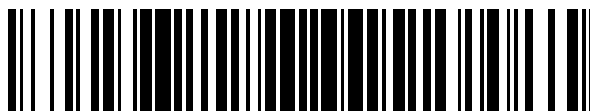


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 890**

51 Int. Cl.:

<b>C07F 9/09</b>	(2006.01)	<b>C08G 101/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/38</b>	(2006.01)
<b>C09K 21/00</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/521</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/18</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/16</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/24</b>	(2006.01)		
<b>C09K 21/12</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2016** **E 16152271 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020** **EP 3050891**

54 Título: **Poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo**

30 Prioridad:

**27.01.2015 EP 15152591**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.12.2020**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Kennedyplatz 1**  
**50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**HANSEL, JAN-GERD;**  
**TEBBE, HEIKO y**  
**WITTPAHL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 799 890 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

Poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen poli(fosfatos de alquileno) que contienen hidroxilo, que pueden obtenerse mediante un procedimiento descrito a continuación en el presente documento, así como a su uso como agentes ignífugos en poliuretanos.

10 Los poliuretanos se emplean en muchos ámbitos, tales como muebles, colchones, transporte, electricidad, construcción y aislamiento técnico. Para cumplir con los altos requisitos de protección contra la llama, tal como se requieren para materiales, entre otros, para el ámbito de equipamiento interior de automóviles, de trenes y aviones, así como el aislamiento de edificios, los poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, tienen que equiparse por regla general con agentes ignífugos. Para ello ya se conoce una pluralidad de agentes ignífugos diferentes y se encuentran comercialmente disponibles. No obstante, su uso a menudo se opone a problemas de aplicación o preocupaciones toxicológicas considerables.

15 Así, con el uso de agentes ignífugos sólidos tales como, por ejemplo, melamina, poli(fosfato de amonio) y sulfato de amonio debido a sedimentación o agregación, aparecen problemas técnicos de dosificación, que hacen necesarias modificaciones técnicas múltiples de las instalaciones de espuma, es decir, hacer costosas conversiones y ajustes.

20 El fosfato de cloralquilo empleado con frecuencia fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(clorisopropilo) y fosfato de tris(diclorisopropilo) representan líquidos fácilmente dosificables. En los últimos tiempos se requieren cada vez con más frecuencia sistemas de espuma blanda de poliuretano de celda abierta para el equipamiento de interiores de automóviles, que las emisiones gaseosas (compuestos orgánicos volátiles, VOC) y, sobre todo, las emisiones condensables (empañamiento) de estas espumas no superen los bajos valores límite. Los líquidos mencionados anteriormente ya no cumplen con estos requisitos debido a su volatilidad demasiado alta.

25 Por "empañamiento" se entiende la condensación no deseada de componentes volátiles evaporados desde el equipamiento interior del vehículo en las lunas, en particular en el parabrisas. Este fenómeno puede evaluarse cuantitativamente según la norma DIN 75 201 B. La industria del automóvil requiere habitualmente que el condensado de empañamiento según el método DIN 75201 B sea inferior a 1 mg.

30 Además, los agentes ignífugos libres de halógeno se prefieren desde un punto de vista ecotoxicológico, así como debido a los efectos secundarios de combustión mejorados con respecto a la densidad del gas de humo y la toxicidad del gas de humo. Los agentes ignífugos libres de halógeno también pueden ser de particular interés por motivos técnicos de aplicación. Entonces se observan, por ejemplo, en el caso del uso de agentes ignífugos halogenados, fenómenos de corrosión fuertes en las partes de la instalación usadas para la laminación con llama de espumas de poliuretano. Esto puede atribuirse a las emisiones de ácido hidrohalegenado que se producen durante la laminación con llama de espumas de poliuretano que contienen halógeno.

35 Como laminación con llama se designa un procedimiento para unir materiales textiles y espumas, en el que un lado de una lámina de espuma se funde con ayuda de una llama y se conecta inmediatamente con una banda textil.

40 Los sistemas de agente ignífugo libres de halógeno líquidos conocidos hasta el momento, tal como, por ejemplo, fosfato de trietilo u otros fosfatos de alquilo o arilo, tales como, por ejemplo, fosfato de difenilcresilo, solo cumplen insuficientemente los requisitos mencionados anteriormente en cuanto a bajos VOC o bajo empañamiento o no muestran suficiente efecto ignífugo.

45 Las soluciones en el sentido de bajas contribuciones de empañamiento ofrecen poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo. Estas sustancias contienen grupos hidroxilo alcohólicos que reaccionan con los poliisocianatos usados a este respecto en la producción de las espumas de poliuretano y, así, proporcionan un anclaje firme de los agentes ignífugos en la matriz polimérica. Se conocen poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo y procedimientos para su preparación, por ejemplo por los documentos DE-A 20 36 587, DE-A 20 36 595 B1, EP-A 0 658 561, EP-A 0 658 580 o EP-A 0 771 810 así como US 3.639.545, EP 2 687 534 y US 3.891.727, Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; 1976, Bliznyuk, N.K. et al; "Bis (.beta.-hidroxietoxifosfonil)etilenglicol", XP002742502, n.º de registro de la base de datos 1976:16748; y SU 486 023 A1 (All-Union Scientific-Research Institute of Phytopathology, URSS) 30 de septiembre de 1975 (30-09-1975) y Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; 1965, Vives, Jean Pierre et al; "Some cyclic phosphoric esters. I. Preparation and hydrolysis", XP002742503, n.º de registro de la base de datos 1965:480110.

50 Los poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo descritos en el estado de la técnica presentan desventajas. Por un lado, se requiere el uso de la materia prima que contiene fósforo pentóxido de fósforo para su producción. El pentóxido de fósforo es un sólido muy corrosivo, extremadamente higroscópico, cuyo es difícil y peligroso. Por lo tanto, es deseable una síntesis de poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo con el uso de materias primas más manejables.

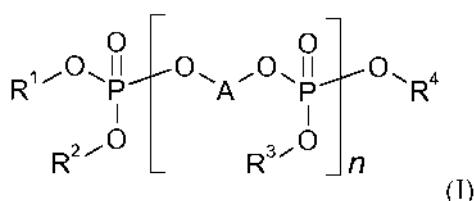
Por otro lado, los poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo se obtienen en forma impurificada en los procedimientos de producción conocidos. Durante su producción se forman compuestos que contienen fósforo indeseados, en particular de fosfatos cíclicos de cinco miembros. Según E. D. Weil, R. B. Fearing, F. Jaffe, J. Fire Retardant Chem., 1982, 9, 39, puede detectarse fácilmente la presencia de estos fosfatos cíclicos de cinco miembros por medio de espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P, dado que su señal de resonancia se encuentra en un desplazamiento químico de 17-18 ppm y, por lo tanto, se distingue claramente de las señales de los productos principales (poli(fosfatos de alquileno)). Según Weil et al. la presencia de estos fosfatos cíclicos de cinco miembros lleva a la susceptibilidad a la hidrólisis indeseada y a la formación de ácido. Además, los poli(fosfatos de alquileno) con un alto contenido de dichos compuestos que contienen fósforo indeseados, en particular fosfatos cíclicos de cinco miembros, contienen también componentes más volátiles y, por lo tanto, también dan como resultado cantidades aumentadas de condensado de empañamiento.

El problema de la aparición de productos secundarios que contienen fósforo indeseados, en particular fosfatos cíclicos de cinco miembros, en la producción de productos de condensación oligoméricos que contienen fósforo se conoce desde hace mucho tiempo, y ha habido numerosas propuestas para su solución, tal como a partir de los documentos US 3.891.727, US 3,959,415, US 3.959.414, US 4.012.463 y EP-A 0 448 159. Según estas propuestas de solución, evitar o reducir el contenido de tales impurezas siempre implica un esfuerzo adicional, por ejemplo en forma de etapas de purificación aguas abajo, en la síntesis de estos productos de condensación oligoméricos que contienen fósforo.

Por lo tanto, es deseable un acceso mejorado a los poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo con un bajo contenido de productos secundarios que contienen fósforo indeseados, en particular fosfatos cíclicos de cinco miembros. Es objetivo de la presente invención proporcionar poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo que superen los inconvenientes mencionados del estado de la técnica.

Se ha encontrado que mediante un nuevo procedimiento de producción pueden producirse composiciones de poli(fosfatos de alquileno) que contienen hidroxilo, que sorprendentemente presentan un bajo contenido de compuestos que contienen fósforo indeseados.

1. Por lo tanto, es objeto de la presente invención una composición que puede obtenerse según el procedimiento descrito a continuación que contiene una mezcla de poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo distintos entre sí de fórmula (I)



en la que

n representa un número entero de 1 a 100,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente entre sí un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

en la que

m representa un número entero de 1 a 5 y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

con la condición de que al menos uno de los restos pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

A representa un resto alquileno C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificado o representa un resto cicloalquileno C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, o

A representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C=C-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-S(O)<sub>b</sub>-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>- o un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>c</sub>-R<sup>9</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>d</sub>-,

en la que

a representa un número entero de 0 a 5,

b representa un número entero de 0 a 2,

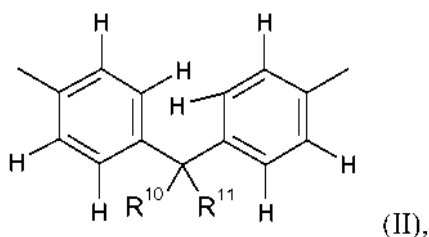
5

c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

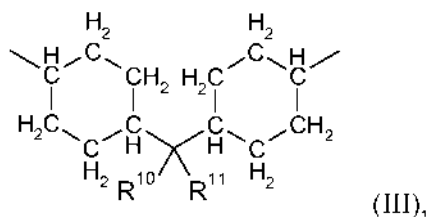
10

R<sup>9</sup> representa un resto -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto -CH<sub>2</sub>-C=C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o un resto de fórmula (II)



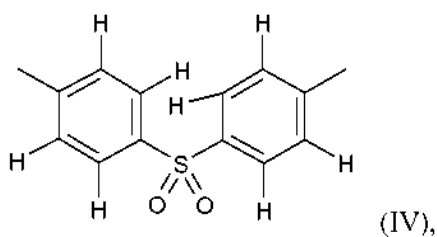
15

o un resto de fórmula (III)



20

o un resto de fórmula (IV)



o un resto de fórmula -C(=O)-R<sup>12</sup>-C(=O)-,

25

en donde

R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> independientemente entre sí representan en cada caso H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

o

30

R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un anillo carbocíclico opcionalmente sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de carbono, y

35

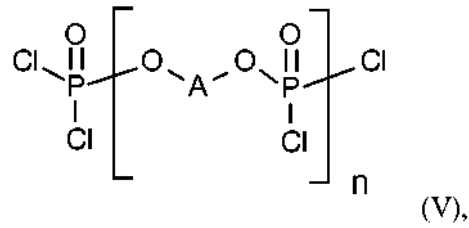
R<sup>12</sup> representa un resto alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> de cadena lineal o ramificado, un resto cicloalquileno C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno,

con la condición de que los poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo de fórmula (I) difieran entre sí al menos en el número n de las unidades de repetición y/o los índices a, b, c, d, m,

40

puediendo obtenerse la composición mediante reacción de

a) un poli(clorofosfato de alquileo) de fórmula (V),



5 en la que

n representa un número entero de 1 a 100,

10 A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificado o representa un resto cicloalquileo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, o

15 A representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C=C-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-S(O)<sub>b</sub>-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>- o un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>c</sub>-R<sup>9</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>d</sub>-,

15 en la que

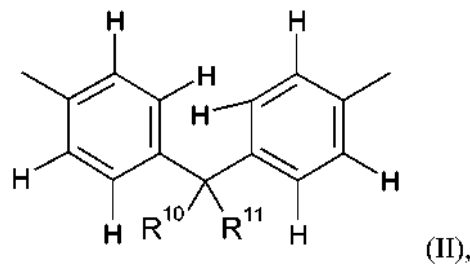
a representa un número entero de 0 a 5,

20 b representa un número entero de 0 a 2,

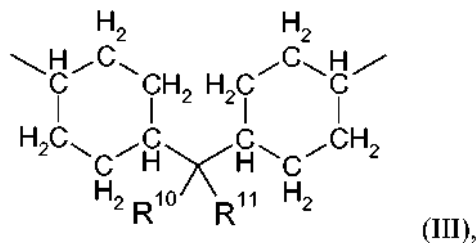
c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

25 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> representan independientemente entre sí H o metilo,

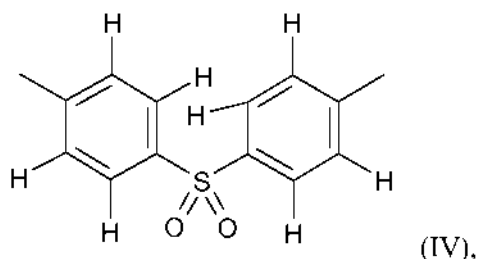
R<sup>9</sup> representa un resto -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto -CH<sub>2</sub>-C=C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o un resto de fórmula (II)



30 o un resto de fórmula (III)



35 o un resto de fórmula (IV)



o un resto de fórmula  $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ ,

5 en la que

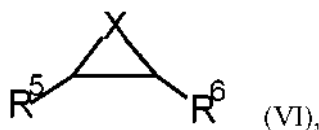
$R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí representan H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , o

10  $R^{10}$  y  $R^{11}$  junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un anillo carbocíclico opcionalmente sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de carbono,

$R^{12}$  representa un resto alquilenos  $C_2$  a  $C_8$  de cadena lineal o ramificado, un resto cicloalquilenos  $C_3$  a  $C_6$ , un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno,

15 se hace reaccionar con una mezcla que contiene al menos un alcohol  $C_1$  a  $C_8$  y agua, y

b) la reacción del producto de la reacción de a) se hace reaccionar con al menos un compuesto de fórmula (VI)



20

en la que

25 X representa  $-O-$  u  $-O-C(=O)-O-$  y

$R^5$  y  $R^6$  independientemente entre sí representan H o metilo.

30 En la fórmula (I) al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa  $-(CHR^5-CHR^6-O)_m-H$  pero no al mismo tiempo todos los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa  $-(CHR^5-CHR^6-O)_m-H$  sino al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa alquilo  $C_1$  a  $C_8$ .

En una forma de realización preferida de la invención, en la fórmula (I) uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  representa  $-(CHR^5-CHR^6-O)_m-H$  y tres de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  representa alquilo  $C_1$  a  $C_8$ .

35 En una forma de realización igualmente preferida de la invención, en la fórmula (I), dos de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  representan  $-(CHR^5-CHR^6-O)_m-H$  y dos de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  representan alquilo  $C_1$  a  $C_8$ .

40 En una forma de realización igualmente preferida de la invención, en la fórmula (I), tres de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  representan  $-(CHR^5-CHR^6-O)_m-H$  y uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  representan alquilo  $C_1$  a  $C_8$ . Los restos alquilo  $C_1$ - a  $C_8$  mencionados en el significado de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son preferentemente iguales y representan en particular etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo o iso-butilo.

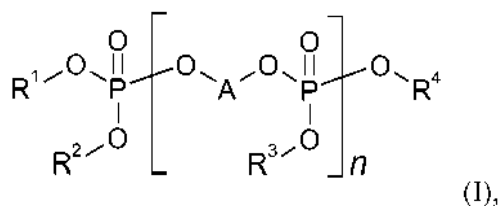
Preferentemente, A representa un resto alquilenos  $C_4$  a  $C_6$  de cadena lineal.

45 De manera igualmente preferente, A representa un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ , en la que a es un número de 0 a 2 y  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  son iguales y representan H.

Cuando a continuación se habla de "una composición de acuerdo con la invención", se expresa con ello siempre una composición que puede obtenerse según el procedimiento descrito en la reivindicación 1.

50

Se prefiere una composición que puede obtenerse según este procedimiento que contiene al menos un poli(fosfato de alquilenos) que contiene grupos hidroxilo de fórmula (I)



en la que

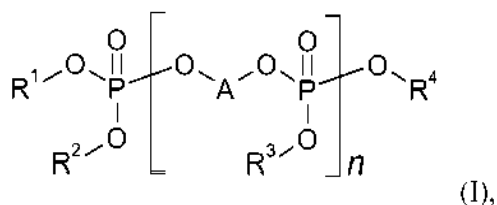
5 n representa un número entero de 1 a 10,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo o iso-butilo o  
 representan un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

10 en la que  
 m representa un número entero de 1 a 2 y  
 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,  
 con la condición de que al menos uno de los restos pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>,  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

15 A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> de cadena lineal o representa un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-  
 CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-,

20 en la que  
 a representa un número entero de 0 a 2  
 y  
 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo.

25 Se prefiere especialmente una composición que puede obtenerse según el procedimiento descrito en la  
 reivindicación 1 que contiene al menos un poli(fosfato de alquileo) que contiene grupos hidroxilo de fórmula (I)



en la que

30 n representa un número entero de 1 a 10,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan etilo, n-propilo, o n-butilo o un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-  
 CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

35 en la que  
 m representa 1 o 2 y  
 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

40 con la condición de que al menos uno de los restos pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>  
 y R<sup>4</sup> representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

45 A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> de cadena lineal o representa un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-  
 CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-,

en la que

50 a representa 0 o 1,

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo

y

5 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales y representan H.

Se prefieren muy especialmente composiciones de acuerdo con la invención que contienen al menos un poli(fosfato de alquileno) que contiene grupos hidroxilo de fórmula (I), en la que los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan etilo o representan el resto -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-OH o -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, en donde al menos uno de los restos pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-OH o -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH y A representa el resto -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

15 En una forma de realización preferida de la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene una mezcla de poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo distintos entre sí de fórmula (I) que difieren entre sí al menos en el número n de las unidades de repetición y/o los índices a, b, c, d, m, y por lo tanto en su masa molar. De manera especialmente preferente, la composición de acuerdo con la invención contiene mezclas de poli(fosfatos de alquileno) que contienen hidroxilo isoméricos y/u oligoméricos de este tipo de fórmula (I). En este caso, es apropiado caracterizar la mezcla de oligómeros por los valores medios de los números mencionados.

20 Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención están libres de halógeno. La expresión "libre de halógeno" significa que las composiciones no contienen ninguna otra sustancia en una cantidad que provoca un contenido de los elementos flúor, cloro, bromo y/o yodo superior a 5000 ppm con respecto a la composición total.

25 Preferentemente, en el caso de los poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo de fórmula (I) de acuerdo con la invención se trata de sustancias líquidas a la temperatura de procesamiento. Por temperatura de procesamiento se entiende en este sentido la temperatura a la que las materias primas de poliuretano se alimentan a las unidades de dosificación y mezclado de las instalaciones de producción. Por regla general, en función de las viscosidades de los componentes y el diseño de las unidades de dosificación se seleccionan temperaturas entre 20 y 80 °C.

30 Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención tienen a 23 °C una viscosidad entre 10 mPas y 10.000 mPas. En el caso de la viscosidad se trata de la denominada viscosidad dinámica, que puede determinarse, por ejemplo, con un viscosímetro del tipo "SVM 3000" de la empresa Anton Paar GmbH.

35 El índice de hidroxilo de las composiciones de acuerdo con la invención asciende en general a de 15 a 300, preferentemente de 30 a 250 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo indica la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos que es equivalente a la cantidad de ácido acético unida en la acetilación de un gramo de sustancia. La determinación del índice de hidroxilo puede efectuarse de manera conocida por el experto en la materia, por ejemplo, tal como se describe en la norma DIN 53240.

40 El contenido de fósforo de las composiciones de acuerdo con la invención asciende en general a del 10 al 20 % en peso, preferentemente del 12 al 18 % en peso, con respecto a la composición total.

45 El contenido de fósforo puede determinarse de manera conocida por el experto en la materia, por ejemplo, por gravimetría. Para ello, en primer lugar se "disgrega" la sustancia orgánica, en el presente caso la composición de acuerdo con la invención, es decir, con el uso de ácido, dado el caso agentes oxidantes y aplicación de calor y/o presión, se descompone en fragmentos mayormente inorgánicos y en este caso principalmente en fosfato o ácido fosfórico inorgánico, soluble. El fosfato o el ácido fosfórico se precipita entonces, por ejemplo mediante adición de solución de heptamolibdato de amonio como molibdofosfato de amonio escasamente soluble y se determina por gravimetría. En cambio, el experto en la materia conoce también métodos alternativos de cuantificación después de la digestión, por ejemplo, mediante el uso de colorimetría.

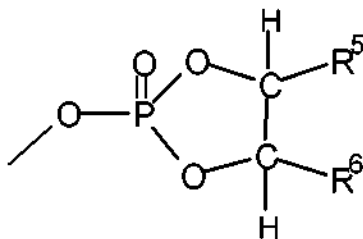
50 Las composiciones de acuerdo con la invención se caracterizan porque en sus espectros de RMN de <sup>31</sup>P, se recogen en CDCl<sub>3</sub> como disolvente con ácido fosfórico al 85 por ciento en peso como patrón externo, el área bajo todas las señales de resonancia en el intervalo de 13 a 18 ppm asciende al 5 por ciento o menos, preferentemente el 3 por ciento o menos, del área total de todas las señales de resonancia en el intervalo medido de - 30 a 200 ppm.

60 El porcentaje de área determinado de esta manera se puede establecer casi igual con porcentaje en moles. De esto se deduce que las composiciones de acuerdo con la invención contienen el 5 % en moles o menos, preferentemente el 3 % en moles o menos, de fósforo de compuestos que contienen fósforo, cuya señal de resonancia en la espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P con un desplazamiento químico se encuentra en el intervalo de 13 ppm a 18 ppm en comparación con ácido fosfórico al 85 por ciento en peso como patrón externo, refiriéndose la cantidad indicada en % en moles a la suma de todos los átomos de fósforo contenidos en la composición y determinándose por espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P cuantitativa.

65 En particular, en el caso de estos compuestos que contienen fósforo se trata de ésteres de ácido fosfórico que



contienen cinco miembros cíclicos, que presentan al menos una unidad estructural de fórmula



5 en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan independientemente entre sí hidrógeno o metilo.

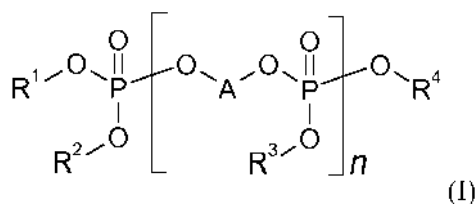
En el sentido de la presente invención, el área bajo todas las señales de resonancia en el intervalo de - 30 a 200 ppm se determinó mediante espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P.

10 El método de la espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P es conocido por el experto en la materia. En el caso de la presente invención, para registrar los espectros de RMN de <sup>31</sup>P se pesaron en primer lugar con la mayor precisión posible 100 mg de la composición de acuerdo con la invención que va a examinarse, se disolvió en 5 ml de cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) y se cargó en un tubo de medición de RMN con un diámetro de 5 mm. Para los presentes exámenes espectroscópicos de RMN se empleó y se emplea un aparato de tipo DPX-400 de la empresa Bruker. Los espectros se registran a 161,9 MHz con un retraso de 1 s, 256 escaneos + 2 escaneos simulados, una longitud de pulso de 6,5 μs y un ancho de barrido de 81521,7 Hz. El desplazamiento químico de las señales de resonancia se indicó como patrón externo frente ácido fosfórico al 85 por ciento en peso.

15 Para la evaluación cuantitativa se integraron y se integran manualmente las áreas bajo las señales de resonancia respectivas dentro de los límites indicados de - 30 a 200 ppm. De acuerdo con la invención, la suma de todas las áreas determinadas de esta manera se normalizó y se normaliza con respecto al 100 por ciento y el área bajo las señales de resonancia en el intervalo de 13 a 18 ppm se relaciona con ello en porcentaje.

20 La presente invención se basa en un nuevo procedimiento para la producción de las composiciones de acuerdo con la invención.

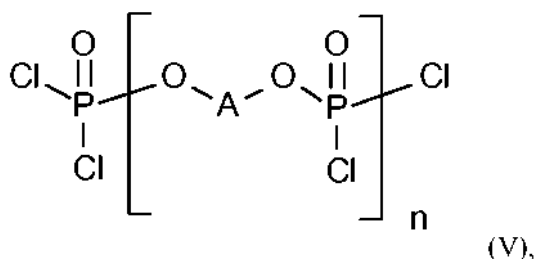
25 Es objeto de la presente invención una composición que puede obtenerse según el procedimiento descrito a continuación que contiene al menos un poli(fosfato de alquileo) que contiene grupos hidroxilo de fórmula (I)



30 en donde los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> y el índice n tienen los significados generales y preferidos indicados anteriormente para la fórmula (I),

35 caracterizado por que

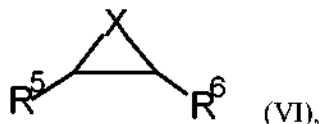
a) un poli(clorofosfato de alquileo) de fórmula (V),



40 en la que A y n tienen el significado general y preferidos, indicado en la definición de la fórmula (I),

se hace reaccionar con una mezcla que contiene al menos un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua, y

b) el producto de la reacción de a) se hace reaccionar con al menos un compuesto de fórmula (VI)



en la que

X representa -O- u -O-C(=O)-O- y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> tienen los significados generales y preferidos, indicados anteriormente en la definición de la fórmula (I).

Los clorofosfatos de polialquileno de fórmula (V) se producen preferentemente de oxiclورو de fósforo y un diol de fórmula HO-A-OH, en la que A tiene el significado general y preferido general, indicado anteriormente en la definición de fórmula (I). Estas sustancias y procedimientos para su producción se conocen, por ejemplo, por el documento EP-A 2 687 534. Por lo tanto, el procedimiento de producción de acuerdo con la invención se deriva de oxiclورو de fósforo, que es esencialmente mucho más fácil de manejar como líquido que el sólido pentóxido de fósforo.

La mezcla empleada en el paso a) del procedimiento de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos un alcohol C<sub>r</sub> a C<sub>8</sub> y del 1 % en moles al 75 % en moles de agua con respecto a la suma de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua. De manera especialmente preferente, la mezcla contiene del 5 % en moles al 40 % en moles de agua, con respecto a la suma de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua.

La cantidad empleada de la mezcla de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua se selecciona en el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que la suma del número de moles de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua corresponde al menos al número de moles de los átomos de cloro contenidos en el poli(clorofosfato de alquileno) de fórmula (V). Preferentemente, se emplea un exceso de la mezcla de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua con respecto a los átomos de cloro contenidos en el poli(clorofosfato de alquileno) de fórmula (V). De manera especialmente preferente la suma de los números de moles de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua es de 2 a 10 veces el número de moles de átomos de cloro contenidos en el poli(clorofosfato de alquileno) de fórmula (V).

Como alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> se tienen en cuenta particular etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol y/o iso-butanol. Se prefiere especialmente etanol, n-butanol o mezclas de los mismos.

El producto del paso a) se aísla en general o reacciona sin aislamiento intermedio con el compuesto (VI). La cantidad empleada de compuesto (VI) depende de la cantidad de agua empleada en el paso a). En general, se emplean de 0,1 a 10 moles del compuesto (VI) por 1 mol de agua, preferentemente se emplean de 0,5 a 5 moles de compuesto (VI) por 1 mol de agua, de manera especialmente preferente se emplean de 0,9 a 2,5 moles de compuesto (VI) por 1 mol de agua.

En el del compuesto de fórmula (VI) empleado en el paso b) del procedimiento de acuerdo con la invención se trata preferentemente de un óxido de alquileno, tal como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno o glicidol, o de un carbonato de alquileno, tal como, por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno. De manera especialmente preferente, en el caso del compuesto de fórmula (VI) se trata de óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de ambos.

El paso a) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a una temperatura en el intervalo de -20 °C a +100 °C. Preferentemente, el paso a) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de -10 °C a +80 °C y de manera especialmente preferente a una temperatura en el intervalo de 0 °C a +50 °C.

El paso a) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a una presión en el intervalo de 1 mbar a 3000 mbar, preferentemente de 5 mbar a 2500 mbar y de manera especialmente preferente de 10 mbar a 2000 mbar.

La reacción en el paso a) se lleva a cabo por regla general de modo que los reactivos se ponen en contacto continuo o discontinuo entre sí y la temperatura de reacción se mantiene en el intervalo deseado mediante calentamiento o eliminación del calor de reacción. El cloruro de hidrógeno que se forma en la reacción se separa preferentemente

durante o después de la reacción de manera en sí conocida, por ejemplo por evaporación, de la mezcla de reacción.

En una forma de realización alternativa, igualmente preferida de la invención, el cloruro de hidrógeno se neutraliza por una base. La base puede añadirse a este respecto a la mezcla de reacción o bien al comienzo de la reacción o bien después de una conversión casi completa. El producto acoplado formado a partir de base y cloruro de hidrógeno se separa entonces por métodos conocidos, tales como, por ejemplo, filtración o extracción acuosa, de la mezcla de reacción. Para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas bases inorgánicas, tales como, por ejemplo, hidróxidos, óxidos, carbonato, hidrogenocarbonatos de metal y similares, o bases orgánicas, tales como, por ejemplo, trialkilaminas, piridina, amidinas, guanidinas, y similares.

Un posible exceso de alcohol  $C_1$  a  $C_8$  y/o agua en la mezcla de reacción pueden separarse antes de llevar a cabo el paso b) por métodos conocidos, preferentemente mediante destilación.

El paso b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a una temperatura en el intervalo de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Preferentemente, el paso b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de manera especialmente preferente a una temperatura en el intervalo de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El paso b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a una presión en el intervalo de 100 mbar a 6000 mbar, preferentemente de 500 mbar a 6000 mbar y de manera especialmente preferente de 950 mbar a 6000 mbar.

La reacción en el paso b) se lleva a cabo por regla general de modo que el producto intermedio obtenido del paso a) se calienta a la temperatura de reacción mediante la adición de calor y luego el compuesto de fórmula (VI) se agrega continuamente o en porciones. Cuando se alcanza la conversión deseada, se separa un exceso del compuesto de fórmula (VI) eventualmente presente así como, dado el caso, otras sustancias muy volátiles mediante métodos conocidos, preferentemente mediante destilación. A esto pueden seguirle operaciones de purificación adicionales, tales como aclaramiento, decoloración, filtración y similares.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene una mezcla de distintos poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo isoméricos y/u oligoméricos de fórmula (I). Una mezcla oligomérica, que se compone de moléculas de diferente longitud de cadena n (caracterizada, por ejemplo, por el valor medio de la longitud de cadena n), puede prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención, indicado anteriormente, empleándose en el procedimiento una mezcla de al menos dos clorofosfatos de polialquileo de fórmula (V) distintos, que difieren entre sí en el valor del número n.

Es objeto de la invención, además, el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como agentes ignífugos para materiales sintéticos y naturales, tales como, por ejemplo, polímeros sintéticos, polímeros naturales dado el caso modificados, materiales derivados de la madera, cuero y papel. Debido a su naturaleza reactiva, es en particular adecuado para resinas reactivas, tales como, por ejemplo, poliuretanos y resinas epoxídicas.

En el caso de su uso como agentes ignífugos, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener agentes ignífugos adicionales, coadyuvantes y aditivos.

Otro objeto de la presente invención son preparaciones de agente ignífugo que contienen una composición de acuerdo con la invención y uno o varios coadyuvantes o aditivos B).

Como coadyuvantes o aditivos B) se tienen en cuenta, por ejemplo, disolventes, tales como, por ejemplo, agua ésteres alquílicos de ácidos di- o tricarbóxicos alifáticos o aromáticos, antioxidantes y estabilizadores, tales como, por ejemplo, trialkilfenoles con impedimento estérico, ésteres alquílicos del ácido 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propiónico, benzofuran-2-onas, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles, colorantes, tales como, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro o negros de humo así como agentes ignífugos distintos de los poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) de acuerdo con la invención.

Las preparaciones de agente ignífugo contienen preferentemente

10 - 90 % en peso de composición de acuerdo con la invención

10 - 90 % en peso de al menos un coadyuvante o aditivo B),

debiendo seleccionarse las cantidades de los componentes dentro de los intervalos de cantidad indicados de modo que la suma de los componentes da como resultado el 100 % en peso.

En una forma de realización preferida, la preparación de agente ignífugo de acuerdo con la invención contiene como coadyuvante o aditivo B) al menos un agente ignífugo de la serie de fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bisfenol-A-bis(fosfato de difenilo),

resorcina-bis(fosfato de difenilo), neopentilglicol-bis(fosfato de difenilo), fosfato de tris(clorisopropilo), fosfato de tris(dicloropropilo), metanofosfonato de dimetilo, etanofosfonato de dietilo, propanofosfonato de dimetilo, derivados y sales de ácido dietilfosfínico, otros fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y sus derivados, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, melamina, cianurato de melamina, éster alquílicos de un ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromo preparados a partir de anhídrido de ácido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo, difeniléteres que contienen bromo, hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expandible y minerales arcillosos.

Es objeto de la invención un poliuretano ignífugo, que contiene como agente ignífugo una composición de acuerdo con la invención o una preparación de agente ignífugo de acuerdo con la invención.

El poliuretano ignífugo, de acuerdo con la invención puede prepararse mezclándose poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con agentes de expansión habituales, estabilizadores, activadores y/u otros coadyuvantes y aditivos habituales en presencia de una composición de acuerdo con la invención. El poliuretano producido de esta manera puede contener la composición de acuerdo con la invención tanto en su forma original como en forma de sus derivados. Estos derivados se forman mediante reacción de las materias primas de poliuretano, en particular de los poliisocianatos, con los grupos hidroxilo de los poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo contenidos en la composición de acuerdo con la invención.

La composición de acuerdo con la invención se emplea en general en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso, preferentemente de 3 a 25 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de componente de polioli.

En el caso de los poliuretanos se trata de polímeros a base de isocianato, que presentan predominantemente grupos uretano y/o isocianurato y/o alofanato y/o uretdiona y/o urea y/o carbodiimida. La producción de polímeros a base de isocianato es en sí conocida y, se describe, por ejemplo, en los documentos DE-OS 16 94 142 (= GB 1 211 405), DEOS 16 94 215 (= US 3.580.890) y DE-OS 17 20 768 (= US 3.620.986).

En el caso de los poliuretanos de acuerdo con la invención se trata de poliuretanos duroplásticos, Espumas de poliuretano, elastómeros de poliuretano, poliuretanos termoplásticos, revestimientos y lacas de poliuretano, adhesivos y aglutinantes de poliuretano o fibras de poliuretano.

En una forma de realización preferida de la invención se trata en el caso de los poliuretanos de acuerdo con la invención de espumas de poliuretano.

Las espumas de poliuretano se diferencian de manera aproximada en espumas blandas y duras. Si bien pueden presentar las espumas blandas y duras básicamente de manera aproximada la misma densidad espacial y composición, sin embargo las espumas blandas de poliuretano están reticuladas solo de manera baja y presentan con carga de presión solo una baja resistencia a la deformación. A diferencia de esto, la estructura de las espumas duras de poliuretano está constituida por unidades altamente reticuladas y la espuma dura de poliuretano muestra con carga de presión una resistencia de deformación muy alta. La espuma dura de poliuretano típica es de célula cerrada y presenta solo una baja conductividad térmica. Principalmente en la producción de poliuretanos, que discurre a través de la reacción de polioles con isocianatos, a través de la estructura y la masa molar del polioli así como a través de la reactividad y el número (funcionalidad) de los grupos hidroxilo contenidos en el polioli influyen en la estructura de espuma posterior y sus propiedades. Otras particularidades con respecto a espumas duras y blandas, las sustancias de partida que pueden usarse para su preparación así como con respecto a procedimientos para su preparación se encuentran en Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Wittbecker, Donald-Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Karl-Ludwig Noble y Hans-Georg Wussow: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7ª ed., cap. 7 ("Foams"), Wiley-VCH, Weinheim 2005.

Preferentemente, la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención presenta un peso específico de 10 - 130 kg/m<sup>3</sup>. De manera especialmente preferente presenta un peso específico de 15 - 40 kg/m<sup>3</sup>.

Para la producción de las espumas de PU de acuerdo con la invención a base de isocianato se emplean en general los siguientes componentes de partida:

1. Componentes de poliisocianato orgánicos (i) de la serie de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos (véase, por ejemplo, el documento DE-OS 27 32 292), por ejemplo aquellos de fórmula Q(NCO)<sub>n</sub>, en la que significan n = 2 a 4, preferentemente de 2 a 3, y Q un resto de hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferentemente de 6 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferentemente de 5 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo aromático con 6 a 15, Preferentemente de 6 a 13 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferentemente de 8 a 13 átomos de C. Se prefieren especialmente por regla general los poliisocianatos fácilmente accesibles de manera técnica, que se

derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o bien de 5 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

2. Componentes de polioli (ii), que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol. Por esto se entiende, además de grupos amino, compuestos que presentan grupos tio o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo (polioles), en particular polioles que presentan de 2 a 8 grupos hidroxilo. Si la espuma de poliuretano debe ser una espuma blanda, entonces se usan preferentemente polioles con masas molares de 2.000 a 8.000 g/mol y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula. Si por el contrario debe prepararse una espuma dura, entonces se usan preferentemente polioles altamente ramificados con masas molares de 400 a 1.000 g/mol y de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. En el caso de los polioles se trata en particular de poliésteres y poliésteres así como policarbonatos y poliesteramidas, tal como son en sí conocidos para la producción de poliuretanos homogéneos y celulares y tal como se describen, por ejemplo, en el documento DEOS 28 32 253 (= US 4.263.408) y en el documento EP 1 555 275 A2 (= US 2005 159 500). Los poliésteres y poliésteres que presentan al menos dos grupos hidroxilo se prefieren de acuerdo con la invención.

3. Dado el caso, extensores de cadena y/o reticulantes. Estos son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y un peso molecular de 32 a 399 g/mol. También por esto se entienden compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tio y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino. Estos compuestos presentan por regla general de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Ejemplos de esto se describen igualmente en el documento DE-OS 28 32 253 (= US 4.263.408).

4. Agua y/o sustancias muy volátiles como agentes expansores, por ejemplo n-pentano, i-pentano, ciclopentano, alcanos que contienen halógeno, tal como triclorometano, cloruro de metileno o clorofluoroalcanos, gases, tales como CO<sub>2</sub> y otros. También puede usarse una mezcla de varios agentes de expansión.

5. Dado el caso, pueden usarse conjuntamente también coadyuvantes y aditivos, tal como catalizadores del tipo en sí conocido, aditivos tensioactivos, tal como emulsionantes y estabilizadores de espuma, agentes retardadores de reacción, por ejemplo sustancias que reaccionan de manera ácida tal como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además agentes reguladores de célula del tipo en sí conocido, tal como parafinas o alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos así como pigmentos o colorantes y otros agentes ignífugos, además estabilizadores frente a influencias de envejecimiento y del tiempo, inhibidores de la decoloración del núcleo, plastificantes y sustancias de acción fungistática y bacteriostática así como cargas, tal como sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de humo o creta lavada (DE OS 27 32 292 = US 4.248.930). Como inhibidores de tinción nuclear pueden estar contenidos, en particular, trialkilfenoles con impedimento estérico, ésteres alquílicos del ácido 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, benzofuran-2-onas, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles. Detalles sobre el modo de uso y de acción de estos coadyuvantes y aditivos se describen en *Kunststoff-Handbuch*, volumen VII, editorial Carl Hanser, Múnich, 1993, en las páginas 104 a 123.

Como agentes ignífugos adicionales, además de las composiciones de acuerdo con la invención, en la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención pueden estar contenidos uno o varios compuestos de la serie

a) compuestos de fósforo orgánicos, tal como por ejemplo fosfato de trietilo, bisfosfatos alifáticos, metanofosfonato de dimetilo, etanofosfonato de dietilo, propanofosfonato de dimetilo, fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano, derivados de 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforin-6-óxido, tal como, por ejemplo, N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-bis(6-óxido-6H-dibenz [c,e][1,2]oxafosforin-6-il)-1,2-etanodiamina,

b) compuestos de fósforo de tipo sal, tal como por ejemplo fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfatos de metal-melamina, sales de metal de ácidos dialquilfosfínicos, sales de metal de ácidos alcanofosfónicos,

c) compuestos de nitrógeno, tal como por ejemplo melamina, cianurato de melamina, y

d) agentes ignífugos inorgánicos, tal como por ejemplo hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expandible o minerales arcillosos.

Es decir, las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante elección de materiales de partida que pueden extraerse fácilmente del estado de la técnica, en particular el componente de polioli (ii) como espumas duras o blandas.

Los poliuretanos que pueden obtenerse según la invención se usan preferentemente en rellenos para muebles, capas textiles, colchones, asientos de vehículo, reposabrazos, elementos de construcción, revestimientos de asientos y armaduras, revestimiento de cables, obturaciones, revestimientos, lacas, adhesivos, agentes adherentes y fibras.

Las composiciones de acuerdo con la invención, empleadas para la producción de los poliuretanos de acuerdo con la invención, se caracterizan por un bajo contenido de fosfatos cíclicos de cinco miembros. Por lo tanto, presentan una baja tendencia a la formación de ácido y una baja volatilidad.

Las composiciones de acuerdo con la invención son líquidas y, por lo tanto, fáciles de dosificar. Reaccionan con los otros materiales de partida empleados para la producción de los poliuretanos (los componentes de isocianato orgánicos (i)) y, por lo tanto, están firmemente integrados en la matriz polimérica. Las espumas producidas con los poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo no solo cumplen los requisitos de resistencia a la llama, sino que también muestran valores de empañamiento especialmente bajos.

Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que con ello deba efectuarse una limitación de la invención.

### 15 **Ejemplos**

Las partes mencionadas a continuación se refieren al peso.

#### 20 **Ejemplo de síntesis S1:**

**Síntesis de un poli(clorofosfato de alquileo) de fórmula (V), en la que A representa el resto -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (de acuerdo con el ejemplo S4 del documento EP 2 687 534 A1)**

En un reactor con agitador, termómetro, embudo de adición, condensador de reflujo y equipo de vacío se añadieron gota a gota a 306,7 partes de oxiclورو de fósforo a 10 - 20 °C y 500 - 700 mbar, 118,7 partes de dietilenglicol. Tras finalizar la adición gota a gota se redujo la presión adicionalmente hasta finalmente 5 - 15 mbar y se elevó la temperatura hasta 20 - 30 °C. Permaneció un residuo líquido, casi incoloro, que contenía el 37,4 % en peso de cloro.

#### 30 **Ejemplos de síntesis S2 a S4:**

**Síntesis de composiciones de acuerdo con la invención que contienen poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de fórmula (I), en la que los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan etilo o representan el resto -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-OH o -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, donde al menos uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-OH o -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, A representa en cada caso el resto -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.**

En un reactor con agitador, termómetro, embudo de adición, condensador de reflujo y equipo de vacío se mezclaron las cantidades de etanol y agua indicadas en la Tabla 1 con agitación a 15 °C con la cantidad indicada de poli(clorofosfato de alquileo) del Ejemplo S1. La mezcla de reacción se agitó posteriormente durante cuatro horas y entonces se liberó por destilación de los componentes volátiles. El residuo restante a este respecto se hizo reaccionar a 70 °C con la cantidad indicada de óxido de propileno. Por último, los componentes volátiles se retiraron nuevamente por destilación. El producto permaneció como residuo en forma de un líquido incoloro. Los resultados analíticos están resumidos asimismo en la Tabla 1.

**Tabla 1: Materias primas usadas (partes en peso) para la producción de los ejemplos de síntesis S2 a S4 y propiedades de los productos.**

	Unidad	Ejemplo de síntesis		
		S2	S3	S4
Poli(clorofosfato de alquileo) del ejemplo S1	Partes en peso	100,7	203,8	100,1
Etanol	Partes en peso	163,8	326,8	163,5
Agua	Partes en peso	6,67	28,78	31,15
Agua/(agua+etanol)	mol/mol 100%	9 %	18 %	33 %
óxido de propileno	Partes en peso	39,5	148,6	116,7
Índice de acidez	mg de KOH/g	0,22	0,31	0,05
Índice de hidroxilo	mg de KOH/g	86	122	166
Viscosidad	mPas a 23 °C	134	273	786
Integral de las señales entre 13 y 18 ppm en el espectro de RMN de <sup>31</sup> P	% de área	1,7 %	2,1 %	4,1 %

#### 50 **Ejemplo de síntesis S5 a S7:**

**Síntesis de poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo a base de pentóxido de fósforo de acuerdo con el documento EP 0 771 810 A1 (no de acuerdo con la invención)**

En un reactor con agitador, termómetro, embudo de polvo, condensador de reflujo y equipo de vacío se dispuso la cantidad de etanol indicada en la Tabla 2. La cantidad indicada de pentóxido de fósforo se añadió en porciones de modo que la temperatura no se elevó por encima de 40 °C. Tras completarse la adición, la mezcla se calentó hasta 80 °C y se templó a esta temperatura durante seis horas. Entonces se enfrió hasta a 60 °C y se cambió el embudo de polvo por un embudo de decantación, desde el que se añadió gota a gota la cantidad indicada de óxido de propileno. A este respecto, la temperatura de reacción se incrementó gradualmente de 60 °C a 100 °C. Tras finalizar la adición gota a gota, se templó durante una hora 100 °C. Por último, los componentes volátiles se retiraron por destilación. Permaneció un residuo líquido marrón.

10 **Tabla 2: Materias primas usadas (partes en peso) para la producción de los ejemplos de síntesis S5 a S7 no de acuerdo con la invención y propiedades de los productos**

	Unidad	Ejemplo		
		S5	S6	S7
Pentóxido de fósforo	Partes en peso	283,9	42,58	42,58
Etanol	Partes en peso	184,3	27,64	23,04
óxido de propileno	Partes en peso	645,0	112,6	132,2
índice de acidez	mg de KOH/g	0,16	4,75	0,24
Índice de hidroxilo	mg de KOH/g	165	155	77
Integral de las señales entre 13 y 18 ppm en el espectro de RMN de <sup>31</sup> P	% de área	16,4 %	22,2 %	35,1 %

#### **Preparación de espumas blandas de poliuretano**

15 **Tabla 3: Materias primas usadas para la producción de espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención (ejemplos B1 a B3) y espumas blandas de poliuretano no de acuerdo con la invención (ejemplos comparativos V1 a V4)**

Componente	Función	Descripción
A	Poliol	Arcol® 1105 (Bayer MaterialScience), Polieterpoliol con OHZ de 56 mg de KOH/g
B	Agente expansor	Agua
C	Catalizador	Addocat 108® (Rhein Chemie), Solución al 70 % de bis(2-dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol
D	Catalizador	Addocat® SO (Rhein Chemie), 2-Etilhexanoato de estaño II
E	Estabilizador	Tegostab® B 8232 (Degussa), Estabilizador de silicona
F1	Agente ignífugo	Fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo), TDCP
F2	Agente ignífugo	Disflamoll® DPK (LANXESS Deutschland GmbH), Fosfato de difenilcresilo
F3	Agente ignífugo	Producto del ejemplo de síntesis S5 (no de acuerdo con la invención)
F4	Agente ignífugo	Producto del ejemplo de síntesis S2 (de acuerdo con la invención)
F5	Agente ignífugo	Producto del ejemplo de síntesis S3 (de acuerdo con la invención)
F6	Agente ignífugo	Producto del ejemplo de síntesis S4 (de acuerdo con la invención)
G	Diisocianato	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), Tolulendiisocianato, Mezcla de isómeros

#### **Preparación de espumas blandas de poliuretano**

20 Las materias primas para la producción de espumas blandas de poliuretano están indicadas en la tabla 3. Los componentes indicados en la tabla 4 según el tipo y la cantidad con excepción del diisocianato (componente G) se agitaron para dar una mezcla homogénea. Entonces se añadió el diisocianato (componente G) y se agitó brevemente con intensidad. En este sentido, la cantidad de diisocianato se incrementó dependiendo del índice de hidroxilo del agente ignífugo de modo que se mantuvo un índice idéntico (relación entre la cantidad de sustancia de isocianato y grupos hidroxilo) de 108 en todas las formulaciones. Tras un tiempo de inicio de 15 - 20 s y un tiempo de expansión de 140 - 180 se obtuvo una espuma blanda de poliuretano con un peso específico de 33 kg/m<sup>3</sup>. En todos los ensayos se obtuvieron espumas de poro fino de manera uniforme.

**Determinación de la capacidad ignífuga**

5 Las espumas blandas de poliuretano se sometieron a prueba de acuerdo con los requisitos de la Norma Federal de Seguridad para Vehículos Motorizados FMVSS-302 y las clases de incendio SE (autoextinguible), SE/NBR (tasa de autoextinción/sin tasa de combustión), SE/BR (autoextinguible/con tasa de combustión), BR (tasa de combustión) y RB (combustión rápida). Los ensayos de incendio se realizaron para cada ejemplo cinco veces. El peor resultado de cada serie de cinco se reproduce en la tabla 4.

**Determinación del empañamiento**

10 El comportamiento de empañamiento de las espumas blandas de poliuretano se examinó de acuerdo con la norma DIN 75201 B. Las cantidades de condensado medidas después del almacenamiento durante 16 h a 100 °C se reproducen en la Tabla 4.

**15 Resultados de prueba para espumas blandas de poliuretano**

**Tabla 4: Composición (partes en peso) y resultados de prueba de los ejemplos de acuerdo con la invención B1 a B3 y de los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención V1 a V4 con respecto a espumas blandas de poliuretano**

Ejemplo	V1	V2	V3	V4	B1	B2	B3
A	100	100	100	100	100	100	100
B	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
C	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
D	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
E	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
F1		6					
F2			6				
F3				6			
F4					6		
F5						6	
F6							6
G	40,9	40,9	40,9	42,6	41,8	42,1	42,6
Clase MVSS	RB	SE	BR	SE	SE	SE	SE
Condensado de empañamiento [mg] de acuerdo con la norma DIN 75201 B	0,12	0,79	0,72	1,74	0,36	0,27	0,25

**20 Evaluación de los resultados para espumas blandas de poliuretano**

25 En ausencia de un agente ignífugo (ejemplo de comparación V1) se quema rápidamente la espuma blanda de poliuretano (clase de inflamación MVSS RB), pero muestra un valor de empañamiento muy bajo. Una espuma con fosfato de tris(diclorisopropilo) (ejemplo comparativo V2) muestra una contribución sustancial al empañamiento del aditivo de agente ignífugo y puede lograr la mejor clase de inflamación MVSS SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de incendio. En cambio, el fosfato de tris(dicloroisopropilo) tiene las desventajas descritas anteriormente de un agente ignífugo que contiene halógeno. Con el uso del agente ignífugo libre de halógeno fosfato de difenilcresilo (ejemplo comparativo C3), si bien este problema se evita y también se logra un bajo valor de empañamiento, en cambio el efecto ignífugo es insuficiente con la clase de inflamación MVSS BR. El agente ignífugo empleado en el ejemplo comparativo V4 presenta un efecto ignífugo muy bueno (clase de inflamación MVSS SE, es decir, autoextinguible), pero muestra valores de empañamiento más altos, que puede atribuirse a fosfatos cíclicos.

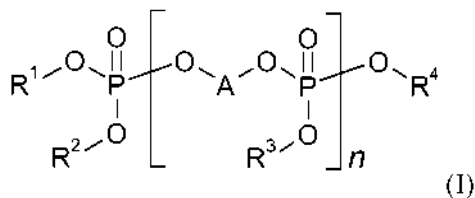
35 Los ejemplos B1 a B3 muestran que las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención alcanzan asimismo la mejor clase de inflamación SE (autoextinguible) en todas las repeticiones del ensayo de incendio y se caracterizan por los valores de empañamiento más bajos.



REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene una mezcla de poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo distintos entre sí de fórmula (I)

5

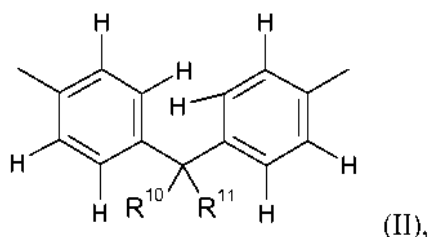


en la que

- 10 n representa un número entero de 1 a 100,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente entre sí un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o un resto de fórmula - (CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,  
 en la que  
 15 m representa un número entero de 1 a 5 y  
 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,  
 con la condición de que al menos uno de los restos, pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,  
 A representa un resto alquileno C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificado o representa un resto cicloalquileno C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, o  
 20 A representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-S(O)<sub>b</sub>-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>- o un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>c</sub>-R<sup>9</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>d</sub>-,

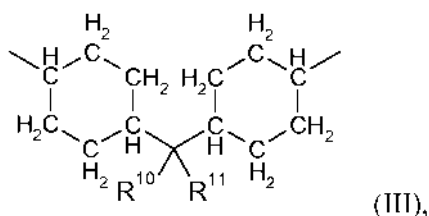
en las que

- 25 a representa un número entero de 0 a 5,  
 b representa un número entero de 0 a 2,  
 c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,  
 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,  
 R<sup>9</sup> representa un resto -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un  
 30 resto 1,4-fenileno o un resto de fórmula (II)

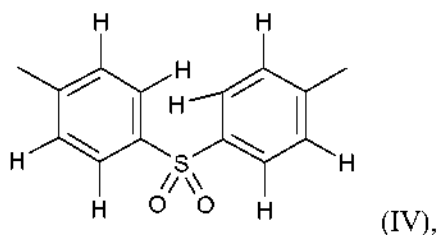


o un resto de fórmula (III)

35



o un resto de fórmula (IV)



o un resto de fórmula  $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ ,  
 en donde

5  $R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí representan en cada caso H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ,

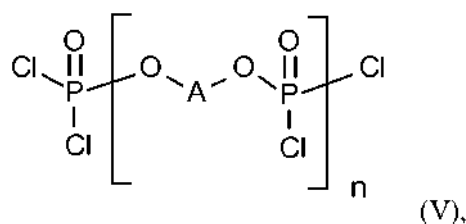
o  
 $R^{10}$  y  $R^{11}$  junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un anillo carbocíclico dado el caso  
 sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de carbono,

y

10  $R^{12}$  representa un resto alquileo  $C_2$  a  $C_8$  de cadena lineal o ramificado, un resto cicloalquileo  $C_3$  a  $C_6$ , un resto 1,2-  
 fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno,  
 con la condición de que los poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de fórmula (I) difieran entre sí  
 al menos en el número n de las unidades de repetición y/o de los índices a, b, c, d, m,  
 que puede obtenerse mediante reacción de

15

a) un poli(clorofosfato de alquileo) de fórmula (V),



20

en la que

n representa un número entero de 1 a 100,

A representa un resto alquileo  $C_4$  a  $C_{20}$  de cadena lineal o ramificado o representa un resto cicloalquileo  $C_3$   
 a  $C_6$ , o

25

A representa un resto de fórmula  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ , un resto de  
 fórmula  $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ , un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-S(O)_b-CHR^7-CHR^8-$  o un resto de  
 fórmula  $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d-$ ,

en las que

30

a representa un número entero de 0 a 5,

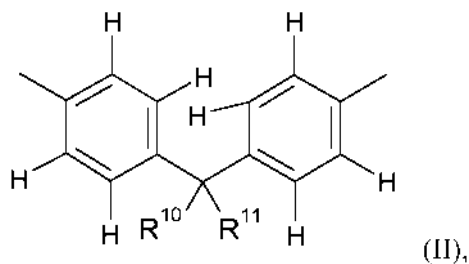
b representa un número entero de 0 a 2,

c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

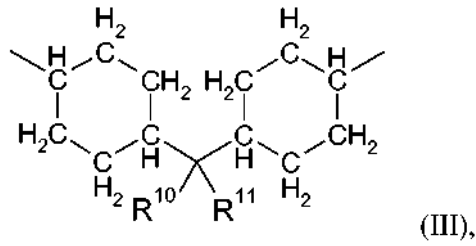
$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  representan independientemente entre sí H o metilo,

$R^9$  representa un resto  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ , un resto  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ , un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-  
 fenileno, un resto 1,4-fenileno, o un resto de fórmula (II)

35

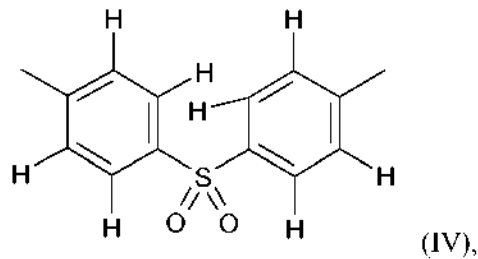


o un resto de fórmula (III)



o un resto de fórmula (IV)

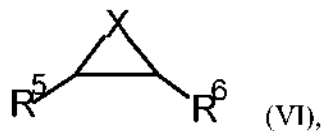
5



o un resto de fórmula  $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ ,  
en la que

- 10  $R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí representan H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ,  
o  
 $R^{10}$  y  $R^{11}$  junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un anillo carbocíclico dado el caso  
sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de carbono,  
15  $R^{12}$  representa un resto alquileno  $C_2$  a  $C_8$  de cadena lineal o ramificado, un resto cicloalquileno  $C_3$  a  $C_6$ ,  
un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno,  
se hace reaccionar con una mezcla que contiene al menos un alcohol  $C_1$  a  $C_8$  y agua, y

b) la reacción del producto de la reacción de a) con al menos un compuesto de fórmula (VI)

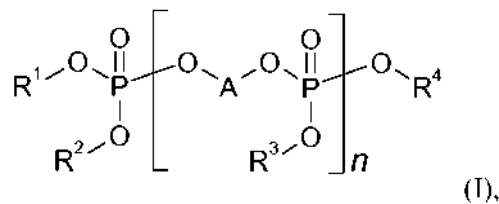


20

en la que

- 25 X representa  $-O-$  u  $-O-C(=O)-O-$  y  
 $R^5$  y  $R^6$  independientemente entre sí representan H o metilo.

2. Una composición que puede obtenerse de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene una mezcla de poli(fosfatos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo distintos entre sí de fórmula (I)



30

en la que

- 35 n representa un número entero de 1 a 10,  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí representan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo o iso-butilo o  
representan un resto de fórmula  $-(CHR^5-CHR^6-O)_m-H$ ,  
en la que

m representa un número entero de 1 a 2 y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

con la condición de que al menos uno de los restos, pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

5 A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> de cadena lineal o representa un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-,

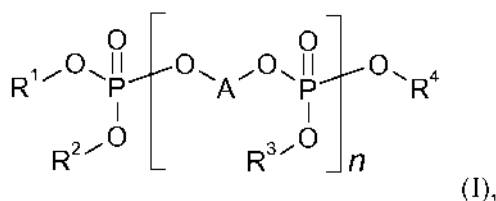
en la que

a representa un número entero de 0 a 2

y

10 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo.

3. Una composición que puede obtenerse de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 que contiene una mezcla de poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo distintos entre sí de fórmula (I)



15

en la que

n representa un número entero de 1 a 10,

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan etilo, n-propilo o n-butilo, o un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

en la que

m representa 1 o 2 y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

25 con la condición de que al menos uno de los restos, pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>m</sub>-H,

A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> de cadena lineal o representa un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-,

en la que

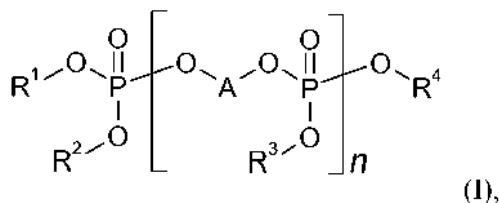
30 a representa 0 o 1,

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan H o metilo

y

R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales y representan H.

35 4. Una composición que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-3, que contiene una mezcla de poli(fosfatos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo distintos entre sí de fórmula (I),



40 en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representa etilo o el resto -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-OH o el resto -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,

45 en donde al menos uno de los restos, pero no al mismo tiempo cada uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-OH o -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,

y

A representa el resto -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

50 5. Una composición que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-4 con un índice de hidroxilo de 15 a 300, preferentemente de 30 a 250 mg de KOH/g.

6. Una composición que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-5, con una viscosidad dinámica a 23 °C en el intervalo de 10 mPas a 10.000 mPas, preferentemente de 20 mPas a 1000 mPas.
- 5 7. La composición que puede obtenerse de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** en el paso a) se emplea una mezcla que contiene al menos un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y del 1 % en moles al 75 % en moles de agua con respecto a la suma de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y agua.
- 10 8. La composición que puede obtenerse de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizada por que** en el paso a) se emplea una mezcla que contiene etanol y/o n-butanol y del 5 % en moles al 40 % en moles de agua con respecto a la suma de etanol y/o n-butanol y agua.
- 15 9. Uso de una composición que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 como agente ignífugo para materiales sintéticos y naturales, en particular polímeros sintéticos, polímeros naturales dado el caso modificados, materiales derivados de la madera, cuero y papel.
- 20 10. Preparaciones de agente ignífugo que contienen una composición que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 y al menos un coadyuvante o un aditivo.
- 25 11. Poliuretano ignífugo, **caracterizado por que** como agente ignífugo contiene una composición de acuerdo con la invención que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o una preparación de agente ignífugo de acuerdo con la reivindicación 10.
- 30 12. Poliuretano ignífugo de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** se trata de un poliuretano duroplástico, espuma de poliuretano, elastómero de poliuretano, poliuretano termoplástico, revestimiento de poliuretano, laca de poliuretano, adhesivo de poliuretano, aglutinante de poliuretano, fibras de poliuretano o mezclas de los mismos.
- 35 13. Espuma de poliuretano ignífuga, **caracterizada por que** como agente ignífugo contiene una composición de acuerdo con la invención que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o una preparación de agente ignífugo de acuerdo con la reivindicación 10.
- 40 14. Procedimiento para la producción de un poliuretano ignífugo de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** al menos un poliisocianato orgánico con al menos un componente de polioliol, que contiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos, con agentes expansores, estabilizadores y activadores habituales y/u otros coadyuvantes y aditivos habituales se hace reaccionar en presencia de una composición que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o en presencia de una preparación de agente ignífugo de acuerdo con la reivindicación 10.
- 45 15. Piezas moldeadas, lacas, adhesivos, revestimientos, agentes adherentes y fibras ignífugas **caracterizadas por que** contienen un poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 11 a 13.
16. Uso de un poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 11 y 13 para la fabricación de rellenos para muebles, capas textiles, colchones, asientos de vehículo, reposabrazos, elementos de construcción, revestimientos de asientos y armaduras, revestimiento de cables, empaquetaduras, revestimientos, lacas, adhesivos, agentes adherentes y fibras.