

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 357**

51 Int. Cl.:

C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012** **PCT/US2012/070139**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013** **WO13101524**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012** **E 12812471 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 2797976**

54 Título: **Polioles de poliadicción de poliuretano-urea basados en fósforo**

30 Prioridad:

27.12.2011 US 201161580432 P

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

27.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

COOKSON, PAUL;
HOEHNENER, DANIEL y
CASATI, FRANCOIS M.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 790 357 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

Poliolos de poliadición de poliuretano-urea basados en fósforo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para producir una dispersión de polioliol polimérico; a dispersiones de polioliolos poliméricos; y a espumas de poliuretano hechas con ellas.

Antecedentes de la invención

10 Las espumas de poliuretano se producen por la reacción de poliisocianatos y polioliolos en presencia de un agente de soplado. Con el fin de mejorar la capacidad de carga y otras propiedades de la espuma, se han desarrollado los denominados productos de polioliol polimérico. Un tipo común de polioliol polimérico es una dispersión de partículas de polímero de vinilo en un polioliol. Los ejemplos de polioliolos de partículas de polímero de vinilo incluyen los llamados polioliolos "SAN", que son dispersiones de estireno-acrilonitrilo. Otros tipos comunes de polioliolos poliméricos son los llamados polioliolos "PHD" (dispersiones de partículas de poliurea) y los llamados polioliolos "PIPA" (poliadición de poliisocianato) (dispersiones de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea). Las partículas de PIPA y PHD se pueden producir introduciendo el co-reactivo o los co-reactivos apropiados en un polioliol o una mezcla de polioliol y haciendo reaccionar el(los) co-reactivo(s) con un poliisocianato para polimerizar el(los) co-reactivo(s). Sin embargo, existe el deseo de aumentar las propiedades retardantes de llama en las espumas de poliuretano.

15 El documento WO 92/02567 describe la preparación de polioliolos modificados con polímeros en los que se usa una mezcla de reacción que comprende un compuesto basado en fósforo que comprende al menos un grupo hidroxilo, un polioliol base, co-reactivos tales como aminas y alcanolaminas, poliisocianatos y un catalizador.

20 El documento WO 2010/080425 enseña un método para fabricar hidroximetilfosfonato, composiciones formadoras de espuma de poliuretano que contienen éste, y las espumas de poliuretano formadas con ellas.

Existe la necesidad de polioliolos poliméricos que mejoren las propiedades retardantes de llama en las espumas de poliuretano.

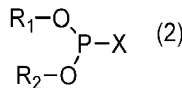
Sumario de la invención

25 Las realizaciones de la presente invención proporcionan una dispersión de polioliol polimérico que incluye partículas de PIPA y/o PHD que se han formado in situ en la mezcla de polioliol en presencia de al menos un retardante de llama basado en fósforo.

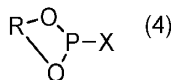
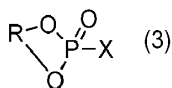
30 Una realización de la invención incluye un método para producir una dispersión de polioliol polimérico. El método comprende proporcionar al menos un sistema de reacción, donde el sistema de reacción comprende: al menos un polioliol, de 0,5% en peso a 2% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un retardante de llama basado en fósforo teniendo al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, comprendiendo dicho el al menos un retardante de llama basado en fósforo el producto de reacción de una mezcla de reacción, comprendiendo la mezcla de reacción:

al menos un polioliol;

35 y al menos un compuesto que contiene fósforo que tiene la fórmula general (1), (2) o una combinación de los mismos:



40 en donde X es un grupo saliente, R₁ y R₂ son, independientemente uno del otro, un alquilo-C₁-C₈, alcoxiethyl de C₁-C₄-, radical arilo-C₆-C₁₀ sustituido con alquilo-C₁-C₄, arilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con arilo, nitroalquilo, hidroxialquilo, alcoxi alquilo, hidroxialcoxi alquilo o R₁ y R₂ tomados juntos forman R en un anillo de seis miembros, en donde el anillo de seis miembros tiene la fórmula general (3), (4), o una combinación de las mismas:



en donde R es un grupo alquilenos divalente lineal o ramificado que contiene de 3 a aproximadamente 9 átomos de carbono;

45 de 3% en peso a 15% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un co-reactivo de amina que tiene un peso equivalente de hasta 400; al menos un catalizador y al menos un poliisocianato.

Una realización de la invención incluye una dispersión de poliol polimérico. La dispersión polimérica comprende un producto de reacción de un sistema de reacción, donde el sistema de reacción comprende: al menos un poliol, de 0,5% en peso a 2% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un retardante de llama basado en fósforo que tiene al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, comprendiendo dicho el al menos un retardante de llama basado en fósforo el producto de reacción de una mezcla de reacción, comprendiendo la mezcla de reacción:

al menos un poliol;

y al menos un compuesto que contiene fósforo que tiene la fórmula general (1), (2) o una combinación de las mismas:



en donde X es un grupo saliente, R₁ y R₂ son, independientemente uno del otro, un alquilo-C₁-C₈, alcoxiethyl-C₁-C₄, radical arilo-C₆-C₁₀ sustituido con alquilo-C₁-C₄, arilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con arilo, nitroalquilo, hidroalquilo, alcoalquilo, hidroalcoalquilo o R₁ y R₂ juntos forman R en un anillo de seis miembros, en donde el anillo de seis miembros tiene la fórmula general (3), (4), o una combinación de las mismas:



en donde R es un grupo alquileo divalente lineal o ramificado que contiene de 3 a aproximadamente 9 átomos de carbono;

de 3% en peso a 15% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un co-reactivo de amina que tiene un peso equivalente de hasta 400; al menos un catalizador y al menos un poliisocianato.

Además, la invención se refiere a una espuma de poliuretano que comprende el producto de reacción de una mezcla de reacción, comprendiendo la mezcla de reacción la dispersión de poliol de la invención y al menos un poliisocianato.

Descripción de realizaciones de la invención

Las realizaciones de la presente invención proporcionan una dispersión de poliol polimérico que incluye partículas de PIPA y/o PHD que se han formado in situ en la mezcla de poliol en presencia de el al menos un retardante de llama basado en fósforo descrito anteriormente. La dispersión de poliol polimérico es un producto de reacción de un sistema de reacción que incluye (a) al menos un poliol, (b) dicho al menos un retardante de llama basado en fósforo que tiene al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, (c) dicho al menos un co-reactivo de amina que tiene un peso equivalente de hasta 400, (d) al menos un catalizador, y (e) al menos un poliisocianato.

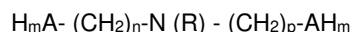
El al menos un poliol (a) puede incluir cualquier tipo de poliol que se conozca en la técnica e incluir los descritos en esta memoria y cualquier otro poliol disponible comercialmente. También se pueden usar mezclas de uno o más polioles para producir los polioles poliméricos según las realizaciones de la presente invención.

Los polioles representativos incluyen poliéter-polioles, poliéster-polioles, resinas de acetal terminadas con polihidroxi, aminas terminadas con hidroxilo. Los polioles alternativos que pueden usarse incluyen polioles basados en carbonato de polialquileo y polioles basados en polifosfato. Se prefieren los polioles preparados añadiendo un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activo. La catálisis para esta polimerización puede ser aniónica o catiónica, con catalizadores como KOH, CsOH, trifluoruro de boro o un catalizador de complejo de cianuro de metal doble (DMC) como hexacianocobaltato de zinc o compuesto de fosfazenio cuaternario.

Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico; y alcoholes polihidroxilados, en particular dihidricos a octohidricos o dialquilenglicoles.

Los iniciadores de poliol ilustrativos incluyen, por ejemplo, etanodiol, 1,2 y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano glicerol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexano diol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tríciclo [5,2,1,0^{2,6}]deceno; alcohol dimerol (diol de 36 átomos de carbono disponible de Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bis(hidroximetil)octadecanol; aceite de castor; aceite de semilla epoxidado; otros aceites de semillas modificados que contienen hidrógenos reactivos; 1,2,6-hexanotriol; y combinaciones de los mismos.

Los polioles pueden ser, por ejemplo, homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, del 1 al 30% en peso, polímeros de poli(óxido de etileno) con óxido de etileno protegido terminalmente y copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno con óxido de etileno protegido terminalmente. Para aplicaciones de espuma en planchas, tales poliéteres contienen preferiblemente 2-5, especialmente 2-4, y preferiblemente de 2-3, principalmente grupos hidroxilo secundarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de 400 a 3000, especialmente de 800 a 1750. Para aplicaciones de planchas de alta resiliencia y espuma moldeada, tales poliéteres contienen preferiblemente 2-6, especialmente 2-4, principalmente grupos hidroxilo primarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de 1000 a 3000, especialmente de 1200 a 2000. Cuando se usan mezclas de polioles, la funcionalidad promedio nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) estará preferiblemente en los intervalos especificados anteriormente. Para espumas viscoelásticas, también se usan polioles de cadena más corta con números de hidroxilo superiores a 150. Para la producción de espumas semirrígidas, se prefiere usar un poliol trifuncional con un índice de hidroxilo de 30 a 80. Las realizaciones pueden abarcar polioles iniciados con amina que se inician con una alquilamina como se proporciona mediante la fórmula siguiente o que contiene una alquilamina como parte de la cadena de poliol.



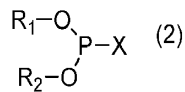
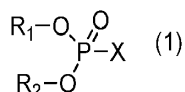
donde n y p son independientemente números enteros de 2 a 6, A en cada aparición es independientemente oxígeno o hidrógeno, m es igual a 1 cuando A es oxígeno y es 2 cuando A es nitrógeno.

Los polioles de poliéter pueden contener una baja insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0,02 meq/g menos de 0,01 meq/g), como los preparados con los llamados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) o pueden tener una insaturación superior a 0,02 meq/g, siempre que sea inferior a 0,1 meq/g. Los polioles de poliéster típicamente contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400-1500.

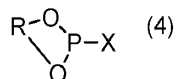
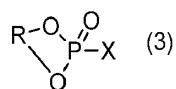
En ciertas realizaciones, el al menos un poliol (a) se siembra con una pequeña cantidad de partículas suspendidas que tienen un diámetro máximo de partícula de menos de 5 µm para ayudar a la formación de partículas adicionales a través de la reacción entre el co-reactivo y el poliisocianato. Las partículas pueden ser isocianato no reactivo (como polietileno, polipropileno, PVC, partículas de polímero de vinilo y minerales inorgánicos como silanos funcionales, sílice pirógena, carbonato de calcio, dióxido de titanio, trihidrato de aluminio o sulfato de bario) o partículas reactivas de isocianato (como como PIPA o PHD). La mezcla de poliol puede incluir entre 0,02% en peso y 5% en peso de las partículas de semillas en base al peso total de la mezcla de poliol. Todos los valores y subintervalos individuales entre 0,02 y 5,0% se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria, por ejemplo, el contenido sólido puede ser desde un límite inferior de 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 o 4 a un límite superior de 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95, 1,5, 2, 2,5, 3, 4 o 5% del peso de la mezcla de poliol.

El al menos un retardante de llama basado en fósforo (b) puede tener al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno. El al menos un retardante de llama basado en fósforo (b) se añade al sistema de reacción, a una concentración de entre 0,5% en peso y 2% en peso del sistema de reacción, tal como entre 1% en peso y 2% en peso. Todos los valores y subintervalos individuales entre 0,5 y 2% en peso se incluyen en esta memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la concentración puede ser desde un límite inferior de 0,5, 0,7, 1,0, 1,2 o 1,5% en peso hasta un límite superior de 2% en peso.

El al menos un retardante de llama basado en fósforo (b) incluye el producto de reacción de una mezcla de reacción que incluye al menos un poliol y al menos un compuesto que contiene fósforo que tiene la fórmula general (1), (2) o una combinación de los mismos:



en donde X es un grupo saliente, R₁ y R₂ son, independientemente uno del otro, un alquilo-C₁-C₈, alcoxi-C₁-C₄, radical arilo-C₆-C₁₀ sustituido con alquilo-C₁-C₄, arilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con arilo, nitroalquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, hidroxialcoxialquilo o R₁ y R₂ juntos forman R en un anillo de seis miembros, en donde el anillo de seis miembros tiene la fórmula general (3), (4), o una combinación de las mismas:



en donde R es un grupo alquileno divalente lineal o ramificado que contiene de 3 a aproximadamente 9 átomos de carbono, tal como propileno, 2-metilpropileno, neopentileno o 2-butil-2-etilpropileno. En una realización, el compuesto que contiene fósforo es 2-cloro-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfinano (donde R es neopentileno y X es Cl¹).

El al menos un poliol puede ser un poliol tal como se ha descrito anteriormente y puede ser igual o diferente de el al menos un poliol (a). En ciertas realizaciones, el al menos un poliol incluye al menos uno de polioalquilen poliol que tiene un peso equivalente de 50-2500. Tales polioles pueden tener una funcionalidad nominal combinada de 2-10. El polioalquilen puede incluir polioxi-etileno, polioxi-propileno o una combinación de ambos. En algunas realizaciones, los polioles pueden iniciarse con glicerol, sacarosa, sorbitol, novolac o una combinación de al menos dos de ellos. En algunas realizaciones, los polioles pueden ser polioxi-etileno terminalmente protegido y tener un porcentaje de polioxi-etileno de aproximadamente 5-70%. Los ejemplos incluyen SPECFLEX NC630, SPECFLEX NC 632, VORALUX HF 505, VORANOL 280, VORANOL CP260, VORANOL CP450, VORANOL CP 6001, VORANOL IP585, VORANOL RA800, VORANOL RA640, VORANOL RH360, VORANOL RN411, VORANOL RN482, y VORANOL RN490, todos disponibles de The Dow Chemical Company. Las realizaciones incluyen el uso de una mezcla de diferentes realizaciones de estos polioles.

Las realizaciones abarcan polioles de polioxi-propileno iniciados con sorbitol con un peso equivalente de entre 100 y 200, tal como VORANOL RN482 disponible de The Dow Chemical Company.

Las realizaciones incluyen polioles de polioxi-propileno iniciados con glicerol y sacarosa con un peso equivalente de entre 100 y 300, tal como VORANOL 280 disponible de The Dow Chemical Company.

La reacción de el al menos un poliol y al menos un compuesto que contiene fósforo se puede realizar en presencia de un catalizador de amina. El catalizador de amina puede ser de la fórmula general $N(R^1)(R^2)(R^3)$, en donde cada R^1 , R^2 y R^3 es cada uno independientemente el mismo o diferente grupo alquilo lineal que contiene de uno a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupo alquilo ramificado que contiene de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupo alquilo cíclico que contiene de 5 a aproximadamente 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que contiene de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. En una realización no limitante en la presente memoria cada grupo R^1 , R^2 y R^3 de la fórmula general anterior del catalizador de amina es independientemente el mismo o diferente y se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, isopentilo, neopentilo, isohexilo, isoheptilo, ciclohexilo y fenilo.

La reacción de el al menos un poliol y el al menos un compuesto que contiene fósforo se puede realizar en presencia de al menos un disolvente. Por ejemplo, uno o ambos de el al menos un poliol y el al menos un compuesto que contiene fósforo se pueden disolver en el disolvente. El disolvente puede ser cualquier disolvente que solvate o suspenda de forma efectiva (con agitación) el componente compuesto que contiene fósforo. La solvatación o suspensión efectiva puede variar mucho dependiendo del disolvente y la cantidad de compuesto que contiene fósforo empleado en el método de la presente memoria. Preferiblemente, la solvatación/suspensión efectiva puede comprender suficiente disolvente para efectuar la solvatación/suspensión del 50 por ciento en peso del compuesto que contiene fósforo, basado en el peso total del compuesto que contiene fósforo, a una cantidad de disolvente que es hasta aproximadamente un 100 por cien más de disolvente de lo que es necesario para la disolución/suspensión completa del compuesto que contiene fósforo total que se va a emplear, basándose dicho último porcentaje en la cantidad total de disolvente necesario para solvatar/suspender completamente la cantidad total de compuesto que contiene fósforo que se va a emplear.

Los disolventes adecuados pueden incluir tolueno, xileno, ciclohexano, n-heptano, hexano, acetato de metilo, acetato de etilo, clorometano, diclorometano, triclorometano, hidroxialquilsulfonato, xileno, tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), éter de petróleo, acetonitrilo, metil terc-butil éter, acetona, metil etil cetona, acetato de butilo y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, la reacción de el al menos un poliol y el al menos un compuesto que contiene fósforo puede realizarse a temperaturas reducidas, tales como entre -20°C y 40°C. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción se mantiene entre -10 ° C y 30 ° C.

Las realizaciones abarcan adicionar un compuesto que contiene fósforo disuelto al el al menos un poliol que opcionalmente también puede estar disuelto en un disolvente. El al menos catalizador de amina se puede disolver con él al menos un poliol antes de que se añada el compuesto que contiene fósforo. Opcionalmente, el al menos un catalizador de amina se puede añadir a una mezcla disuelta de el al menos un poliol y el al menos un compuesto que contiene fósforo.

La reacción de el al menos un poliol con el al menos un compuesto que contiene fósforo puede proceder en un intervalo de tiempo de entre 10 minutos y 10 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción es de aproximadamente 2 horas.

El al menos un poliol y el al menos un compuesto que contiene fósforo se pueden hacer reaccionar a relaciones molares tales que la reacción tenga un índice de protección de 0,1 a 1. El índice de protección es la relación de grupos funcionales OH por molécula de poliol que se hacen reaccionar o se protegen terminalmente con un compuesto que contiene fósforo, como se resume en la siguiente fórmula:

$$CI = \frac{Md}{n \times Mp}$$

donde CI es el índice de protección terminal, Md son las cantidades molares de el al menos un compuesto que contiene fósforo, Mp son las cantidades molares de el al menos un poliol, y n es la funcionalidad OH nominal de al menos un poliol.

Un índice de protección terminal de cero equivale a OH sin protección terminal, y un índice de límite de 1 equivale a que todos los grupos OH están protegidos terminalmente. Con índices de protección terminal de menos de 1, el retardante de llama que contiene fósforo (FR) todavía tiene grupos OH reactivos que pueden reaccionar con un isocianato para formar un enlace de uretano de modo que el compuesto que contiene fósforo estará en una cadena lateral de la red de poliuretano a través de enlaces químicos. El índice de protección terminal puede ser cualquier número de 0,05 a 1. Todos los valores individuales y subintervalos entre 0,05 y 1 se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el índice de protección terminal puede ser de un límite inferior de 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85 o 0,9 a un límite superior de 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95 o 1.

El fósforo de los compuestos retardantes de llama preparados usando los compuestos que contienen fósforo de las fórmulas 2 y 4 se puede oxidar opcionalmente usando agentes oxidantes adecuados como manganato, permanganatos y peróxidos, como el peróxido de hidrógeno.

En algunas realizaciones, el al menos un retardante de llama (b) basado en fósforo incluye al menos un compuesto que contiene fósforo que tiene la fórmula general (5), (6) o una combinación de las mismas:



en donde R³ es al menos uno de -CH₂-OH y -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CH₂-OH o -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, R₁ y R₂ son, independientemente uno del otro, un alquilo-C₁-C₈, alcoxiethyl-C₁-C₄, radical arilo-C₆-C₁₀ sustituido con alquilo-C₁-C₄, arilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con arilo, nitroalquilo, hidroxialquilo, alcoxiethylalquilo, hidroxialcoxiethylalquilo o R₁ y R₂ tomados juntos forman R en un anillo de seis miembros, en donde el anillo de seis miembros tiene la fórmula general (7), (8) o una combinación de las mismas:



en donde R es un grupo alquileo divalente lineal o ramificado que contiene de 3 a aproximadamente 9 átomos de carbono, tal como propileno, 2-metilpropileno, neopentileno o 2-butil-2-etilpropileno.

El al menos uno de un co-reactivo (c) puede tener un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno.

Si se desean partículas de PHD, los reactivos que forman PHD pueden incluir aminas, tales como amonio, anilinas y anilinas sustituidas, y aminas grasas. Los co-reactivos que forman PHD también pueden incluir diaminas, tales como etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, alcanolaminas e hidrazina.

Si se desean partículas de PIPA, los reactivos que forman PIPA pueden incluir dioles, trioles, tetroles o alcoholes de funcionalidad más alta, como glicol, glicerol, quadrol, poliglicerina; y alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-(2-aminoetoxietanol), hidroxietilpiperazina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y sus mezclas. Otras alcanolaminas que pueden considerarse incluyen N-metiletanolamina, feniletanolamina y glicol amina. También es posible proporcionar una mezcla de PHD y PIPA formando co-reactivos para formar partículas híbridas de PHD-PIPA.

El al menos uno del (de los) reactivo(s) que forma(n) el polímero de PHD y/o PIPA se añaden al sistema de reacción a una concentración de entre 2% en peso y 40% en peso del sistema de reacción, tal como entre 5% en peso y 25% en peso. Todos los valores y subintervalos individuales entre 2 y 30% en peso se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la concentración puede ser desde un límite inferior de 2, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20, 25, 30 o 35% en peso hasta un límite superior de 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20, 25, 30, 35 o 40% en peso.

El sistema de reacción puede incluir al menos un catalizador (d). Se pueden usar cantidades catalíticas de organometálicos. Los compuestos organometálicos útiles como catalizadores incluyen los de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, circonio, cromo, etc. Algunos ejemplos de estos catalizadores metálicos incluyen nitrato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, oleato de plomo, dilaurato de dibutylestano, tributylestano, tricloruro de butylestano, cloruro estannico de dimetylestano, octoato estannoso, oleato estannoso, di-(2-etilhexoato) de dibutylestano, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, glicolatos de estaño, acetil acetato de hierro, etc. El catalizador se usa para acelerar la reacción del isocianato con el co-reactivo, como el hidroxilo o grupos amina secundaria o primaria de las alcanolaminas o los grupos aminas primarias o secundarias del co-reactivo basado en amina.

Las realizaciones también incluyen el uso de catalizadores de aminas terciarias tales como DABCO 33 LV (un 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o trietilendiamina) o POLYCAT 77 (un bis-(dimetilaminopropil)metilamina) como cocatalizador además del catalizador de sal metálica. Las realizaciones también incluyen catalizadores de sal metálica basados en un ácido graso, tal como KOSMOS EF (ricinoleato estannoso); KOSMOS 54 (ricinoleato de zinc), octoato de zinc o DABCO MB20 (neodecanoato de bismuto). En algunas realizaciones, se usa una combinación de catalizadores de amina terciaria y catalizadores de sales metálicas basados en un ácido graso.

En ciertas realizaciones de la invención, el catalizador de sal metálica se mezcla previamente con el co-reactivo (la amina y/o aminoalcohol) usado para producir las partículas PHD o PIPA, y el catalizador de amina se mezcla previamente con el al menos un poliol (a). Esta combinación de los dos tipos de catalizadores puede mejorar el control tanto de la reacción del poliisocianato con el co-reactivo, para obtener las partículas, como del poliisocianato con el poliol portador, para obtener la estabilización de las partículas. Al combinar el catalizador metálico y el co-reactivo, se encuentra que se favorece la reacción de polimerización. Por otro lado, una reacción demasiado fuerte del poliisocianato con el poliol portador aumentará la viscosidad del producto final, mientras reduce el proceso de polimerización PHD o PIPA, ya que se consumiría más poliisocianato en la reacción con el poliol portador, por lo tanto, estas dos reacciones competidoras tienen que equilibrarse para conseguir un poliol PHD o PIPA estable a baja viscosidad.

El sistema de reacción incluye además al menos un poliisocianato (e). Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI), m- y p-diisocianato de fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenil-metano y diisocianato de difeniléter y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter.

Se pueden usar mezclas de poliisocianatos, tales como las mezclas disponibles comercialmente de isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar en la práctica de esta invención un poliisocianato bruto, tal como diisocianato de tolueno bruto obtenido por fosgenación de una mezcla de tolueno diamina o el diisocianato de difenilmetano bruto obtenido por fosgenación de metilen difenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados anteriormente y mezclas de los mismos.

El al menos un poliisocianato se puede usar con un índice de isocianato de entre 30 y 150, como entre 50 y 120, entre 60 y 110, o entre 60 y 90. El índice de isocianato se puede mantener por debajo de 100 para mantener el co-reactivo formador de PIPA y/o PHD presente en las semillas poliméricas. El índice de isocianato es la relación de grupos isocianato sobre átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en una formulación. Por lo tanto, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente utilizado en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato utilizado en una formulación.

Las realizaciones de la invención incluyen todas las diversas opciones de combinar los diversos componentes de los sistemas de reacción para formar partículas PIPA y/o PHD. En ciertas realizaciones, el al menos un retardante de llama basado en fósforo (b) se mezcla previamente y se disuelve en al menos un poliol (a). Sin embargo, en otras realizaciones, el al menos un retardante de llama basado en fósforo (b) se disuelve y mezcla previamente con el al menos un co-reactivo (c).

En algunas realizaciones, al mezclar, se añade al menos un poliisocianato (e) a el al menos un poliol (b), al menos un retardante de llama basado en fósforo (b), el al menos un co-reactivo (c), y el al menos un catalizador (d). La mezcla puede producirse en reactores agitados o usando mezcladores estáticos en serie, como se conoce en la técnica, o más preferiblemente de forma continua usando un cabezal mezclador de alta presión, como los utilizados en máquinas de espumación de poliuretano, con múltiples corrientes para polioles, aditivos, co-reactivos y poliisocianatos.

El al menos un co-reactivo formador de polímero PHD y/o PIPA y poliisocianato pueden hacerse reaccionar con éxito sin la aplicación de calor externo y presión atmosférica, aunque también pueden ser aceptables temperaturas y presiones más altas. Por ejemplo, la temperatura de reacción podría variar entre 20 °C y 120 °C y la presión puede variar desde atmosférica a 689 kPa (100 psi).

Las dispersiones de polímeros de poliol de PIPA y/o PHD resultantes, pueden tener un contenido de sólidos dentro del intervalo entre 2% en peso y 40% en peso. Todos los valores y subintervalos individuales entre 2% en peso y 40% en peso se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de sólidos puede ser desde un límite inferior de 2, 5, 7, 10, 10, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30 o 35 hasta un límite superior de 7, 10, 12, 15, 16, 17, 18, 20, 25, 30, 35 o 40% del peso de las dispersiones de poliol polimérico. Se aprecia que estos niveles de sólidos se calculan en base a la adición de concentraciones de semillas, co-reactivos y poliisocianatos en la receta total. Debido a que parte del polímero formado puede ser soluble en el poliol portador, en lo que se conoce como la fase sérica, el nivel medible de partículas sólidas puede ser inferior a la cantidad teórica hasta en un 30%,

preferiblemente en menos del 20%, o preferiblemente en menos del 10%.

En algunas realizaciones de la invención, como el al menos un retardante de llama basado en fósforo (b) se mezcla previamente y se disuelve en el al menos un poliol (a) o se mezcla previamente y se disuelve en el al menos un co-reactivo (c) y después se mezcla con el al menos un poliol (a), el retardante de llama basado en fósforo (b) tiene al menos un hidrógeno activo que puede, junto con el al menos un co-reactivo (c) reaccionar con al menos un poliisocianato (e). Esta reacción conjunta de hidrógenos activos con poliisocianato puede dar como resultado partículas de PIPA y/o PHD que tienen el retardante de llama basado en fósforo (b) incorporado o injertado con la estructura de matriz de las partículas de PIPA y/o PHD. Por lo tanto, las partículas PIPA y/o PHD pueden proporcionar por sí mismas propiedades retardantes de llama en una espuma de poliuretano

La dispersión de poliol polimérico preparada a partir de las diversas realizaciones del sistema de reacción mencionado puede incorporarse después en una formulación que da como resultado un producto de poliuretano. Las dispersiones de polioles poliméricos realizadas en esta memoria pueden usarse junto con un poliisocianato tal como los mencionados anteriormente o pueden combinarse con polioles adicionales bien conocidos en la técnica, y hacerse reaccionar con un poliisocianato para formar un producto de espuma de poliuretano resultante.

En general, las espumas de poliuretano se preparan mezclando un isocianato, tal como los isocianatos enumerados anteriormente, o combinaciones de los mismos, y el poliol polimérico en presencia de un agente de soplado, catalizador(es) y otros ingredientes opcionales, según se desee. También se pueden añadir polioles y/o polioles poliméricos adicionales al poliol polimérico para formar una mezcla de poliol antes de que la composición de poliol polimérico se haga reaccionar con el poliisocianato. Las condiciones para la reacción son tales que el poliisocianato y la composición de poliol reaccionan para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea mientras que el agente de soplado genera un gas que expande la mezcla de reacción.

La mezcla de poliol puede tener un contenido total de sólidos de entre 5% en peso y 50% en peso o más, en base a la masa total de la mezcla. Todos los valores y subintervalos individuales entre 5% en peso y 50% en peso se incluyen en esta memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de sólidos puede ser desde un límite inferior de 5, 8, 10, 15, 20, 25 o 30% en peso hasta un límite superior de 20, 25, 30, 35 o 40% en peso del peso de la mezcla. En una realización, el contenido está entre 8 y 40% en peso. Adicionalmente, se pueden incorporar en la mezcla de poliol cargas, tales como cargas minerales, agentes retardantes de llama como melamina, o polvo de espuma reciclada a niveles entre 1 y 50% de la mezcla de poliol, o entre 2 y 10% de la mezcla de poliol.

La mezcla también puede incluir uno o más catalizadores para la reacción del poliol (y agua, si está presente) con el poliisocianato. Se puede usar cualquier catalizador de uretano adecuado, incluyendo compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos con isocianato y compuestos organometálicos. Los ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N, N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilendiamina, tetrametiletildiamina, bis(dimetilaminoetil)éter, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil isopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetilbencilamina. Los catalizadores organometálicos ilustrativos incluyen catalizadores de organomercurio, organoplomo, organoférrico, organobismuto y organoestaño, sin que se prefieran catalizadores organometálicos. Un catalizador para la trimerización de isocianatos, que da como resultado un isocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino, también puede emplearse opcionalmente en la presente memoria. La cantidad de catalizadores de amina puede variar de 0,02 a 5 por ciento en la formulación o catalizadores organometálicos de 0,001 a 1 por ciento en la formulación. Otra opción es el uso de polioles autocatalíticos, basados en iniciadores de amina terciaria, que reemplazan los catalizadores de amina, reduciendo así los compuestos orgánicos volátiles en la espuma.

Además, puede ser deseable emplear ciertos otros ingredientes en la preparación de polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales se encuentran emulsionantes, tensioactivos de silicona, conservantes, retardantes de llama, colorantes, antioxidantes, agentes de refuerzo, estabilizadores UV, etc.

La espuma puede formarse mediante el denominado método de prepolímero, en el que un exceso estequiométrico del poliisocianato se hace reaccionar primero con el poliol o polioles de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que se hace reaccionar en una segunda etapa con un extensor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Los métodos de espumación también pueden ser adecuados. También se pueden usar los llamados métodos de un disparo. En tales métodos de un disparo, el poliisocianato y todos los componentes reactivos con isocianato se juntan simultáneamente y se hace que reaccionen. Tres métodos de un disparo ampliamente utilizados que son adecuados para su uso en la presente memoria incluyen procesos de espuma de planchas, procesos de espuma de planchas de alta resiliencia y métodos de espuma moldeada.

La espuma de plancha se puede preparar mezclando los ingredientes de la espuma y dispensándolos en un canal u otra región donde la mezcla de reacción reacciona, se eleva libremente contra la atmósfera (a veces debajo de una película u otra cubierta flexible) y se cura. En la producción común de espuma de losas a escala comercial, los ingredientes de la espuma (o varias mezclas de los mismos) se bombean independientemente a un cabezal de mezcla donde se mezclan y se dispensan en un transportador revestido con papel o plástico. Se produce la espumación y curado en el transportador para formar un bollo de espuma. Las espumas resultantes son típicamente de aproximadamente 10 kg/m³ a 80 kg/m³, especialmente de 15 kg/m³ a 60 kg/m³, preferiblemente de 17 kg/m³ a 50

kg/m³ de densidad

La formulación de espuma de plancha puede contener de 0,5 a 6, preferiblemente de 1 a 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioliol a presión atmosférica. A presión reducida o a grandes altitudes, estos niveles se reducen. La espuma de plancha de alta resiliencia (plancha HR) se puede obtener con métodos similares a los utilizados para hacer espuma de plancha convencional, pero utilizando polioles de mayor peso equivalente. Las espumas de plancha HR se caracterizan por presentar una puntuación de rebote de bola de 45% o más, según la norma ASTM 3574.03. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, especialmente de 2 a 4 partes por 100 partes en peso de polioles.

La espuma moldeada se puede obtener de acuerdo con la invención transfiriendo los reactivos (composición de polioliol que incluye copoliéster, poliisocianato, agente de soplado y tensioactivo) a un molde cerrado, hecho de acero, aluminio o resina epoxi, donde se produce la reacción de espumación para obtener una espuma con forma. Se puede usar el llamado proceso de "moldeo en frío", en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, o un proceso de "moldeo en caliente", en el que el molde se calienta para impulsar el curado. Se prefieren los procesos de moldeo en frío para producir espuma moldeada de alta resiliencia. Las densidades de las espumas moldeadas generalmente oscilan entre 30 y 70 kg/m³.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las realizaciones de la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Se utilizan los siguientes materiales:

ANTIBLAZE TMCP	Un retardador de llama de fósforo de Albemarle.
DABCO 33-LV:	Una disolución al 33% de trietilendiamina en propilenglicol disponible de Air Products & Chemicals Inc.
Dietanolamina 85%	85% dietanolamina, 15% de agua, disponible de The Dow Chemical Company
EXOLIT OP 560	Un polioliol fosforoso del tipo
	$\text{HO}-\text{R}'-\text{O}-\left[\text{P}\left(\text{R}\right)\left(\text{O}-\text{R}'-\text{O}\right)\right]_n-\text{P}\left(\text{R}\right)\left(\text{O}-\text{R}'-\text{OH}\right)$ y que tiene un índice de hidroxilo de 400-500 mg de KOH/g. Disponible de Clariant.
FR A	Un aditivo FR basado en fósforo fabricado cargando 1,3,2-dioxafosforinano, 5,5-dimetil-, 2-óxido (15 g, 0,1 mol), dicloruro de etileno (150 ml), trietilamina (2,02g 0,01 mol), y paraformaldehído (3 g, 0,1 mol) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 250 ml equipado con un agitador mecánico y un cabezal de destilación de corto recorrido con entrada de nitrógeno adjunta. La solución se calienta a 90 °C con agitación durante 4 horas. La disolución se enfría después a temperatura ambiente. Después, la disolución se filtra por filtración al vacío. El sólido recogido se recristaliza en etanol para obtener el producto final con aproximadamente un 95% de pureza.
FR Polyol A	Un polioliol de FR basado en fósforo fabricado por el siguiente método: VORANOL RN482 (un polioxipropileno polioliol iniciado con sorbitol con un peso equivalente de 117, un valor de OH de 480 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 6, disponible de The Dow Chemical Company (210 g, 0,3 mol), trietilamina (Sigma Aldrich, 151,5 g, 1,5 mol) y diclorometano (Sigma Aldrich, 600 ml) se cargan en un matraz de tres bocas equipado con un agitador mecánico. Se añade gota a gota 2-cloro-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano (Sigma Aldrich, 202,3 g, 1,2 mol) en diclorometano (200 ml) al matraz mantenido a una temperatura de -10 °C a 10 °C. La reacción se mantiene a este intervalo de temperatura durante 2 horas, después de lo cual el subproducto de sal de trietilamina-HCl se elimina por filtración. El disolvente del filtrado se elimina por evaporador rotativo. El residuo se lava primero con agua, después se elimina el agua. El producto obtenido se disuelve en diclorometano (600 ml) seguido de lavado con agua. La capa de agua se retira y la capa de disolvente se seca adicionalmente con MgSO ₄ anhidro durante la noche. El MgSO ₄ se filtra y se elimina el disolvente de diclorometano para obtener FR Polioliol A que tiene en promedio dos grupos OH y cuatro grupos que contienen fosfito por molécula, según lo confirmado por RMN de protón y fósforo.

JEFFAMINE M-600	Una monoamina de polipropilenglicol de peso molecular 600, con terminación metoxietil en el otro extremo. La relación molar óxido de propileno/óxido de etileno (PO/EO) es 9/1. Disponible de Huntsman Corporation.
KOSMOS 29	Un catalizador de octoato estannoso disponible de Evonik Industries.
KOSMOS 54	Un catalizador de ricinoleato de zinc disponible de Evonik Industries.
METATIN 1230	Un catalizador de dimetilestano disponible de Acima Specialty Chemicals.
NIAX A-1	Un catalizador de bis(2-dimetil aminoetil)éter al 70% y un 30% de catalizador de dipropilenglicol disponible en Momentive Performance Materials.
ORTEGOL 204	Un estabilizador de bloque disponible de Evonik Industries.
PIPA CPP	VORANOL CP 4735 con 10% de contenido sólido, hecho primero mezclando METATIN 1380 (0,10 partes en peso) en trietanolamina (23,45 partes en peso) después mezclando la mezcla de METATIN/trietanolamina con VORANOL CP 4735 (450 partes en peso), después agitando a 1.500 RPM por un minuto, seguido de la adición de VORANATE T-80 (26 partes en peso) y agitación final durante 2 minutos.
TEGOSTAB B8783LF	Un tensioactivo basado en silicona de bajo empañamiento disponible de Evonik Industries.
Trietanolamina	99% trietanolamina pura disponible de ALDRICH.
VORANATE * T-80	Una composición de diisocianato de tolueno (80% de diisocianato de 2,4-tolueno y 20% de diisocianato de 2,6-tolueno en peso) disponibles en The Dow Chemical Company.
VORANOL * CP 4735	Un polirol de polioxipropileno iniciado con glicerina que tiene un extremo de polioxietileno, un índice de hidroxilo en el intervalo de 33 a 38, peso molecular promedio de 4.700; y una viscosidad a 25 ° C de 820 cps, disponible de The Dow Chemical Company.
* VORANATE y VORANOL son marcas comerciales de The Dow Chemical Company.	

a. Polioles Pipa (Ejemplos 1a-8a)

5 Los polioles PIPA están formulados para dar un contenido de sólidos del 10% y se fabrican de acuerdo con el siguiente procedimiento: los catalizadores (JEFFAMINE M-600 y METATIN 1230) se mezclan previamente en trietanolamina o VORANOL CP 4735. Los retardantes de llama (EXOLIT OP 560, FR A, y FR Polyol A) también se mezclan previamente en trietanolamina o VORANOL CP 4735. Las mezclas después se mezclan con Trietanolamina y VORANOL CP 4735 y se agitan a 1.500 RPM durante un minuto, seguido de la adición de VORANATE T-80 y agitación final durante 2 minutos. Las cantidades de cada componente se dan en la Tabla 1. Las viscosidades se miden usando un viscosímetro de cono y placa a 20 °C.

Tabla 1	Ejemplo Comp. 1a	Ejemplo 2a	Ejemplo Comp. 3a	Ejemplo de Comp. 4a	Ejemplo Comp. 5a	Ejemplo Comp. 6a	Ejemplo 7a	Ejemplo 8a
VORANOL CP 4735	88,5	88,9	88,4	88,3	83,7	87,2	86,6	86,4
PIPA CPP								
Trietanolamina	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69
FR A en trietanolamina	1			1	1	1		
FR Poliol A en VORANOL CP 4735		1					3	3
Exolit OP 560 en trietanolamina			1		3			
Jeffamine M-600 mezclado en VORANOL CP 4735						1		
Metatin 1230 mezclada en trietanolamina	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	
Metatin 1230 en VORANOL CP 4735				0,02				0,2
Voranate T-80	5,79	5,46	5,92	5,79	7,6	6,07	5,74	5,74
Viscosidad a 20 °C (mPa.s)	3.873	3.682	4.667	6.348	22.414	4.260	6.250	15.180

b. Formulaciones de espuma (Ejemplos 1b-4b y 6b-8b)

Las formulaciones de PIPA de los Ejemplos 1b-4b y 6b-8b se usan en una formulación para producir espumas de caja en el banco, usando procedimientos de mezcla manual estándar (el Ejemplo 5a de formulación de PIPA da como resultado un material altamente viscoso). El poliol PIPA (85 partes), VORANOL CP 4735 (15 partes), agua (2,1 partes), ANTIBLAZE TMCP (12,0 partes), NIAX A-1 (0,03 partes), DABCO 33LV (0,15 partes), dietanolamina (1,2 partes), ORTEGOL 204 (1,0 partes), TEGOSTAB B8783LF2 (0,4 partes), KOSMOS 29 (0,14 partes) y KOSMOS 54 (0,5 partes) se mezclan durante 30 segundos a 2.500 rpm. Después se añade VORANATE T-80 a un índice de isocianato de 115 y se mezcla a 2.500 RPM durante 5 segundos. Los reactivos se vierten en un molde de cartón de 20 cm x 20 cm x 20 cm y se curan en un horno a 120 °C durante 5 minutos. Los polioles PIPA enumerados en la Tabla 2 se refieren a los polioles PIPA de la Tabla 1.

Tabla 2		Unidades	Método de ensayo	Ejemplo 1a	Ejemplo 2a	Ejemplo Comp. 3b	Ejemplo Comp. 4b	Ejemplo Comp 6b	Ejemplo 7b	Ejemplo 8b
	Poliol			Ejemplo 1a	Ejemplo 2a	Ejemplo 3a	Ejemplo 4a	Ejemplo 6a	Ejemplo 7a	Ejemplo 8a
	Densidad	kg/m ³	ISO 845-88	35,2	37,09	33,42	32,76	34,82	35,43	34,47
	CFD 25%	kPa	ISO 3386	1,92	2,56	2,87	1,67	1,97	2,04	2,84
	CFD 40%	kPa	ISO 3386	2,5	3,19	3,42	2,17	2,55	2,67	3,55
	CFD 50%	kPa	ISO 3386	3,2	3,92	4,09	2,79	3,26	3,42	4,39
	CFD 65%	kPa	ISO 3386	5,78	6,54	6,41	5,02	5,9	6,15	7,27
	SAG	kPa	ISO 3386	3,01	2,56	2,24	3,01	3	3,03	2,56
	Histéresis	%	ISO 3386	77,78	76,27	72,87	74,2	75,8	76,25	70,47
	Desgarro	Nuevo Méjico	ISO 8067-89	304,72	239,46	228,79	251,45	288,4	272,32	208,66
	Resiliencia	%	ASTM D3574	61	58,5	53,5	57,5	59,5	61,25	51
	Flujo de aire aplastado	scfm	ASTM D3574	3,25	4,04	2,18	3,78	4,23	2,92	4,27
	CS 75%	%	ISO 1856-00	7,48	7,78	7,48	14,38	11,92	9,1	9,81
	CS 90%	%	ISO 1856-00	9,19	11,51	8,84	16,24	14,78	8,11	10,01
	CS mojado	%	BS ISO 13362	10,26	5,91	7,84	12,39	10,11	10,85	11,48
	Cuna 5, pérdida de peso	sol		20	25	17	33	25	17	22
	Tiempo para extinción	s		160	170	170	200	190	170	190

Si bien lo anterior se dirige a realizaciones de la presente invención, se pueden idear otras y más realizaciones de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una dispersión de polioli polimérico, comprendiendo el método:

proporcionar al menos un sistema de reacción, comprendiendo el sistema de reacción:

a) al menos un polioli;

5 b) de 0,5% en peso a 2% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un retardante de llama basado en fósforo que tiene al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno; dicho el al menos un retardante de llama basado en fósforo comprendiendo el producto de reacción de una mezcla de reacción, comprendiendo la mezcla de reacción:

al menos un polioli;

10 y al menos un compuesto que contiene fósforo que tiene la fórmula general (1), (2) o una combinación de las mismas:



15 en donde X es un grupo saliente, R₁ y R₂ son, independientemente uno del otro, un alquilo-C₁-C₈, alcoxi-tilo-C₁-C₄, radical arilo C₆-C₁₀ sustituido con alquilo-C₁-C₄, arilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con arilo, nitroalquilo, hidroxi- alquilo, alcoxi- alquilo, hidroxi- alcoxialquilo o R₁ y R₂ juntos forman R en un anillo de seis miembros, en donde el anillo de seis miembros tiene la fórmula general (3), (4), o una combinación de las mismas:



en donde R es un grupo alquilen- o divalente lineal o ramificado que contiene de 3 a aproximadamente 9 átomos de carbono;

20 c) de 3% en peso a 15% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un reactivo de amina que tiene un peso equivalente de hasta 400;

d) al menos un catalizador; y

e) al menos un poliisocianato.

25 2. Una dispersión de polioli polimérico que comprende un producto de reacción de un sistema de reacción, comprendiendo el sistema de reacción:

a) al menos un polioli;

30 b) de 0,5% en peso a 2% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un retardante de llama basado en fósforo que tiene al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno; dicho el al menos un retardante de llama basado en fósforo comprendiendo el producto de reacción de una mezcla de reacción, comprendiendo la mezcla de reacción:

al menos un polioli;

y al menos un compuesto que contiene fósforo que tiene la fórmula general (1), (2) o una combinación de las mismas:



35 en donde X es un grupo saliente, R₁ y R₂ son, independientemente uno del otro, un alquilo-C₁-C₈, alcoxi-tilo-C₁-C₄, radical arilo C₆-C₁₀ sustituido con alquilo-C₁-C₄, arilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con arilo, nitroalquilo, hidroxi- alquilo, alcoxi- alquilo, hidroxi- alcoxialquilo o R₁ y R₂ juntos forman R en un anillo de seis miembros, en donde el anillo de seis miembros tiene la fórmula general (3), (4), o una combinación de las mismas:



en donde R es un grupo alquileo divalente lineal o ramificado que contiene de 3 a aproximadamente 9 átomos de carbono;

c) de 3% en peso a 15% en peso, basado en el peso total del sistema de reacción, de al menos un reactivo de amina que tiene un peso equivalente de hasta 400;

5 d) al menos un catalizador; y

e) al menos un poliisocianato.

3. La dispersión de polioli polimérico de la reivindicación 2, en donde la dispersión de polioli polimérico comprende una población de partículas dispersas en al menos un polioli.

10 **4.** La dispersión de polioli polimérico de la reivindicación 3, en donde la población de partículas comprende partículas injertadas con el al menos un retardante de llama basado en fósforo.

5. La dispersión de polioli polimérico de la reivindicación 2, en donde R es al menos uno de propileno, 2-metilpropileno, neopentileno y 2-butil-2-etilpropileno.

6. Una espuma de poliuretano que comprende el producto de reacción de una mezcla de reacción, comprendiendo la mezcla de reacción:

15 la dispersión de polioli de cualquiera de las reivindicaciones 2-5; y

al menos un poliisocianato.

7. El método de la reivindicación 1, en donde R es al menos uno de propileno, 2-metilpropileno, neopentileno y 2-butil-2-etilpropileno.