un 30% en peso del peso total del componente de isocianato. Por ejemplo, el diisocianato aromático modificado con biuret representa de un 30% en peso a un 100% en peso (por ejemplo, de un 30% en peso a un 95% en peso, de un 35% en peso a un 90% en peso, de un 40% en peso a un 80% en peso, de un 45% en peso a un 55% en peso, de un 50% en peso a un 60% en peso), basado en el peso total del componente de isocianato. El diisocianato aromático modificado con biuret puede ser un polímero de al menos uno de los isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' de MDI. Según una realización ejemplar, el componente de isocianato incluye de un 40% en peso a un 60% en peso (por ejemplo, de un 45% en peso a un 55% en peso) del MDI modificado con biuret que incluye el isómero 2,4' de MDI y el isómero 2,2' de MDI, basado en el peso total del componente de isocianato.

Además del diisocianato aromático modificado con biuret, el componente de isocianato también puede incluir de un 5% en peso a un 50% en peso (por ejemplo, de un 10% en peso a un 40% en peso, de un 20% en peso a un 30% en peso, de un 25% en peso a un 45% en peso) de una mezcla de diisocianatos aromáticos, basado en el peso total del componente de isocianato. La mezcla de diisocianatos aromáticos incluye al menos dos diisocianatos aromáticos diferentes, por ejemplo, una mezcla de diferentes isómeros de MDI o TDI, o una mezcla de isómeros tanto de MDI como de TDI. Según una realización ejemplar, la mezcla de diisocianatos aromáticos puede incluir un 50% en peso de isocianato de 4,4'-metilendifenilo y un 50% en peso de isocianato de 2,4'-metilendifenilo, basado en el peso total de la mezcla de diisocianatos aromáticos, y la mezcla de diisocianatos aromáticos representa de un 20% en peso a un 30% en peso del peso total del componente de isocianato.

Además del diisocianato aromático, y opcionalmente además de la mezcla de diisocianatos aromáticos, el componente de isocianato puede incluir de un 5% en peso a un 50% en peso (por ejemplo, de un 10% en peso a un 40% en peso, de un 20% en peso a un 30% en peso, de un 25% en peso a un 45% en peso) de otro diisocianato aromático modificado, basado en el peso total del componente de isocianato. Por ejemplo, el otro diisocianato aromático modificado puede ser un diisocianato aromático modificado con carbodiimida, un diisocianato aromático modificado con alofanato, un diisocianato aromático modificado con isocianurato, un diisocianato aromático modificado con uretdiona, un diisocianato aromático modificado con uretano, o un diisocianato aromático modificado con oxadiazinetriona.

Según una realización ejemplar, el otro diisocianato aromático modificado se puede obtener mediante la introducción de grupos carbodiimida o uretonimina en un poliisocianato a base de MDI. El diisocianato aromático modificado que tiene el poliisocianato modificado con carbodiimida y/o uretonimina puede tener un contenido medio de NCO de un 25% a un 35% en peso, y puede incluir diisocianato de 2,4'-difenilmetano en forma de un monómero y/o un producto de carbodiimidización del mismo. Por ejemplo, el diisocianato aromático modificado puede ser un diisocianato aromático

modificado con policarbodiimida que representa de un 20% en peso a un 30% en peso del peso total del componente reactivo con isocianato.

5 Como entendería un experto en la técnica, los porcentajes en peso arriba indicados se calculan sobre una base de un 100% en peso para el peso total del componente de isocianato. Adicionalmente, el componente de isocianato puede incluir otros compuestos de poliisocianato, además del diisocianato aromático modificado con biuret, que no influyen negativamente en el rendimiento de las propiedades de resistencia a la llama deseadas (y que opcionalmente proporcionen propiedades de amortiguación del sonido y control de vibraciones) de la espuma de poliuretano flexible. Por ejemplo, los otros compuestos de poliisocianato incluyen prepolímeros terminados con isocianato, diisocianato de isofolona y modificaciones del mismo, y diisocianatos de xileno y modificaciones de los mismos.

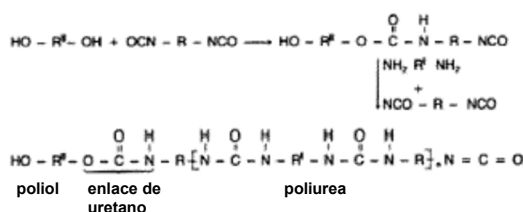
10 El componente reactivo con isocianato incluye el componente de polioliol, y opcionalmente incluye otros componentes tales como al menos uno seleccionado entre el grupo formado por un catalizador, un agente espumante, un pigmento, un reticulante, un tensioactivo, un agente de apertura de células, un agente de extensión de cadena, un agente de carga, un colorante, un antioxidante, un conservante y un eliminador de ácidos. Además, el componente reactivo con isocianato excluye sustancialmente cualquier aditivo retardador de la llama halogenado y no halogenado (tal como aditivos retardadores de la llama sólidos, incluyendo uno cualquiera de polifosfato de amonio, melamina, grafito expandible, fósforo rojo, citrato de sodio).

20 El componente de polioliol incluye uno o más polioles, por ejemplo una mezcla de poliéter polioles o una mezcla de poliéter y poliéster polioles. Los polioles adecuados incluyen polioles formados sometiendo a reacción al menos óxido de etileno u óxido de propileno, o ambos, con al menos un iniciador que contiene de 2 a 8 átomos de hidrógeno activo por molécula. Los iniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa y mezclas de los mismos. El poliéter polioliol puede incluir al menos unidades de óxido de etileno o unidades de óxido de propileno, o ambas, por ejemplo el poliéter polioliol puede ser un poliéter polioliol basado en óxido de propileno cubierto con óxido de etileno. Por ejemplo, el poliéter polioliol puede ser un polioliol de polioxietileno polioxipropileno con un contenido de oxetileno de al menos un 10% en peso (por ejemplo de un 10% en peso a un 85% en peso). Otros polioles adecuados incluyen poliésteres que se obtienen mediante la condensación de proporciones apropiadas de glicoles y polioles de mayor funcionalidad con ácidos policarboxílicos, politioéteres terminados en hidroxilo, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos. Los polioles utilizados para la preparación de las espumas de poliuretano flexibles pueden tener una funcionalidad hidroxilo nominal media de 2 a 8, por ejemplo, de 2 a 4.

30 Al menos un polioliol del componente de polioliol es un poliéter polioliol cargado con poliurea. El componente reactivo con isocianato incluye de un 5% en peso a un 25% en peso en del poliéter polioliol cargado con poliurea, y al menos un 65% en peso de otro u otros polioles diferentes del poliéter polioliol cargado con poliurea, basado en un peso total del componente reactivo con isocianato. Por ejemplo, el poliéter polioliol cargado con poliurea está presente en una cantidad de un 5% en peso a un 25% en peso (por ejemplo, de un 10% en peso a un 25% en peso, de un 15% en peso a un 25% en peso), basado en el peso total del componente reactivo con isocianato.

40 El poliéter polioliol cargado con poliurea se puede producir, por ejemplo, mediante reacción con diisocianato y diamina (que se combinan para formar polioles de poliurea) en poliéter líquido. El poliéter polioliol cargado con poliurea incluye, por ejemplo, un poliéter polioliol y un compuesto de poliurea. Por ejemplo, el poliéter polioliol cargado con poliurea incluye de un 10% en peso a un 40% en peso (por ejemplo, de un 10% en peso a un 30% en peso, de un 10% en peso a un 20% en peso, de un 10% en peso a un 25% en peso, de un 15% en peso a un 25% en peso) del material compuesto, basado en un peso total del poliéter polioliol cargado con poliurea. De acuerdo con una realización ejemplar, el poliéter polioliol cargado con poliurea incluye de un 10% en peso a un 40% en peso (por ejemplo, de un 15% en peso a un 25% en peso) de un compuesto de poliurea y un resto de un polioliol a base de óxido de propileno, basado en el peso total del poliéter polioliol cargado con poliurea.

45 Los poliéter polioles cargados con poliurea también se conocen como poliésteres de Polyhamstoff Dispersion (PHD). El poliéter polioliol cargado con poliurea incluye una dispersión de poliurea en el polioliol y se puede formar en la reacción in situ entre un di- o poliisocianato y una diamina. El poliéter polioliol cargado con poliurea se puede producir mediante las siguientes etapas de reacción:



50 El componente de polioliol puede incluir otro tipo de polioliol cargado además del poliéter polioliol cargado con poliurea. Por ejemplo, el componente de polioliol puede incluir al menos un compuesto seleccionado entre el grupo formado por un poliéter polioliol de injerto (por ejemplo, que incluye un polímero dispersado que es un polímero vinílico carbocatenario

o un copolímero obtenido mediante polimerización por radicales) y un polioli de poliadicción de poliisocianato (PIPA) (por ejemplo, una dispersión de poliuretano). De acuerdo con una realización ejemplar, el componente de polioli incluye de un 15% en peso a un 40% en peso (por ejemplo, de un 20% en peso a un 30% en peso, de un 25% en peso a un 29% en peso) de un poliéter polioli injertado que contiene una dispersión de estireno copolimerizado y acrilonitrilo, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato. El poliéter polioli injertado se puede obtener mediante una polimerización in situ de estireno y/o acrilonitrilo en polioles de polioxitetileno polioxipropileno.

Además del poliéter polioli cargado con poliurea (y opcionalmente el otro tipo de polioli cargado), el componente de polioli puede incluir una mezcla de polioles con diferentes pesos moleculares. Por ejemplo, la mezcla de polioles puede incluir un componente de polioli de bajo peso molecular que tiene al menos un polioli con un peso molecular medio menor o igual a 5.000 y un componente de polioli de alto peso molecular que tiene al menos un polioli con un peso molecular medio mayor de 5.000. Por ejemplo, el componente reactivo con isocianato incluye de un 30% en peso a un 70% en peso (por ejemplo, de un 40% en peso a un 60% en peso, de un 45% en peso a un 55% en peso) de la mezcla de polioles, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato.

La mezcla de polioles puede incluir de un 20% en peso a un 60% en peso (por ejemplo, de un 25% en peso a un 50% en peso, de un 30% en peso a un 45% en peso, de un 35% en peso a un 45% en peso) del componente de polioli de bajo peso molecular, basado en un peso total del componente reactivo con isocianato. El componente de polioli de bajo peso molecular incluye uno o más polioles que tienen un peso molecular medio menor o igual a 5.000. Por ejemplo, el componente de polioli de bajo peso molecular incluye de un 5% en peso a un 20% en peso (por ejemplo, de un 5% en peso a un 10% en peso, de un 7% en peso a un 15% en peso) de un polioli que tiene un peso molecular medio menor o igual a 2.500, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato. Además, el componente de polioli de bajo peso molecular puede incluir de un 20% en peso a un 45% en peso (por ejemplo, de un 25% en peso a un 35% en peso, de un 30% en peso a un 40% en peso) de un polioli que tiene un peso molecular medio mayor de 2.500 (aunque todavía menor o igual a 5.000), basado en el peso total del componente reactivo con isocianato.

La mezcla de polioles también incluye, además del componente de polioli de bajo peso molecular, el componente de polioli de alto peso molecular. La mezcla de polioles puede incluir de un 5% en peso a un 30% en peso (por ejemplo, de un 5% en peso a un 20% en peso, de un 10% en peso a un 15% en peso, etc.) del componente de alto peso molecular, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato. El componente de alto peso molecular incluye uno o más polioles que tienen un peso molecular medio mayor de 5.000.

Como entendería un experto en la técnica, los porcentajes en peso arriba indicados se calculan sobre una base de un 100% en peso para el peso total del componente reactivo con isocianato. Adicionalmente, otros polioles que se pueden incluir en el componente de polioli, además del poliéter polioli cargado con poliurea, incluyen otros polioles modificados y polioles poliméricos (por ejemplo, mediante la reacción in situ entre un poliisocianato y un compuesto con funcionalidad amino o hidroxilo, tal como trietanolamina).

El componente reactivo con isocianato puede incluir además un componente catalizador. Una cantidad total del componente catalizador en el componente reactivo con isocianato puede ser de un 0,05% en peso a un 5% en peso (por ejemplo, de un 0,01% en peso a un 1,0% en peso), basado en el peso total del componente reactivo con isocianato.

El componente catalizador puede incluir al menos un catalizador de amina terciaria. El catalizador de amina terciaria es un compuesto que posee actividad catalítica para la reacción entre un polioli y un poliisocianato orgánico y tiene al menos un grupo de amina terciaria. El componente catalizador del componente reactivo con isocianato puede incluir otro u otros catalizadores además del catalizador de amina terciaria o en lugar del mismo. Por ejemplo, el componente catalizador puede incluir al menos un catalizador seleccionado entre el grupo de catalizadores basados en carboxilato de estaño y catalizadores basados en estaño tetravalente.

El componente reactivo con isocianato también puede incluir un agente espumante tal como agua. El agua se puede utilizar a temperatura inferior al ambiente (en forma de un líquido), a temperatura ambiente o a temperatura elevada (por ejemplo, en forma de vapor). Si el agua no es suficiente para obtener la densidad deseada de la espuma, se pueden emplear otros métodos para preparar una espuma de poliuretano, como el uso de presión reducida o variable, el uso de un gas como el aire, N₂ y CO₂, el uso de al menos otro agente espumante como uno seleccionado entre un clorofluorocarbono, un hidrofurocarbono, un hidrocarburo y un fluorocarbono, el uso de al menos otro agente espumante reactivo (es decir, agentes que reaccionan con cualquiera de los ingredientes en la mezcla de reacción y, debido a esta reacción, liberan un gas que hace que la mezcla forme espuma), el uso de un catalizador específico que mejora una reacción que conduce a la formación de gas, y combinaciones de los mismos.

El componente reactivo con isocianato puede incluir un reticulante (por ejemplo, en forma de un aminoalcohol) como un componente adicional, en una cantidad de un 0,2% en peso a un 0,75% en peso, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato. El componente reactivo con isocianato puede incluir un tensioactivo como otro componente adicional, en una cantidad de un 0,0015% en peso a un 1,0% en peso, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato. El tensioactivo puede ayudar a estabilizar la espuma a medida que se expande y se cura. Los tensioactivos ejemplares incluyen tensioactivos no iónicos y tensioactivos iónicos.

El componente reactivo con isocianato puede incluir un agente de apertura de células que actúa durante una reacción de polimerización rompiendo las paredes celulares y promoviendo la formación de una estructura de células abiertas. Un alto contenido de células abiertas (al menos un 25% en número, o al menos un 50%) puede ser beneficioso para espumas que se usan en aplicaciones de absorción de ruido y vibraciones, como debajo del capó de un vehículo. Los agentes de apertura de células ejemplares incluyen homopolímeros de óxido de etileno o copolímeros aleatorios de óxido de etileno y una proporción menor de óxido de propileno. El componente reactivo con isocianato también puede incluir un agente de extensión de cadena que tiene dos grupos reactivos con isocianato y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de hasta 499 (por ejemplo, hasta 250). El componente reactivo con isocianato puede incluir un agente de carga que reduce el coste global y proporciona al producto capacidad de carga y otras propiedades físicas.

Para fabricar la espuma de poliuretano flexible resistente a la llama, se permite que el componente de isocianato y el componente reactivo con isocianato que se han preparado reaccionen entre sí en una mezcla de reacción. Cuando el componente de isocianato se somete a reacción con el componente reactivo con isocianato, el índice de isocianato es menor de 90 (por ejemplo, menor que cualquiera de 85, 80, 75). Como sería obvio para un experto en la técnica, un valor mínimo del índice de isocianato se determina de acuerdo con una cantidad mínima de isocianato que se puede utilizar y aún obtener un producto de espuma de poliuretano (por ejemplo, un índice de isocianato de 65). El índice de isocianato es el equivalente de los grupos isocianato (es decir, restos NCO) presentes, dividido por los equivalentes totales de los grupos que contienen hidrógeno reactivo con isocianato (es decir, restos OH) presentes, multiplicado por 100.

Además, un porcentaje en peso del poliéter polioliol cargado con poliurea del componente de polioliol puede ser igual o mayor que un porcentaje en peso del diisocianato aromático modificado con biuret del componente de isocianato en la mezcla de reacción, basándose los porcentajes en peso en un peso total de la mezcla de reacción. El porcentaje en peso del poliéter polioliol cargado con poliurea en la mezcla de reacción puede ser de un 5% en peso a un 15% en peso (por ejemplo, de un 10% en peso a un 12% en peso), basado en el peso total de la mezcla de reacción. El porcentaje en peso del diisocianato aromático modificado con biuret en la mezcla de reacción puede ser de un 5% en peso a un 15% en peso (por ejemplo, de un 10% en peso a un 12% en peso), basado en el peso total de la mezcla de reacción.

La espuma de poliuretano flexible se puede producir permitiendo que el componente de isocianato y el componente reactivo con isocianato reaccionen entre sí, por ejemplo, en un proceso de espumado en bloque o en un proceso de moldeo en molde cerrado. La espuma en bloque se forma como una pieza de espuma que después se corta en la forma y el tamaño requeridos en función del uso. El proceso de moldeo en molde cerrado puede ser un proceso de moldeo en caliente o un proceso de moldeo en frío, teniendo lugar en ambos una reacción de formación de espuma en un molde cerrado (molde cerrado que ha sido formado de acuerdo con la forma y el tamaño requeridos en función del uso). Una vez que la espuma se ha curado, se abre el molde y se retira la espuma flexible.

La espuma de poliuretano flexible resistente a la llama resultante alcanza una clasificación de inflamabilidad UL 94 de V-0. La espuma de poliuretano flexible resistente a la llama también se caracteriza por ser resiliente, según se determina mediante el ensayo de rebote de bola ASTM D-3574, que mide la altura que rebota una bola desde la superficie de una espuma cuando se deja caer bajo condiciones específicas. La espuma de poliuretano flexible resistente a la llama puede presentar una resiliencia de al menos un 40% (por ejemplo, al menos un 50%), medida de acuerdo con ASTM D-3574. De acuerdo con realizaciones ejemplares, la espuma de poliuretano flexible resistente a la llama puede tener una densidad de 64-60 kg/m³ (medida según ASTM D 3574) y una resistencia a la tracción de 150 a 800 kPa (medida según ASTM D 3574).

La espuma de poliuretano flexible resistente a la llama de acuerdo con las realizaciones puede ser adecuada para su uso en aplicaciones de resistencia a la llama y de absorción del ruido y las vibraciones, por ejemplo, las espumas se pueden utilizar y/o se pueden moldear en un artículo para utilizarlo como una cubierta de motor, un aislante del ruido de motor, un encapsulante de inyector de combustible, una cubierta lateral, una cubierta de cárter de aceite, una cubierta inferior, un silenciador de capó, un silenciador de salpicadero, una encapsulación de partes de un motor, otro artículo dispuesto alrededor o cerca de un motor de un vehículo automotor, o un artículo que reduce la cantidad de sonido o ruido transmitido desde el motor. De acuerdo con otra realización, la espuma de poliuretano flexible resistente a la llama se puede utilizar y/o se puede moldear en un artículo para utilizarlo como espaciador o relleno para llenar huecos o espacios entre el motor y los dispositivos circundantes.

Ejemplos

Principalmente se utilizan los siguientes materiales:

En el componente de polioliol,

55 Polyglycol EP 530 Un copolímero de bloques de poliglicol de óxido de etileno y óxido de propileno, que tiene un peso molecular medio de 2.000 (disponible en The Dow Chemical Company).

VORANOL™ 4701 Un poliéter polioliol que es un triol cubierto iniciado con glicerina, que tiene un peso

ES 2 765 194 T3

		molecular medio de 4.800 a 4.900 y un índice de hidroxilo nominal de 35 mg KOH/g (disponible en The Dow Chemical Company).
5	SPECFLEX™ NC 630	Un poliéter poliol cubierto de alto peso molecular que se inicia mediante una mezcla de glicerol y sacarosa, que tiene un peso molecular medio mayor de 5.000 y una funcionalidad de 4,2, y un índice de hidroxilo medio de 29 a 33 mg de KOH/g (disponible en The Dow Chemical Company).
	VORANOL™ 4053	Un poliéter poliol utilizado como agente de apertura de células que se inicia con glicerol y sacarosa, que tiene una funcionalidad hidroxilo de 6,9 y un peso molecular medio de 12.500 (disponible en The Dow Chemical Company).
10	VORANOL™ CP 1421	Un poliol de polioxipropileno-polioxietileno iniciado con glicerol terminado en óxido de etileno, que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3, un peso molecular medio de aproximadamente 6.000 y un índice de hidroxilo medio de 32 mg de KOH/g (disponible en The Dow Chemical Company).
15	SPECFLEX™ 701.01	Un poliéter poliol injertado que contiene un 40% de estireno copolimerizado y acrilonitrilo (disponible en The Dow Chemical Company).
20	Multranol® 9151	Un poliéter poliol cargado con poliurea (20% en peso de sólidos de poliurea basados en glicerina, óxido de propileno, y un 17% en peso de óxido de etileno) que está disponible como un líquido altamente viscoso que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3, una viscosidad de 3.100 a 4.100 mPa*s a 25 °C, y un índice de hidroxilo medio de 28 mg KOH/g (disponible en Bayer MaterialScience).
	DABCO® 33 LV	Un catalizador que consiste en una solución de un 33% en peso de trietilendiamina (TEDA) diluida en un 67% en peso de dipropilenglicol (disponible en Air Products & Chemicals, Inc.).
25	NIAX™ A-1	Un catalizador de amina terciaria (disponible en Momentive Performance Materials Inc).
	En el componente de isocianato,	
30	ISOCIANATO A	Una mezcla de isocianatos a base de MDI, que incluye un 20% en peso de MDI puro, un 15% en peso de una mezcla de isocianato de 4,4'-metilendifenilo y mezcla de isocianato de 2,4'-metilendifenilo, y un 58% en peso de una mezcla modificada con biuret de un 50% en peso de isocianato de 4,4'-metilendifenilo y un 50% en peso de isocianato de 2,4'-metilendifenilo.
	VORALUX™ HE 150	Un prepolímero a base de MDI (disponible en The Dow Chemical Company).
35	ISONATE™ 143L	Un MDI modificado que se conoce como diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida (disponible en The Dow Chemical Company).
	ISONATE™ 181	Un prepolímero a base de MDI producido mediante reacción de diisocianato de difenilmetano de alta pureza con suficiente glicol, que tiene un contenido medio de NCO de un 23,0% en peso (disponible en The Dow Chemical Company).
40	ISONATE™ 240	Un prepolímero a base de MDI producido mediante reacción de diisocianato de difenilmetano de alta pureza con un poliéster poliol de alto peso molecular, que tiene un contenido medio de NCO de un 18,7% en peso (disponible en The Dow Chemical Company).
45	PAPI™ 94	Un MDI polimérico de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo, que tiene un peso equivalente medio de isocianato de 131 y un contenido medio de NCO de un 32% en peso (disponible en The Dow Chemical Company).
	ISONATE™ 50 OP	Una mezcla de MDI poliméricos que incluye un 50% en peso de isocianato de 4,4'-metilendifenilo y un 50% en peso de isocianato de 2,4'-metilendifenilo (disponible en The Dow Chemical Company).
50	MDI modificado con biuret	Una mezcla modificada con biuret de un 50% en peso de isocianato de 4,4'-metilendifenilo y un 50% en peso de isocianato de 2,4'-metilendifenilo (basado en la cantidad total de MDI), con un 2% en peso de agua (basado en una cantidad total de la mezcla modificada con biuret) (disponible en The Dow Chemical Company).

ES 2 765 194 T3

5 Como se muestra más abajo en la Tabla 1, el Ejemplo 1 demuestra que una espuma flexible de poliuretano, que se produce formando una mezcla de reacción que incluye el componente reactivo con isocianato y el componente de isocianato, alcanza una calificación V-0 en una Prueba de Combustión Vertical UL 94. Las espumas de los ejemplos se preparan mezclando los componentes reactivos con isocianato de acuerdo con las formulaciones en las Tablas 1 y 2, mostradas más abajo, en recipientes de mezcla adecuados respectivos para formar componentes reactivos con isocianato mezclados. Cada uno de los componentes reactivos con isocianato mezclados se carga después en un tanque de una máquina dispensadora de baja presión, mientras que el componente de isocianato correspondiente (de acuerdo con las formulaciones en las Tablas 1 y 2, mostradas más abajo) se carga en un segundo tanque de la máquina dispensadora (o, alternativamente, las muestras se pueden preparar utilizando técnicas de mezcla manual).
 10 La relación de mezcla deseada se programa en la máquina dispensadora y cada uno de los componentes reactivos con isocianato mezclados se mezcla con el componente de isocianato correspondiente para formar la mezcla de reacción final. Las temperaturas de los componentes son aproximadamente entre 27 °C y 35 °C. Cada una de las mezclas de reacción finales se dispensa inmediatamente en un molde correspondiente que se calienta a 50 °C y que tiene unas dimensiones de 200 mm x 200 mm x 40 mm. Después se cierra el molde y se deja que la mezcla de reacción final reaccione y llene el molde a presión atmosférica. Un producto curado se retira del molde después de 90 a 120 segundos. Los pesos totales de formulación para el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 1-9 son de 178-195 gramos, con una densidad resultante de 112-123 kg/m³ (7,0-7,7 libras/pie³) del producto curado.

15 Las Tablas 1 y 2 muestran las formulaciones utilizadas para producir las espumas de poliuretano. Las formulaciones curadas se envejecen durante un mínimo de siete días y se toman para ensayos utilizando el Ensayo de Combustión Vertical UL 94.
 20

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Componente reactivo con isocianato (en % en peso en el componente reactivo con isocianato)					
Polyglycol EP530	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50
Voranol 4701	32,65	32,65	32,65	32,65	32,65
Specflex NC 630	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Voranol CP 1421	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Specflex 701.01	28,0	28,0	28,0	43,0	43,0
Multranol 9151 (PHD polioli)	15,0	15,0	15,0	----	----
Agua	1,80	1,80	1,80	1,70	1,70
Dabco 33LV	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
NiAx A-1	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Pigmento negro	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Componente de isocianato (en % en el componente de isocianato)					
Isonate 143L	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Isonate 50 OP	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
MDI modificado con biuret	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Parámetros de la mezcla de reacción					
Índice de isocianato	73	94	104	70	105
Relación en peso del isocianato con respecto al polioli basada en 100 gramos de polioli como se requiere con un índice de 100	39,0	39,0	39,0	37,1	37,1
Relación en peso del isocianato con respecto al polioli utilizada sobre la base de 100 gramos de polioli	28,5	36,7	40,6	26,0	39,0
MDI modificado con biuret en la mezcla de reacción (% en peso)	11,1	13,4	14,4	10,3	14,0
PHD polioli en la mezcla de reacción (% en peso)	11,7	11,0	10,7	0	0
Propiedades de la espuma resultante					
Prueba de Combustión Vertical UL 94	V-0	V-2*	V-2	V-2	V-2

* Nueve de las diez muestras alcanzaron una clasificación V-0.

5 En comparación con el Ejemplo 1, los Ejemplos Comparativos 1 y 2 de la Tabla 1 arriba mostrada se preparan con índices de isocianato relativamente más altos. Los índices de isocianato se representan de la siguiente manera: $100 \times$ (relación en peso de los compuestos de isocianato con respecto a los compuestos de polioliol utilizada sobre la base de 100 gramos de los compuestos de polioliol)/(relación en peso de los compuestos de isocianato con respecto a los compuestos de polioliol sobre la base de 100 gramos de los compuestos de polioliol según se requiere con un índice de 100). El índice de 100 se basa en una relación uno a uno para los equivalentes de grupos isocianato (es decir, restos NCO) y los equivalentes de los grupos que contienen hidrógeno reactivo con isocianato (es decir, restos OH).

10 En comparación con el Ejemplo 1, los Ejemplos Comparativos 3 y 4 de la Tabla 1 arriba mostrada excluyen un poliéter polioliol cargado con poliurea. El Ejemplo Comparativo 5 de la Tabla 2, mostrada más abajo, se prepara utilizando el poliéter polioliol cargado con poliurea Multranol® 9151 y excluyendo un MDI modificado con biuret. Los Ejemplos Comparativos 6-8 se preparan utilizando un MDI modificado con biuret y excluyendo un poliéter polioliol cargado con poliurea. El Ejemplo Comparativo 9 se prepara excluyendo tanto un MDI modificado con biuret como un poliéter polioliol cargado con poliurea.

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9
Componente reactivo con isocianato (en % en peso en el componente reactivo con isocianato)					
Polyglycol EP530	9,56	9,56	9,50	9,50	9,56
Voranol 4701	33,46	33,46	32,65	32,65	33,46
Specflex NC 630	9,56	9,56	10,0	10,0	9,56
Voranol 4053	1,43	1,43	----	----	1,43
Voranol CP 1421	----	----	1,50	1,50	----
Specflex 701.01	17,58	43,02	43,0	43,0	43,02
Multranol 9151 (PHD polioliol)	25,44	----	----	----	----
Agua	1,72	1,72	1,70	1,70	1,72
Dabco 33LV	0,96	0,96	0,95	0,95	0,96
Niax A-1	0,19	0,19	0,20	0,20	0,19
Pigmento negro	0,10	0,10	0,50	0,50	0,10
Componente de isocianato (en % en el componente de isocianato)					
Isocianato A	60,0	----	----	----	----
Voralux HE 150	40,0	----	----	----	----
Isonate 143L	----	16,67	50,0	50,0	16,67
Isonate 181	----	41,66	----	----	41,66
Isonate 240	----	25,0	----	----	25,0
Papi 94	----	----	----	----	16,67
Isonate 50 OP	----	----	----	----	----
MDI modificado con biuret	----	16,67	50,0	50,0	----
Parámetros de la mezcla de reacción					
Índice de isocianato	90	90	70	90	90
Relación en peso del isocianato con respecto al polioliol basada en 100 gramos de polioliol como se requiere con un índice de 100	38,4	45,9	38,6	38,6	43,9
Relación en peso del isocianato con respecto al polioliol utilizada sobre la base de 100 gramos de polioliol	34,6	41,3	27,0	34,7	39,5
MDI modificado con biuret en la mezcla de reacción (% en peso)	8,9	4,9	10,6	12,9	0
PHD polioliol en la mezcla de reacción (% en peso)	18,9	0	0	0	0
Propiedades de la espuma resultante					
Prueba de Combustión Vertical UL 94	V-2	NC	V-2	V-2	V-2

ES 2 765 194 T3

5 El índice de isocianato se mide como una relación de la cantidad real de isocianato utilizada para la reacción con el componente de polioliol en el componente reactivo con isocianato con respecto a la cantidad teórica de isocianato que sería necesaria para la reacción con el componente de polioliol, multiplicada por una base de 100. El resultado del Ensayo de Combustión Vertical UL 94 se refiere al ensayo de inflamabilidad vertical UL 94 que se lleva a cabo de acuerdo con la Norma 94 de Underwriters Laboratories utilizando muestras de espuma de 12,7 cm (0,5 pulgadas) por 12,7 cm por 127 cm (las muestras que no cumplen/fallan en los requisitos para V-2 o V-0 según UL 94 se indican como NC, por no clasificado). Las muestras se ensayan según el protocolo UL 94 recién moldeadas (por ejemplo, a temperatura ambiente durante al menos 24 horas) y después de envejecimiento a 70 °C durante 7 días (muestras a temperatura ambiente durante al menos 24 horas después de envejecimiento y antes del ensayo).

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una espuma de poliuretano flexible resistente a la llama, que comprende:
 formar una mezcla de reacción que incluye un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato, incluyendo el componente reactivo con isocianato un componente de polioliol, en la que:
 - 5 el componente de isocianato incluye al menos un 30% en peso de un diisocianato aromático modificado con biuret, basado en un peso total del componente de isocianato, siendo un índice de isocianato de la mezcla de reacción inferior a 90,
 el componente de polioliol incluye de un 5% en peso a un 25% en peso de un poliéter polioliol cargado con poliurea, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato, y al menos un 65% en peso de otro u otros polioles diferentes del poliéter polioliol cargado con poliurea, basado en un peso total del componente reactivo con isocianato; y
 - 10 formar una espuma de poliuretano que tiene una clasificación V-0, de acuerdo con el Ensayo de Inflamabilidad de la Norma 94 de Underwriters Laboratories, utilizando la mezcla de reacción.
2. El método según la reivindicación 1, en el que el componente de isocianato incluye de un 40% en peso a un 60% en peso del diisocianato aromático modificado con biuret, basado en el peso total del componente de isocianato, siendo el diisocianato aromático modificado con biuret un diisocianato de difenilmetano.
3. El método según la reivindicación 2, en el que el componente de isocianato incluye:
 de un 5% en peso a un 50% en peso de una mezcla de diisocianatos aromáticos, basado en el peso total del componente de isocianato, incluyendo la mezcla de diisocianatos aromáticos al menos dos diisocianatos aromáticos diferentes, y
 de un 5% en peso a un 50% en peso de un diisocianato aromático modificado con policarbodiimida, basado en el peso total del componente de isocianato.
4. El método según la reivindicación 1, en el que el poliéter polioliol cargado con poliurea incluye de un 10% en peso a un 40% en peso de un compuesto de poliurea, basado en un peso total del poliéter polioliol cargado con poliurea.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que los otros polioles diferentes del poliéter polioliol cargado con poliurea incluyen:
 de un 15% en peso a un 40% en peso de al menos un poliéter polioliol injertado, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato,
 de un 20% en peso a un 60% en peso de al menos un polioliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio menor o igual a 5.000, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato, y
 de un 5% en peso a un 30% en peso de al menos un polioliol de alto peso molecular que tiene un peso molecular medio mayor de 5.000, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que un porcentaje en peso del poliéter polioliol cargado con poliurea en la mezcla de reacción es mayor que un porcentaje en peso del diisocianato aromático modificado con biuret en la mezcla de reacción, basado en un peso total de la mezcla de reacción.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que una cantidad del poliéter polioliol cargado con poliurea en la mezcla de reacción es de un 10% en peso a un 12% en peso y una cantidad de diisocianato aromático modificado con biuret en la mezcla de reacción es de un 10% en peso a un 12% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la mezcla de reacción excluye sustancialmente cualquier aditivo retardador de la llama, incluyendo uno cualquiera de polifosfato de amonio, melamina, grafito expandible, fósforo rojo y citrato de sodio.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende además la disposición de la espuma de poliuretano debajo de un capó de un vehículo.