

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 784**

51 Int. Cl.:

C07C 215/48 (2006.01)

C07C 215/52 (2006.01)

C07C 39/26 (2006.01)

C07C 37/20 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2014 PCT/CN2014/090340**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16070359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014 E 14905607 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 3215485**

54 Título: **Poliol retardante de llama**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, BEILEI;
ZHANG, YI;
CHEN, HONGYU;
FAN, RENHUA y
YANG, MIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 784 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

Poliol retardante de llama

Campo

5 Las realizaciones se refieren a un poliol retardante de llama que se prepara usando líquido de cáscara de nuez de anacardo, métodos de fabricación del mismo y espumas rígidas de poliuretano preparadas a partir del mismo.

Introducción

10 Existe la necesidad de nuevos productos que permitan a los productores de espuma de poliuretano cumplir con los estrictos códigos de construcción municipales y las regulaciones antiincendios. Como se ha discutido en la patente de EE.UU. No. 4,511,688, se han adoptado varios enfoques para reducir la inflamabilidad de las espumas de poliuretano rígidas. Estos enfoques se dividen en dos categorías principales: (1) el uso de isocianuratos modificados con poliuretano, que pueden usar cantidades mínimas de retardantes de llama, y (2) el uso de poliuretanos rígidos, que pueden usar cantidades relativamente más altas de materiales retardantes de llama. Sin embargo, estos enfoques pueden sufrir limitaciones de procesamiento y/o deficiencias en las propiedades físicas de la espuma. Por ejemplo, los retardantes de llama halogenados tienden a ser sólidos o líquidos de alta viscosidad. Los fabricantes de poliuretano pueden no tener la capacidad de manejo de tales retardantes de llama halogenados y/o el manejo de dichos materiales puede ser un desafío. Por lo tanto, los nuevos productos retardantes de llama que tienen viscosidades relativamente más bajas (como líquidos de baja viscosidad) que pueden incorporarse fácilmente en los equipos de procesamiento existentes y/o son relativamente más fáciles de manejar.

15 Además, se ha sugerido que los polioles derivados de productos petroquímicos pueden sustituirse con polioles derivados de aceites naturales/plantas tales como los polioles derivados del líquido de cáscara de nuez de anacardo, por ejemplo, como se discute en la patente de EE.UU. No. 7,244,772. Sin embargo, todavía existe la necesidad de un poliol que combine retardo de llama, baja viscosidad y que se derive de una fuente derivada de la planta.

Resumen

25 Las realizaciones pueden llevarse a cabo proporcionando un sistema de reacción que incluye un poliol retardante de llama que es un producto de reacción bromado de un componente de cardanol, un componente de bromo y un componente aditivo, que incluye un aminoalcohol y al menos uno seleccionado de un aldehído y una cetona. El componente de cardanol incluye al menos 80% en peso de cardanol, basado en el peso total del componente de cardanol, y el componente de bromo incluye al menos 80% en peso de bromo, basado en el peso total del componente de bromo. El sistema de reacción se puede usar para preparar una espuma rígida de poliuretano, tal como para uso en electrodomésticos.

Descripción detallada

35 La espuma rígida de poliuretano se puede usar en aplicaciones de electrodomésticos y construcción, por ejemplo, para proporcionar una excelente propiedad de aislamiento térmico. En tales aplicaciones puede haber requisitos estrictos con respecto al retardo de llama. Previamente, se había propuesto el uso de aditivos orgánicos retardantes de llama para mejorar el retardo de llama. Sin embargo, estos aditivos pueden deteriorar las propiedades físicas del producto de espuma resultante. Se ha propuesto un poliol retardante de llama que combina propiedades de retardo de llama y materiales derivados de plantas. El poliol retardante de llama reactivo puede ofrecer un rendimiento mejorado de retardante de llama mientras mantiene y/o mejora las propiedades físicas del producto de espuma resultante.

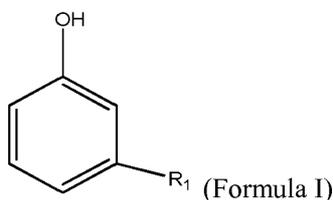
40 El poliol retardante de llama se puede usar en aplicaciones de espuma, revestimiento, adhesivos, sellador y/o elastoméricas que buscan un comportamiento mejorado frente al fuego/de retardo al fuego. El poliol retardante de llama puede usarse como un componente reactivo dentro de un sistema de reacción basado en poliuretano, de modo que el poliol retardante de llama introduce retardo de llama en forma de un componente reactivo. El poliol retardante de llama reactivo puede ofrecer un rendimiento mejorado de retardante de llama mientras mantiene y/o mejora las propiedades físicas del producto de espuma resultante.

45 Por ejemplo, el poliol retardante de llama puede usarse para preparar un producto de espuma de poliuretano rígido (por ejemplo, una espuma de poliuretano rígida para uso en electrodomésticos y materiales de construcción) o un recubrimiento. La espuma rígida de poliuretano se puede preparar haciendo reaccionar un componente de isocianato (que incluye al menos un isocianato tal como un poliisocianato o un prepolímero terminado en isocianato) y un componente reactivo con isocianato que incluye al menos el poliol retardante de llama. Además del poliol retardante de llama, el componente reactivo con isocianato puede incluir uno o más de otros polioles tales como polioles basados en óxido de propileno, óxido de etileno y/o óxido de butileno, y/o diferentes polioles derivados de aceites naturales/plantas.

Formación de poliol retardante de llama

El poliol retardante de llama se prepara como un producto de reacción bromado de al menos un componente de cardanol, un componente de bromo y el componente aditivo. El componente de cardanol incluye al menos 80% en peso de cardanol, basado en el peso total del componente de cardanol, y el componente de bromo incluye al menos 80% en peso de bromo, basado en el peso total del componente de bromo. El componente aditivo incluye un aminoalcohol y al menos uno seleccionado de aldehídos y cetonas (tales como formaldehído, acetaldehído, acetona y/o mezclas de los mismos). Los aldehídos y/o cetonas pueden reaccionar con fenol mediante la reacción de Mannich. El poliol retardante de llama puede contener un bromo, un grupo bencilo y aminas, que pueden demostrar un rendimiento de retardo de llama bueno/mejorado en espumas de poliuretano. Además, los grupos hidroxilo en la cadena principal de poliol pueden ayudar a aumentar la resistencia de la espuma y/o demostrar una mejor resistencia a la compresión.

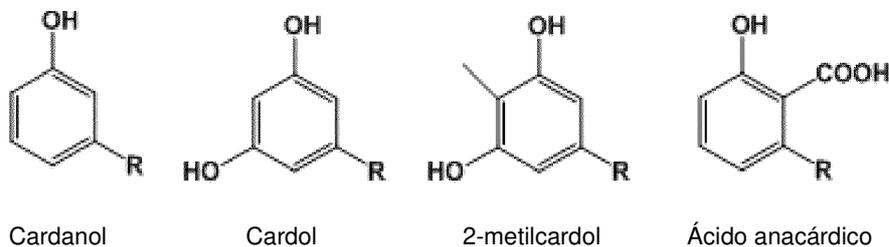
El componente de cardanol para formar el poliol retardante de llama es un material derivado de aceite natural/planta. El componente de cardanol incluye una parte mayoritaria de cardanol, por ejemplo, proporcionada en forma de líquido de cáscara de nuez de anacardo, también denominada CNSL. El componente de cardanol puede incluir uno o más CNSL. El cardanol puede denominarse monohidroxifenol que tiene una cadena hidrocarbonada larga en la posición meta. Una estructura ilustrativa de cardanol es un fenol que contiene un grupo hidroxilo y una cadena lateral alifática R₁ en la posición meta, como se muestra en la Fórmula (I), a continuación,



en donde R₁ es -C₁₅H₂₅, -C₁₅H₂₇O o -C₁₅H₂₉.

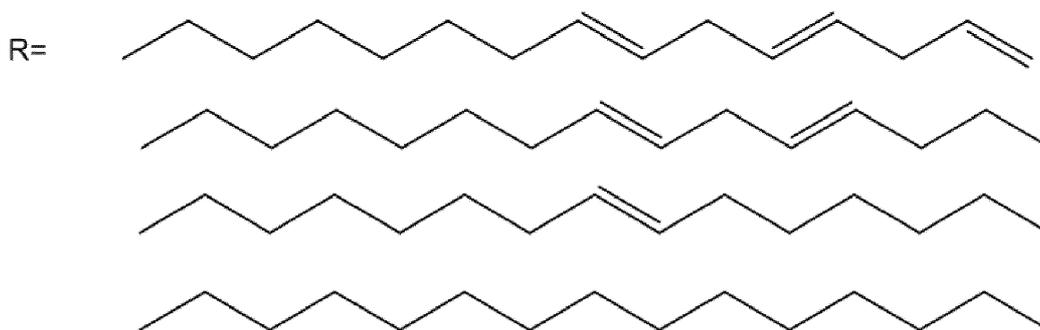
El CNSL en el componente de cardanol puede ser un subproducto del procesamiento del anacardo (por ejemplo, puede extraerse de una capa entre una nuez y una cáscara de un anacardo). La concentración de cardanol en el CNSL puede ser, al menos, 10% en peso, al menos 50% en peso, al menos 80% en peso, al menos 85% en peso y/o al menos 90% en peso, basado en el peso total del CNSL. Al mismo tiempo, la concentración de cardanol puede ser 99% en peso o menos, 97% en peso o menos o 96% en peso o menos, basado en el peso total de la CNSL. En realizaciones, el componente de cardanol tiene un contenido de cardanol de al menos 80% en peso (por ejemplo, de 81% en peso a 100% en peso, de 85% en peso a 100% en peso, de 90% en peso a 100% en peso, de 92% en peso a 100% en peso, de 92% en peso a 97% en peso, y/o de 94% en peso a 96% en peso, etc.), basado en un peso total del componente de cardanol. El componente de cardanol y/o CNSL puede someterse a un proceso de calentamiento (por ejemplo, en el momento de la extracción del anacardo), un proceso de descarboxilación y/o un proceso de destilación.

Según realizaciones, el CNSL incluye cardanol como componente primario y además puede incluir cardol, metilcardol y/o ácido anacárdico como componentes secundarios. Los componentes secundarios pueden incluir monoles y/o polioles, como se muestra a continuación en las fórmulas estructurales correspondientes



35

Mientras, R en cada una de las fórmulas estructurales anteriores se representa independientemente por uno de los siguientes.



- 5 En realizaciones ilustrativas, aproximadamente 35% a 50% del número total de grupos R en el componente de cardanol puede estar representado por la primera fórmula estructural (es decir, la fórmula que tiene tres dobles enlaces carbono-carbono). Aproximadamente 15% a 30% del número total de grupos R en el componente de cardanol puede estar representado por la segunda fórmula estructural (es decir, la fórmula que tiene dos enlaces dobles carbono-carbono). Aproximadamente 25% a 45% del número total de grupos R en el componente de cardanol puede estar representado por la tercera fórmula estructural (es decir, la fórmula que tiene un doble enlace carbono-carbono).
 10 Aproximadamente menos del 5% en peso del número total de grupos R en el componente de cardanol puede estar representado por la cuarta fórmula estructural (es decir, la fórmula saturada que no tiene doble enlace carbono-carbono).

15 La concentración de cardol en el al menos un CNSL usado en el componente de cardanol puede ser, basado en el peso total del al menos un CNSL, aproximadamente 0,1% en peso o más, aproximadamente 1% en peso o más, o aproximadamente 5% en peso o más; y al mismo tiempo, aproximadamente 90% en peso o menos, aproximadamente 50% en peso o menos, o aproximadamente 10% en peso o menos. Además, el CNSL puede incluir concentraciones minoritarias de otros materiales tales como ácido anacárdico, oligómeros de cardanol, oligómeros de cardol y mezclas de los mismos. La concentración total de los otros materiales presentes en el CNSL puede ser inferior a aproximadamente 10% en peso.

20 El CNSL ilustrativo del componente de cardanol está disponible, por ejemplo, de HDSG Beijing Technology con el nombre comercial serie F-120 o serie F-180 y de Huada Saigao [Yantai] Science & Technology Company Limited.

25 El componente de bromo incluye al menos 80% en peso de bromo. El bromo se puede proporcionar en ácido acético glacial (HOAc). Por ejemplo, la relación en peso de bromo a HOAc o cualquier disolvente comparable para introducir el bromo puede ser de 4:1 a 20:1. El bromo utilizado puede sellarse con agua para reducir y/o minimizar la evaporación del bromo. Al hacerlo, trazas de Br_2 pueden reaccionar con agua ($\text{Br}_2 + \text{F}_2\text{O} = \text{HBr} + \text{HBrO}$), y el ácido acético glacial se puede añadir para minimizar/inhibir la reacción. El componente de bromo puede consistir esencialmente en bromo y HOAc o cualquier disolvente comparable para introducir el bromo en el mismo.

30 El componente aditivo es un aminoalcohol y/o paraformaldehído. El componente aditivo puede incluir adicionalmente al menos un disolvente tal como agua y/o un neutralizador ácido. Una proporción del aminoalcohol y el paraformaldehído puede ser de 0,8 a 1,5.

Una relación del componente de bromo al componente de cardanol puede ser de 1,5 a 3,5. Una relación del componente de bromo al aminoalcohol puede ser de 0,8 a 3,0. Una relación del componente de bromo al paraformaldehído puede ser de 0,8 a 3,0.

35 El sistema de reacción para formar el poliol retardante de llama puede incluir además un componente opcional de fenol o derivado de fenol. El componente opcional de fenol o derivado de fenol incluye al menos un fenol y/o al menos un derivado de fenol. La mezcla de reacción puede incluir el componente opcional de fenol o derivado de fenol en una relación molar de 0,5:1,5 a 1,5:0,5 (por ejemplo, 0,8:1,2 a 1,2: 0,8, 0,9:1,1 a 1,1:0,9, etc.) para los moles del fenol o derivado de fenol a los moles del componente de cardanol en la mezcla de reacción. Por ejemplo, la cantidad molar del componente de cardanol usado puede reducirse en base a la cantidad molar del fenol o derivado de fenol usado.
 40 Los derivados de fenol ilustrativos incluyen un compuesto basado en naftol, un compuesto basado en fenilfenol y un compuesto basado en hexaclorofeno.

45 Con respecto a la formación del poliol retardante de llama, el proceso puede incluir al menos dos etapas. En una primera etapa, el componente aditivo (por ejemplo, que incluye un aminoalcohol y paraformaldehído) se calienta a una temperatura de al menos 70 °C (por ejemplo, de 75 °C a 150 °C, de 75 °C a 125 °C, de 80 °C a 120 °C, y/o de 85 °C a 105 °C) Después de al menos una hora (p. ej., de 1,5 horas a 10,0 horas, y/o de 1,5 horas a 4,0 horas) el componente de cardanol se añade a la mezcla calentada que tiene el componente aditivo en el mismo. La mezcla resultante se deja reaccionar, por ejemplo, durante al menos 1,0 hora (por ejemplo, de 1,5 horas a 12,0 horas, de 2,0 horas a 8,0 horas, de 3,0 horas a 7,0 horas, y/o de 5,0 horas a 7,0 horas). En una segunda etapa, el componente de bromo se

añade a la mezcla resultante reaccionada de la primera etapa. El componente de bromo se puede añadir en un método gota a gota. La mezcla bromada resultante se puede dejar reaccionar durante al menos 1,0 hora (por ejemplo, de 1,5 horas a 96 horas, de 12,0 horas a 84 horas, de 24 horas a 72 horas, de 35 horas a 55 horas, y/o de 40 horas a 50 horas).

- 5 Por ejemplo, la formación del polioliol retardante de llama tiene las siguientes dos etapas: (1) preparar polioliol a base de cardanol Mannich (CMBP) usando CNSL descarboxilado, dietanolamina (DEA) y formaldehído mediante reacción de Mannich; y (2) bromar el CMBP a una relación especial, el polioliol FR final para formar FR-CMBP.

Uso de polioliol retardante de llama

10 El polioliol retardante de llama puede usarse como parte de un componente reactivo con isocianato de un sistema de poliuretano para formar un producto tal como una espuma rígida de poliuretano. El sistema de poliuretano puede ser un sistema de un componente o un sistema de dos componentes. En el sistema de un componente, se puede preparar un prepolímero terminado en isocianato usando el componente reactivo con isocianato y uno o más poliisocianatos. En el sistema de dos componentes, el componente reactivo con isocianato puede hacerse reaccionar con un componente de isocianato que incluye al menos un isocianato. El componente de isocianato para el sistema de dos componentes puede incluir más poliisocianatos y/o uno o más prepolímeros terminados en isocianato (de los cuales el prepolímero terminado en isocianato puede prepararse con o sin usar el polioliol retardante de llama).

15 Además del polioliol retardante de llama, el componente reactivo con isocianato puede incluir polioliol(es) y/o aditivo(s) adicionales. El componente reactivo con isocianato puede incluir de 5 % en peso a 30 % en peso del polioliol retardante de llama, al menos el 50% en peso de un componente de polioliol, y cualquier resto opcional puede contabilizarse con uno o más aditivos, basado en un peso total del componente reactivo con isocianato. El componente de polioliol del componente reactivo con isocianato incluye al menos un polioliol diferente del polioliol retardante de llama. Por ejemplo, el componente de polioliol puede incluir de 30% en peso a 70% en peso de al menos un poliéter polioliol de alta funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio nominal de al menos 5, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato. El componente de polioliol puede incluir de 10% en peso a 35% en peso de al menos un poliéter polioliol de baja funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio nominal de 2 a 4.

20 Los aditivos ilustrativos incluyen un agente curativo, un catalizador, un tensioactivo, un plastificante, una carga, un disolvente, un endurecedor, un extensor de cadena, un reticulante y/o aditivos conocidos en la técnica para su uso en productos de poliuretano (tales como espumas rígidas de poliuretano). En base a la viscosidad deseada del sistema de poliuretano, se puede incluir un disolvente (por ejemplo, tolueno) como un aditivo. El disolvente puede ser un disolvente de baja presión de vapor que se evaporará en el proceso de curado y/o esencialmente no ejercerá influencia o puede mejorar las propiedades mecánicas de la composición curada final. Los catalizadores ilustrativos incluyen catalizadores que incluyen aminas terciarias, bases de Mannich formadas a partir de aminas secundarias, bases que contienen nitrógeno, hidróxidos de metales alcalinos, fenolatos alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos, hexahidrotiazinas y compuestos organometálicos. El catalizador se puede añadir en una cantidad de 0,001% en peso a 10% en peso, basado en el peso total del sistema de poliuretano. El catalizador puede acelerar el tiempo de curado de los restos de isocianato (tal vez en el componente de isocianato o en prepolímeros) e hidrógenos activos (tal vez polioles y/o extendedores de cadena) para ofrecer propiedades mecánicas. Se pueden incluir colorantes y/o pigmentos (tales como dióxido de titanio y/o negro de carbón) en el componente aditivo para impartir propiedades de color a los productos de poliuretano. Los pigmentos pueden estar en forma de sólidos o una dispersión en un vehículo de resina. Se pueden usar refuerzos (por ejemplo, escamas de vidrio o vidrio molido y/o sílice ahumada) para impartir ciertas propiedades. Otros aditivos incluyen, por ejemplo, estabilizadores UV, antioxidantes, agentes de liberación de aire y promotores de adhesión, que pueden usarse independientemente dependiendo de las características deseadas del revestimiento de poliuretano.

25 En realizaciones ilustrativas, el componente aditivo (o el sistema de poliuretano en su conjunto) puede excluir la reacción de cualquier retardante de llama sólido, retardante de llama líquido y mezclas de retardante de llama. Por ejemplo, el único retardante de llama en el sistema de poliuretano puede incluirse como parte del polioliol retardante de llama reactivo. En realizaciones ilustrativas, una espuma rígida de poliuretano puede cumplir requisitos estrictos con respecto al retardo de llama para electrodomésticos sin el uso de aditivos retardantes de llama orgánicos como Tri(2-cloropropileno), también conocido como TCPP, y Trietilfosfato, también conocido como TEP.

30 Con respecto a los sistemas de poliuretano de uno y dos componentes, el isocianato se refiere a un poliisocianato (por ejemplo, al menos un poliisocianato) y/o un prepolímero terminado en isocianato derivado de al menos un poliisocianato (por ejemplo, al menos un prepolímero basado en poliuretano terminado en isocianato). Los poliisocianatos ilustrativos incluyen diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de isofozona (IPDI) y diisocianato de hexametileno (HDI) y diversos isómeros y derivados de los mismos. Usando al menos uno de sus isómeros 2,4' 2,2'y 4,4', el MDI puede tener una forma polimérica, un copolímero, una mezcla o un polímero modificado. Los productos MDI ilustrativos están disponibles en The Dow Chemical Company con los nombres comerciales ISONATE, PAPI y VORANATE. Usando al menos uno de sus isómeros 2,4 y 2,6, el TDI puede tener una forma polimérica, un copolímero, una mezcla o un polímero modificado. Los productos ejemplares de TDI están disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial VORANATE.

5 Para formar el producto de poliuretano (por ejemplo, usando el sistema de dos componentes) un índice de isocianato puede ser de 0,9 a 3,5. 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. Considerado de otra manera, el índice de isocianato es la relación de los grupos isocianato sobre los átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en una formulación. Por lo tanto, el índice de isocianato expresa la relación de isocianato realmente utilizada en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para hacer reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato utilizado en la formulación.

10 Según realizaciones ilustrativas, se puede usar un poliol basado en óxido de propileno-glicerina, un poliol basado en poli(tetrametiléter)glicol, un poliol basado en polipropilenglicol y/o un poliol basado en polibutadieno en el componente reactivo con isocianato. Otro poliol ilustrativo tiene un contenido de polioxibutileno de al menos 50% en peso (por ejemplo, un poliol de óxido de butileno - óxido de propileno). Por ejemplo, un poliéter basado en óxido de propileno (como uno disponible bajo el nombre comercial VORANOL™ de The Dow Chemical Company), un poliol derivado de aceite natural (como el aceite de ricino) y/o un poliol hidrófobo como uno disponible bajo el nombre comercial VORAPEL™ de The Dow Chemical Company puede usarse en el componente reactivo con isocianato y/o en el componente isocianato para formar un prepolímero.

Todos los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario. Todos los valores para el peso molecular se basan en el peso molecular promedio en número, a menos que se indique lo contrario.

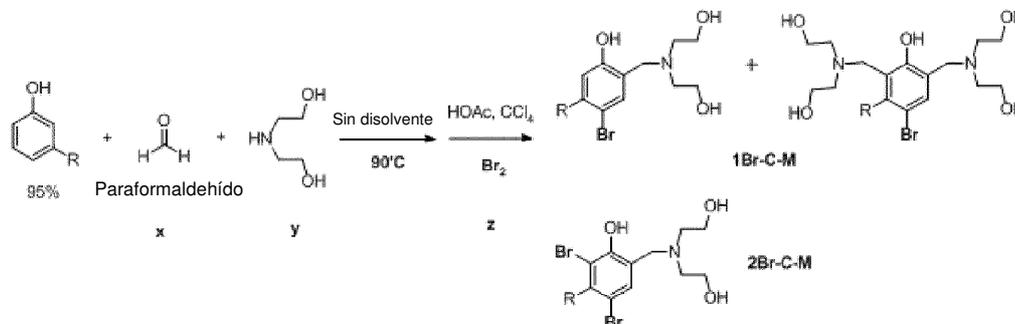
Ejemplos

20 Los siguientes materiales se utilizan principalmente en los ejemplos:

25	Destilado CNSL	Un líquido de cáscara de anacardo que incluye más del 95% en peso de cardanol (disponible de Huada Saigao [Yantai] Science & Technology Company Limited como HD-9603).
	PFA	Paraformaldehído, que tiene una pureza del 95% (disponible de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd).
	DEA	Dietanolamina, que tiene una pureza del 98% (disponible de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd).
30	Bromo	Bromo, que tiene una pureza del 99% (disponible de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd). El bromo se proporciona en ácido acético glacial (HOAc) en una proporción de 1 mol de bromo (160 gramos) a 20 ml (21 gramos a una densidad de 1,05 g/ml) de HOAc.
	CCl ₄	Tetraclorometano, que tiene una pureza del 99% (disponible de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd).
35	Poliol A	Un poliol propoxilado iniciado con sorbitol, que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio nominal de 6 y un número de hidroxilo aproximado de 480 mg KOH/gramo (disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ RN 482).
	Poliol B	Un poliol de etilendiamina propoxilado, que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio nominal de 4 y un índice de hidroxilo aproximado de 640 mg de KOH/gramo (disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ RA 640).
40	Poliol C	Un poliol propoxilado iniciado con glicerina, que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio nominal de 3 y un número de hidroxilo aproximado de 160 mg KOH/gramo (disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ CP 1055).
45	Mezcla FR	Una mezcla de poliol retardante de llama que incluye un retardador de llama, un poliol y un éster de fosfato líquido de manera que haya una mezcla de diéster/diéster/éter de anhídrido tetrabromoftálico y fosfato (disponible como una mezcla de Albemarle con el nombre SAYTEX® RB-79)
	CAT 1	Un catalizador a base de N, N, N, N, N-Pentanmetildietilentriamina (disponible de Air Products como Polycat® 5).
	CAT 2	Un catalizador basado en N, N-dimetilciclohexilamina (disponible de Air Products como Polycat® 8).
50	CAT 3	Un catalizador basado en tris-2,4,6-dimetilamino-metil-fenol (disponible de Air Products como Dabco® TMR-30).
	Tensioactivo BA 1	Un tensioactivo de silicona (disponible de Dymatic [Dearmate] bajo la distinción AK8852). Un agente de expansión basado en hidroclorofluorocarbono (disponible de DuPont como HCFC-141b).
55	BA 2	Agua
	Isocianato	Un metilen difenil diisocianato polimérico, es decir, PMDI (disponible de The Dow Chemical Company como PAPI™ 27).

Síntesis de polioles bromados modificados con cardanol retardantes de llama

Las estructuras ilustrativas de poliol bromado modificado con cardanol retardante de llama (FR-CMBP) se presentan esquemáticamente mediante 1Br-C-M y 2Br-C-M (para lo cual la estructura puede ser confirmada mediante ¹H-NMR, mientras que R es C₁₅H_{31-n} en el que n = 0, 2, 4 o 6, como se entiende en base a la descripción del líquido de cáscara de anacardo y cardanol. En particular, el FR-CMBP se puede obtener en un proceso de dos etapas.



En particular, los ejemplos de trabajo de FR-CMBP 1, FR-CMBP 2 y FR-CMBP 3 se preparan usando las formulaciones aproximadas respectivas en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1

	FR-CMBP 1	FR-CMBP 2	FR-CMBP 3
Composición			
Destilado CNSL (equivalentes)	1,0	1,0	1,0
PFA (equivalentes)	1,4	1,4	2,2
DEA (equivalentes)	1,4	1,0	2,0
Bromo (equivalentes)	2,2	2,2	2,2
Propiedades de composición			
Relación de equivalentes de bromo a DEA	1,6	2,2	1,1
Proporción de equivalentes de bromo a destilado CNSL	2,2	2,2	2,2
Características del poliol			
Número de hidroxilo (mg KOH/gramos)	182	166	149
Viscosidad (cps a 25 °C)	8000	9800	9600

10

Con respecto al proceso de dos etapas, en primer lugar, una mezcla de PFA - paraformaldehído (también conocido como equivalente x) y DEA - dietanolamina (también conocida como equivalente y) se calienta a 90 °C en un matraz redondo. Después de 2 horas, se añade el destilado CNSL a la mezcla calentada. Después de 6 horas, se termina la reacción y la mezcla de reacción en el matraz de botella se enfría a temperatura ambiente. En segundo lugar, CCl₄ se añade como un disolvente al matraz enfriado y se añade gota a gota una disolución de Bromo (también denominado equivalente z) en HOAc (ácido acético) al sistema de reacción a temperatura ambiente. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla se calienta a reflujo durante 48 horas. La mezcla bruta se concentra a presión reducida, se lava con agua, se extrae con acetato de etilo y se apaga con bicarbonato de sodio saturado (NaHCO₃). A continuación, el material resultante se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se concentra a presión reducida para proporcionar cardanol bromado.

15

Formación de espuma rígida de poliuretano

Las muestras de espuma de poliuretano se preparan para los Ejemplos de trabajo 1, 2 y 3 y el Ejemplo comparativo A, de acuerdo con las formulaciones aproximadas respectivas en la Tabla 2, a continuación.

20

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comp. A
Formulación reactiva con isocianato (basado en el peso total de la formulación reactiva con isocianato)				
FR-CMBP 1	9,0	--	--	--
FR-CMBP 2	--	9,0	--	--
FR-CMBP 3	--	--	9,0	--
Mezcla FR	--	--	--	9,0
Poliol A	46,9	46,9	46,9	46,9
Poliol B	3,7	3,7	3,7	3,7
Poliol C	18,5	18,5	18,5	18,5
CAT 1	0,1	0,1	0,1	0,1
CAT 2	0,9	0,9	0,9	0,9
CAT 3	0,5	0,5	0,5	0,5
Tensioactivo	1,1	1,1	1,1	1,1
BA 1	17,6	17,6	17,6	17,6
BA 2	1,7	1,7	1,7	1,7
Formulación de isocianato				
Índice de isocianato (basado en la inclusión de PAPI™ 27)	1,2	1,2	1,2	1,2
Propiedades de espuma de poliuretano				
Tiempo de crema (segundos)	11	12	11	11
Tiempo de gel (segundos)	75	80	72	70
Densidad del núcleo (kg/m ³)	41	39	35	37
Resistencia a la compresión (kPa)	282	278	249	228
Factor K a 23 °C	20	20	19	19
LOI (%)	20	20	20	20

5 Para medir el tiempo de crema y el tiempo de gel, se preparó un bollo de subida libre para medir la reactividad del sistema. El tiempo de crema es el tiempo entre el inicio de la mezcla del componente isocianato y el componente reactivo con isocianato y el comienzo del aumento de la espuma. El tiempo de gel es el tiempo en el que una mezcla reactiva que forma espuma se adhiere a una sonda cuando se introduce en la mezcla y se separa de la mezcla. La densidad del núcleo se mide como la densidad interna de la espuma moldeada y la densidad de elevación libre (FRD) se mide mediante el método de reemplazo de agua. La resistencia a la compresión se mide de acuerdo con ISO-844. La conductividad térmica (factor k) se mide de acuerdo con EN 12667. El índice de oxígeno limitado (LOI) se mide como un porcentaje de acuerdo con GB/T 2406. La LOI es la concentración mínima de oxígeno, expresada como un porcentaje, que soportará la combustión de un material (requerido para mantener la combustión de un viaje de ensayo de muestra montada verticalmente). Se mide pasando una mezcla de oxígeno y nitrógeno sobre una muestra en llamas y reduciendo el nivel de oxígeno hasta alcanzar un nivel crítico. En consecuencia, la LOI es este es el método de ensayo de la inflamabilidad de un material. Un valor de LOI más alto se correlaciona con un mejor rendimiento de retardo de llama. Para ensayar la espuma rígida de poliuretano, las muestras se cortan en piezas de 1 cm x 1 cm x 15 cm que se fijan en un soporte para muestras. Luego, las muestras se cubren con una cámara de vidrio con un orificio en la parte superior, y se prende fuego a la muestra desde la parte superior.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de reacción que comprende:
- 5 un poliol retardante de llama que es un producto de reacción bromado de un componente de cardanol, un componente de bromo y un componente aditivo, incluyendo el componente de cardanol al menos 80% en peso de cardanol, basado en el peso total del componente de cardanol y el componente de bromo incluyendo al menos 80% en peso de bromo, basado en el peso total del componente de bromo, en donde el componente aditivo incluye un aminoalcohol y al menos uno seleccionado de un aldehído y una cetona.
2. El sistema de reacción según la reivindicación 1, en donde:
- 10 una relación del componente de bromo al componente de cardanol es de 1,5 a 3,5, y
una relación del componente de bromo al aminoalcohol es de 0,8 a 3,0.
3. El sistema de reacción según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además un componente isocianato y un componente reactivo con isocianato, en donde:
- 15 el componente de isocianato incluye al menos un isocianato, siendo el índice de isocianato es de 0,9 a 3,5, y
el componente reactivo con isocianato incluye de 5% en peso a 30% en peso del poliol retardante de llama y al menos 50% en peso de un componente de poliol que incluye al menos un poliol diferente del poliol retardante de llama, basado en un peso total del componente de isocianato reactivo.
4. El sistema de reacción según la reivindicación 3, en donde el componente de poliol incluye de 30% en peso a 70% en peso de al menos un poliéter poliol de alta funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio nominal de al menos 5, basado en el peso total del componente de isocianato reactivo.
- 20 5. El sistema de reacción según la reivindicación 3, en donde el componente de poliol incluye de 10% en peso a 35% en peso de al menos un poliéter poliol de baja funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio nominal de 2 a 4, basado en el peso total del componente de isocianato reactivo.
6. El sistema de reacción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la reacción excluye cualquier retardante de llama sólido, retardante de llama líquido y mezclas de retardante de llama.
- 25 7. Un método para preparar una espuma rígida de poliuretano usando el sistema de reacción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Una espuma rígida de poliuretano preparada usando el sistema de reacción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 9. Un electrodoméstico que incluye una espuma rígida de poliuretano preparada utilizando el sistema de reacción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

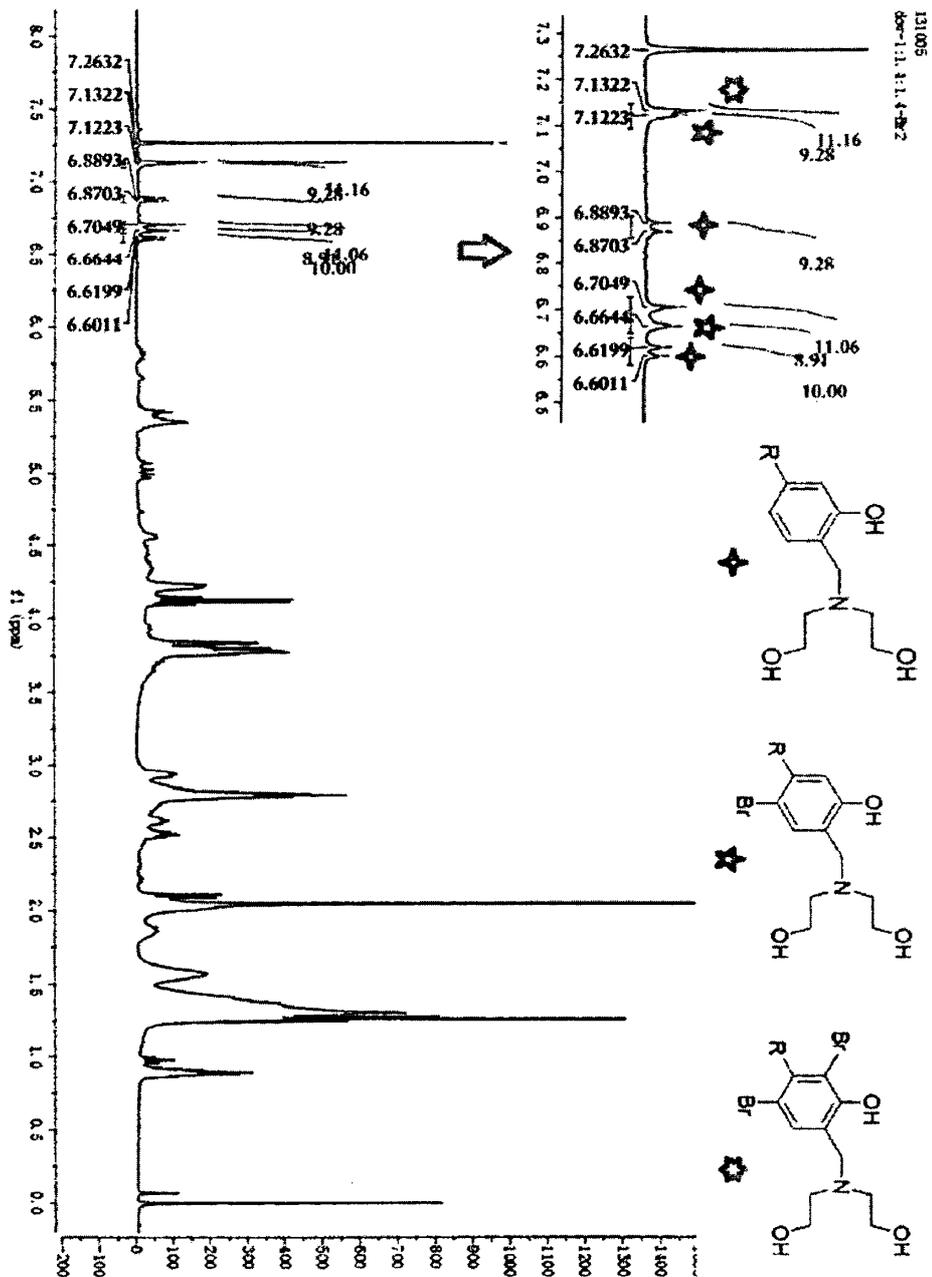


FIG. 1