

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 773**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2012 PCT/US2012/068897**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13095992**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2012 E 12812441 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 2794737**

54 Título: **Espuma de poliuretano termoestable que contiene retardador de llama polimérico bromado**

30 Prioridad:

19.12.2011 US 201161577269 P

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

21.01.2021

73 Titular/es:

**DDP SPECIALTY ELECTRONIC MATERIALS US,
INC. (100.0%)
974 Centre Road
Wilmington, DE 19810, US**

72 Inventor/es:

**CRAIN, STEVEN P.;
STOBBY, WILLIAM G.;
MORGAN, TED A. y
YUMANS, DANIEL T.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 802 773 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espuma de poliuretano termoestable que contiene retardador de llama polimérico bromado

Antecedentes de la invención*Campo de la invención*

- 5 La presente invención se refiere a una espuma de poliuretano termoestable que contiene un retardador de llama polimérico bromado, a una composición de isocianato útil para preparar tal espuma y a un método para preparar tal espuma.

Introducción

- 10 El poliuretano (PU) termoestable es un objetivo para los requerimientos continuamente cambiantes y crecientes con respecto a las características retardadoras de llama y de generación de humo. La espuma de PU termoestable se usa habitualmente en aplicaciones que requieren que la espuma cumpla unas normas de comportamiento retardador de llama específicas. Tales aplicaciones incluyen el aislamiento térmico en edificación y construcción. Para conseguir las propiedades de comportamiento retardador de llama necesarias, las espumas de PU termoestable incluyen habitualmente retardadores de llama bromados. Los retardadores de llama que son adecuados para espuma de PU
- 15 termoestable tienden a ser diferentes de aquellos que son adecuados para espumas de polímeros termoplásticos tales como espuma de poliestireno extrudido (XPS) y de poliestireno expandido (EPS). Las espumas XPS y EPS se reblandecen y fluyen rápidamente con el calor de una llama de modo que los retardadores de llama están diseñados para prevenir la ignición de una llama en la superficie de la espuma el tiempo suficiente para que la espuma se aleje de las llamas. A diferencia de las espumas XPS y EPS, la espuma de PU termoestable no se reblandece y fluye por
- 20 el calor de un fuego debido a que es termoestable frente al calor.

- Adicionalmente, un retardador de llama bromado en XPS y EPS debe ser estable a la liberación de bromo de la molécula retardadora de llama durante la temperatura de procesado de al menos 200 grados Celsius (°C) durante períodos de tiempo prolongados. Tal retardador de llama estable no es necesario, o incluso claramente deseable en
- 25 espuma de PU termoestable. Las espumas de PU termoestables por lo general no superan temperaturas exotérmicas de 150°C durante la elaboración, y si superan los 150°C es solo durante períodos de tiempo relativamente cortos para evitar la carbonización del interior de la espuma. La mayor estabilidad de los retardadores de llama bromados requerida por XPS y EPS no es necesaria para salvaguardar el proceso de espumación en la elaboración de la espuma de PU termoestable. Por tanto, los retardadores de llama bromados adecuados para espumas XPS y EPS no son necesariamente adecuados en espumas de PU termoestables.

- 30 Los retardadores de llama bromados usados más habitualmente en espuma de PU termoestable incluyen políster polioles aril bromados y moléculas pequeñas bromadas alifáticas tales como dibromoneopentil glicol, tribromoneopentil alcohol y bromuro de n-propilo (n-PBr). Los retardadores de llama de molécula pequeña, en general, se consideran ahora no deseados debido a que tienen una mayor tendencia que las moléculas mayores a migrar del material y entrar en el entorno. En particular, n-PBr tiene una presión de vapor relativamente alta y tiende a disiparse de la espuma de
- 35 PU termoestable con el tiempo. Como resultado, no solo el n-PBr tiende a migrar al entorno sino que las propiedades retardadoras de llama de la espuma de PU termoestable que contiene n-PBr pueden disminuir gradualmente con el tiempo a medida que se pierde el n-PBr. La migración al entorno es particularmente problemática para retardadores de llama bromados de molécula pequeña, los cuales tienden a estar bajo supervisión reglamentaria por ser persistentes y bioacumulables. Por lo tanto, los retardadores de llama bromados de molécula pequeña no son deseables. Existe una necesidad de retardadores de llama bromados de molécula grande que sean adecuados para su uso en espuma de PU termoestable con el fin de evitar los problemas asociados con estos retardadores de llama bromados de molécula pequeña.

- Los polioles bromados son moléculas algo más grandes que el n-PBr y están disponibles para su uso en la preparación de espuma de PU termoestable como una alternativa al n-PBr. Los polioles bromados son reactivos con materiales de
- 45 isocianato y como resultado tienden a consumir sitios reactivos isocianato y llegan a unirse a la cadena principal del polímero de PU durante la polimerización. Los polioles bromados son típicamente significativamente más rígidos que los polioles no bromados y así, la reacción de polioles bromados en espuma de PU termoestable tiende a disminuir las propiedades de la espuma resultante, por ejemplo, aumentando la friabilidad y la formación de polvo asociadas con la espuma de PU termoestable. Otro reto con los polioles bromados es su tendencia a regenerarse y migrar en el
- 50 entorno ya que la espuma que contiene los polioles bromados sufre descomposición inducida medioambientalmente mediante oxidación y/o hidrólisis. Por lo tanto, es deseable encontrar un retardador de llama bromado no reactivo que tenga un tamaño suficiente de modo que sea improbable que migre desde la espuma de PU termoestable.

- El documento US2011/086217 describe una espuma de poliuretano en pulverizador para su uso no cubierto y no revestido en aplicaciones estructurales que comprenden un componente poliol que tiene una funcionalidad igual o
- 55 mayor a 2,1, un componente isocianato que tiene una funcionalidad igual o mayor de 2,7, un agente retardador de llama que contiene bromo aromático, un agente retardador de llama que contiene fósforo y un agente de expansión. El documento WO2007/058736 describe un copolímero de butadieno bromado térmicamente estable, tal como copolímero de bloque de estireno/butadieno bromado, copolímero de estireno/butadieno al azar bromado o copolímero

de injerto de estireno/butadieno bromado, la preparación de los copolímeros de butadieno bromados, el uso de los copolímeros de butadieno bromados como aditivo retardador de llama y composiciones poliméricas, tanto espumadas como no espumadas, que incorporan una cantidad retardador de llama de copolímero de butadieno bromado. El documento EP0658601 describe espumas de poliuretano que tienen propiedades retardadoras de llama mejoradas que emplean pequeñas cantidades de aditivos retardadores de llama de resina poli aromática halogenada, donde los aditivos están físicamente suspendidos en un poliol antes de la reacción con un poliisocianato en presencia de un catalizador de poliuretano de una forma convencional para producir espumas de poliuretano mejoradas. Las solicitudes de patente de los Estados Unidos publicadas US2011/0224320 y US2011/0224363 describen polímeros de estireno ramificados bromados y ramificados en estrella que se dan a conocer como posibles retardadores de llama en espuma de PU. La referencia da a conocer la disolución del polímero bromado en un retardador de llama de fosfano líquido como medio para introducir ambos retardadores de llama en una formulación de espuma de PU antes de la reacción y espumación de la formulación.

La patente de los Estados Unidos US7585443B2 describe el uso de polímero estirénico aniónico bromado para su uso como retardador de llama para una diversidad de plásticos que incluyen PU, aunque no se menciona espuma de PU termoestable.

Los retardadores de llama de polímero bromado de los documentos US2011/0224320, US2011/0224363 y US7585443B2 contienen bromo unido a anillos aromáticos. El bromo unido a anillos aromáticos (bromo aromático) es particularmente estable a la pérdida de bromo. Como resultado, los retardadores de llama de polímero bromado de estas referencias requieren altas temperaturas o el uso de agentes sinérgicos de molécula pequeña (tales como poli(óxido de cumilo) y/o antimonio) para liberar bromuro de hidrógeno a la temperatura necesaria para inhibir la combustión en una espuma de PU termoestable. Es deseable encontrar un retardador de llama bromado alternativo que no reaccione con (consuma) sitios isocianato, tenga una menor estabilidad que los aromáticos bromados, no requiera la presencia de agentes sinérgicos de molécula pequeña y sea polimérico de modo que tenga un tamaño suficiente para evitar la migración al entorno.

Breve compendio de la invención

La invención se presenta conforme a las reivindicaciones adjuntas. La presente invención proporciona una solución para el problema de preparar espuma de poliuretano (PU) con un retardador de llama bromado que no reaccione con sitios isocianato y que evite los problemas de migración con retardadores de llama bromados de molécula pequeña tales como n-PBr, problemas de reactividad y de migración asociados con polioles bromados y retos de estabilidad asociados con materiales aromáticos bromados.

La presente invención utiliza un polímero bromado con bromo unido alifático. Es decir, el polímero bromado contiene porciones alifáticas con bromo unido a las porciones alifáticas. Una de las sorpresas en el descubrimiento de la presente invención fue que el polímero bromado con bromo unido alifático actúa como un retardador de llama efectivo en espuma de PU. Se ha informado recientemente de un polímero bromado similar como adecuado para su uso en espuma polimérica, pero limitado únicamente a espuma de polímero vinil aromático tal como espuma de poliestireno extrudido (XPS) y poliestireno expandido (EPS) (véase, por ejemplo, el documento EP1957544 en el párrafo 12). La espuma de PU, que está exenta de polímero vinil aromático, tiene características de quemado diferentes que la espuma XPS y EPS. La espuma de PU termoestable tiene aún otras características de quemado diferentes que la XPS y EPS (las cuales son ambas termoplásticas) debido al carácter termoestable de la espuma de PU que causa que el polímero en la espuma permanezca en una fuente de llama en lugar de fundirse y gotear o fluir como una espuma termoplástica. Unos de los retos superados con una forma de realización de la presente invención es incorporar polímero bromado sólido en la espuma de PU. Este reto se superó dispersando el polímero bromado sólido en una composición que contiene isocianato antes de formar la espuma. La formación de una dispersión adecuada también requirió descubrir un agente tensioactivo adecuado que permita formar una dispersión con suficiente estabilidad para permitir la formación de la espuma de PU con el polímero bromado bien dispersado en la misma.

En un primer aspecto, la presente invención es una espuma de poliuretano termoestable que comprende un polímero bromado, donde el polímero bromado ha copolimerizado en el mismo un resto butadieno y un resto de monómero aromático de vinilo, teniendo el copolímero, antes de la bromación, un contenido en monómero aromático de vinilo de 5 a 90 por ciento en peso basado en el peso del copolímero, un contenido en isómero de 1,2-butadieno mayor de cero por ciento en peso basado en el peso del resto butadieno, y un peso molecular promedio en peso de al menos 1000, teniendo el copolímero bromado un contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados menor o igual a 50 por ciento basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del polímero antes de la bromación, determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y una temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento, determinada por análisis termogravimétrico dinámico de al menos 170 grados Celsius, y comprendiendo además un agente interfacial activo; (a) que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo en el intervalo de 5 a 15, determinado por el método de Rosen o una temperatura en el punto de enturbiamiento de hasta 60 grados Celsius en una solución acuosa al 4 por ciento en peso, determinada por DIN EN 1890; (b) que tiene una viscosidad de al menos 0,5 Pas (500 centiPoise) a 25 grados Celsius determinada usando un viscosímetro Brookfield y una varilla 63 a 50 revoluciones por minuto; y (c) que está presente a una concentración de al menos diez por ciento en peso con respecto al peso total combinado de polímero bromado y agente interfacial.

En un segundo aspecto, la presente invención es una composición de isocianato usada para preparar la espuma de poliuretano termoestable del primer aspecto, comprendiendo la composición de isocianato un compuesto que contiene isocianato, un agente interfacial y un polímero bromado donde: (a) el compuesto que contiene isocianato contiene al menos dos funcionalidades isocianato por molécula; (b) el agente interfacial: (i) tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo en un intervalo de 5 a 15, determinado por el método de Rosen o una temperatura en el punto de enturbiamiento de hasta 60 grados Celsius en una solución acuosa al 4 por ciento en peso, determinada por DIN EN 1890; (ii) tiene una viscosidad de al menos 0,5 Pas (500 centiPoise) a 25 grados Celsius determinada usando un viscosímetro Brookfield y una varilla 63 a 50 revoluciones por minuto; y (iii) está presente a una concentración de al menos diez por ciento en peso y 50 por ciento en peso o menos con respecto al peso total combinado de polímero bromado y agente interfacial; y (c) el polímero bromado está dispersado como partículas sólidas en el compuesto que contiene isocianato y el polímero bromado ha copolimerizado en el mismo un resto butadieno y un resto de monómero aromático de vinilo, teniendo el copolímero, antes de la bromación, un contenido en monómero aromático de vinilo de 5 a 90 por ciento en peso basado en el peso de copolímero, un contenido de isómero de 1,2-butadieno mayor de cero por ciento en peso basado en el peso de resto de butadieno, y un peso molecular promedio en peso de al menos 1000, teniendo el copolímero bromado un contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados menor o igual a 50 por ciento basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación, determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y una temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento, determinada por análisis termogravimétrico dinámico de al menos 170 grados Celsius.

En un tercer aspecto, la presente invención es un método para preparar la espuma polimérica del primer aspecto: (a) proporcionando la composición que contiene isocianato del segundo aspecto; (b) proporcionando una composición que contiene polioliol que contiene un polioliol y un agente de expansión; (c) mezclando la composición que contiene isocianato con la composición que contiene polioliol y dejando reaccionar y formar la espuma del primer aspecto; donde al menos uno del compuesto que contiene isocianato y el polioliol tiene un promedio de más de dos sitios reactivos con isocianato por molécula y donde el método comprende adicionalmente bien incluir un catalizador de reacción en la composición que contiene polioliol o bien mezclar un catalizador de reacción junto con la composición que contiene isocianato y la composición que contiene polioliol durante la etapa (c).

Las espumas de la presente invención son útiles para aislamiento térmico y cualquier otra aplicación adecuada para una espuma de PU termoestable. La composición que contiene isocianato y el método de la presente invención son útiles para preparar la espuma de la presente invención.

30 Descripción detallada de la invención

Los métodos de prueba se refieren al método de prueba más reciente a la fecha de prioridad de este documento cuando no esté indicada una fecha con el número del método de prueba. Las referencias a los métodos de prueba contienen tanto una referencia a la sociedad de la prueba como al número del método de prueba. Las siguientes abreviaturas e identificadores de métodos de prueba se aplican en el presente documento: ASTM se refiere a Sociedad Americana de Ensayos y Materiales; EN se refiere a Norma Europea; DIN se refiere a Instituto Alemán de Normalización; e ISO se refiere a Organización Internacional de Normalización.

"Múltiple" se refiere a dos o más. "Y/o" se refiere a "y, o como alternativa". Todos los intervalos incluyen puntos finales a menos que se indique de otro modo.

"Espuma de poliuretano" es una espuma polimérica cuya red polimérica comprende poliuretano.

"Poliuretano" es un polímero que comprende enlaces carbamato. El polímero puede comprender además otros enlaces, en particular otros enlaces isocianato.

"Enlace" se refiere a un enlace formado entre moléculas durante la polimerización.

"Espuma de poliuretano termoestable" es una espuma de poliuretano que no puede pasar reversiblemente de un estado sólido a fluido al cambiar la temperatura sin degradar la red polimérica de la espuma. Una espuma de poliuretano termoestable contiene típicamente una red de reticulación de enlaces isocianato entre la red polimérica de la espuma. Una espuma de poliuretano termoestable común contiene enlaces "trímeros", que son una serie de tres enlaces entre restos isocianato que forman un anillo. Una espuma de poliuretano termoestable que comprende enlaces trímeros puede estar caracterizada por un "porcentaje de trímeros" o "% de trímeros", que es el porcentaje en peso de los restos trímeros con respecto al peso total del polímero. El % de trímeros se calcula para una espuma de poliuretano termoestable a partir de sus materiales de partida dividiendo la diferencia entre el número de equivalentes de isocianato y los equivalentes reactivos con isocianato en los materiales de partida por la suma de las masas para los materiales de partida isocianato y la masa de los materiales de partida reactivos con isocianato, multiplicando luego esa proporción por (126/3) y multiplicando luego esta por 100.

"Enlace isocianato" es una unión formada por la reacción de un isocianato y un sitio reactivo con isocianato. Un grupo funcional que es reactivo con un isocianato (por ejemplo, un grupo hidroxilo).

"Sitio reactivo con isocianato" es un resto que es reactivo con un isocianato. Los sitios reactivos con isocianato incluyen otros grupos isocianato, así como grupos hidroxilo (-OH) de alcoholes y agua.

"Isocianato" es un grupo funcional de elementos nitrógeno (N), carbono (C) y oxígeno (O) que tiene dobles enlaces entre el nitrógeno y el carbono y entre el carbono y el oxígeno y adicionalmente está unido a una molécula (R) a través de un enlace sencillo al nitrógeno: $R-N=C=O$.

5 "Sin sustitución" y "no sustituido" son intercambiables en el presente documento y se refieren a una molécula que carece de sustitución, o la expresión subordinada particular a la que se hace referencia en el contexto del uso del término.

10 La espuma de poliuretano termoestable de la presente invención comprende una red continua de polímero de PU que define múltiples células en la misma. El polímero comprende enlaces isocianato ramificados y promedia más de dos de tales enlaces isocianato por molécula de polímero. Al tener más de dos enlaces isocianato de este tipo por molécula, la red polimérica contiene reticulación y es un material termoestable. Como tal, la red polimérica tiende a resistir la fusión cuando se expone a una llama y, en su lugar, se quema o carboniza. Esa característica contribuye al reto de impartir propiedades retardadoras de llama a la espuma de poliuretano termoestable en comparación con una espuma termoplástica tal como XPS y EPS, que tienden a fundirse bajo la llama.

15 La red polimérica de PU es un producto de reacción del compuesto que contiene isocianato de la presente invención y una composición que contiene polioli como se describe a continuación. Como tal, la red polimérica de PU puede estar caracterizada por productos de reacción poliméricos de esos componentes. Para alcanzar la reticulación y la molécula polimérica de más de dos enlaces isocianato, el compuesto que contiene isocianato tiene como promedio una funcionalidad de 2 o más, preferiblemente 2,4 o más, aún más preferiblemente 2,7 o más. Al mismo tiempo, es deseable que el compuesto que contiene isocianato tenga como promedio una funcionalidad de 3,5 o menos y preferiblemente de 3,2 o menos. "Funcionalidad" se refiere al número de restos isocianato por molécula. Los valores "como promedio" se refieren a la funcionalidad promedio de todos los compuestos que contienen isocianato, en lugar de, por ejemplo, el requerimiento de que cada compuesto que contiene isocianato esté dentro de los valores de funcionalidad anteriores. La reticulación está facilitada adicionalmente por, y por lo tanto es deseable usar en la producción de la espuma de polímero termoestable para la presente invención, una composición que contiene polioli que contiene más de dos funcionalidades hidroxilo por molécula.

25 El polímero bromado usado en la presente invención tiene características particulares que se han descubierto por ser particularmente adecuadas para impartir propiedades retardadoras de llama a la espuma de PU termoestable. El polímero bromado ha copolimerizado en el mismo un resto butadieno y un resto de monómero vinilaromático. "Alquenil aromático" y "vinil aromático", se usen para describir "monómero" o "polímero", tienen el mismo significado y el uso genérico de cualquier término incluye tanto especies sustituidas como no sustituidas (sin sustituciones). Las especies alquenil aromáticas adecuadas incluyen especies sustituidas no aromáticas (por ejemplo, poli(alfa-metilestireno)), sustituidas con anillo (por ejemplo, estirenos halogenados como 2- o 4-bromoestireno), estirenos alcoxilados como el 2- o 4-metoxiestireno, estirenos nitrados (por ejemplo, 2-nitroestireno o 4-nitroestireno), y estirenos alquilados como 2- o 4-metilestireno o 2,4-dimetilestireno, y especies no sustituidas (por ejemplo, homopolímero de poliestireno), así como copolímeros (por ejemplo, copolímeros de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de estireno/metacrilato de metilo y/o copolímero de estireno/ácido acrílico) o interpolímeros (por ejemplo, interpolímeros de etileno/estireno, o interpolímeros de etileno/propileno/estireno).

30 El polímero bromado tiene, antes de la bromación, un contenido de monómero vinilaromático de 5 a 90 por ciento en peso basado en el peso del polímero y un contenido de isómero de 1,2-butadieno mayor de cero por ciento en peso basado en el peso del resto de butadieno. Adicionalmente, antes de la bromación, el polímero tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de al menos 1000. El M_w se determina usando cromatografía de exclusión molecular con respecto a un patrón de poliestireno usando un cromatógrafo de líquidos Agilent serie 1100 equipado con dos columnas Mixed-C de 5 micrómetros de Polymer Laboratories PLgel conectadas en serie y un detector del índice de refracción Agilent G1362A (o dispositivo equivalente), con tetrahidrofurano (THF) fluyendo a un caudal de 1 mililitro por minuto (ml/min) y calentada hasta una temperatura de 35°C como eluyente.

35 Deseablemente, el polímero bromado contiene al menos 10 por ciento en peso (% en peso), preferiblemente 20% en peso o más, aún más preferiblemente 30% en peso o más, aún más preferiblemente 40% en peso o más, incluso más preferiblemente 50% en peso o más y lo más preferiblemente 60% en peso o más o incluso 70% en peso o más de bromo basado en el peso total del polímero bromado. El polímero bromado puede estar exento de cloro o puede contener hasta 25% en peso de cloro basado en el peso total del polímero bromado.

40 La cantidad de bromo y cloro en un polímero bromado se determina usando un analizador de fluorescencia de rayos X Oxford Lab X1005. Se somete una muestra de polímero o espuma bromados a radiación de rayos X desde una fuente de cadmio radiactivo. La radiación de rayos X estimula el bromo, el cloro o el fósforo contenidos en la muestra y genera emisiones de rayos X específicas para cada especie atómica. La medición de la intensidad de las emisiones de rayos X permite cuantificar individualmente cada especie contenida en la muestra.

45 El polímero bromado se broma hasta un grado en que al menos el 25% de las unidades de butadieno en el copolímero, preferiblemente al menos el 50%, más preferiblemente al menos el 70% e incluso más preferiblemente al menos el 80% de las unidades de butadieno en el polímero bromado antes a la bromación están bromadas. Pueden bromarse hasta, e incluyendo el 100% de las unidades de butadieno. El bromo unido al butadieno se califica como "bromo

alifático", que es el bromo unido a una porción no aromática de una molécula.

El polímero bromado se caracteriza adicionalmente por tener un contenido de dobles enlaces no aromáticos no bromados menor o igual a 50 por ciento (%), preferiblemente 25% o menos y más preferiblemente 15% o menos basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del polímero antes de la bromación determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón. Es decir, más del 50%, preferiblemente el 75% o más y más preferiblemente el 85% o más de los dobles enlaces no aromáticos en el polímero antes de la bromación están bromados en el polímero bromado. Como tal, el polímero bromado comprende bromo alifático. De hecho, es deseable que más del 50% en peso, preferiblemente más del 75% en peso y más preferiblemente el 90% en peso o más del bromo en el polímero bromado sea alifático basado en el peso total de bromo. El 95% en peso o más e incluso el 98% en peso o más del bromo en el polímero bromado puede ser bromo alifático. La cantidad de bromo alifático y bromo aromático en un polímero bromado se determina por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de carbono 13 comparando el área integrada de señales debidas a átomos de carbono alifáticos unidos a bromo (desplazamiento químico menor de 100 ppm con respecto a tetrametilsilano (TMS), y átomos de carbono aromáticos unidos a bromo (desplazamiento químico mayor de 100 ppm con respecto a TMS).

El porcentaje de contenido de unidades de butadieno que están bromadas, contenido de monómero de estireno polimerizado y 1,2-isómero se determina por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN) comparando el área integrada de señales debidas a protones apropiados. Los protones de doble enlace residual están entre 4,8 y 6 ppm, los protones aromáticos de estireno están entre 6,2-7,6 ppm, y los protones para polibutadieno bromado están entre 3,0 y 4,8 ppm con ppm con respecto a tetrametilsilano (TMS).

En lo que se refiere a la estabilidad térmica, el polímero bromado tiene una temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento, determinada por análisis termogravimétrico dinámico de al menos 170 grados Celsius (°C). La temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento puede ser de 200°C o mayor, incluso de 220°C o mayor, o incluso de 240°C o mayor. Aunque no hay un límite superior establecido para la temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento para el polímero bromado de la presente invención, es probable que la temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento sea de 500°C o menos. La temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento se determina usando el siguiente análisis termogravimétrico dinámico: se analizan 10 miligramos del polímero usando un aparato TA Instruments modelo Hi-Res TGA 2950 o dispositivo equivalente, con un flujo de nitrógeno gaseoso de 60 mililitros por minuto (ml/min) y una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto en un intervalo de 25°C a 600°C. La masa perdida por la muestra se monitoriza durante la etapa de calentamiento y la temperatura a la que la muestra ha perdido el 5% de su peso inicial se designa como la temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento (5% WLT).

Un polímero bromado deseable es un copolímero de bloques de estireno-butadieno bromado. Un polímero bromado particularmente deseable es un copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno bromado. La patente europea 1957544B1 (incorporada en el presente documento como referencia en su totalidad) describe polímeros bromados que son particularmente adecuados para su uso como polímero bromado en la presente invención.

La cantidad de polímero bromado en la espuma de PU termoestable es deseablemente suficiente para contribuir a una concentración de bromo del uno por ciento en peso (% en peso) o más, dos % en peso o más, aún más preferiblemente 2,5% en peso o más, aún más preferiblemente tres % en peso o más, incluso más preferiblemente 3,5% en peso o más y típicamente diez % en peso o menos y más típicamente cinco % en peso o menos con respecto al peso total de espuma de PU termoestable. En una forma de realización particular, el polímero bromado contiene entre 60 y 70% en peso de bromo con respecto al peso del polímero bromado y está presente en una concentración de más de 1,5% en peso, preferiblemente mayor de 2,0% en peso y lo más preferiblemente mayor de 2,5% en peso mientras que a al mismo tiempo contiene 5% en peso o menos con respecto al peso total de espuma termoestable de PU.

El polímero bromado está deseablemente en la espuma polimérica termoestable en forma de partículas sólidas dispersas en el interior y en toda la matriz de polímero de poliuretano de la espuma (en lugar de, por ejemplo, estar disperso como un revestimiento en la superficie de la matriz de polímero de poliuretano). Las partículas de polímero bromado tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio en peso mayor de un micrómetro, más preferiblemente de diez micrómetros o más y aún más preferiblemente de 25 micrómetros o más. Al mismo tiempo, es deseable que las partículas de polímero bromado tengan un tamaño de partícula promedio en peso que sea menor de 800 micrómetros, preferiblemente 600 micrómetros o menos y más preferiblemente 400 micrómetros o menos. Estos tamaños de partícula hacen al polímero bromado efectivo a la hora de proporcionar propiedades retardadoras de llama y facilitan adicionalmente la dispersión a través de la espuma de polímero.

El tamaño de partículas promedio en peso se determina por el siguiente análisis de tamices: (1) se preparan dos apilamientos de tamices, se limpia primero y registra un peso de tara para cada tamiz. El primer apilamiento contiene tamices con los siguientes valores de malla, en orden: 8, 10, 18, 25, 35, 40, 50 y una bandeja inferior. El segundo apilamiento contiene tamices con los siguientes valores de malla, en orden: 60, 80, 100, 120, 200, 270, 400, 500 y una bandeja inferior; (2) se registra la masa (preferiblemente 10-100 gramos) de una cantidad de partículas de polímero bromado, se coloca la cantidad en el tamiz superior (malla 8) del primer apilamiento, se cubre el tamiz superior, se coloca el apilamiento en un agitador de tamices Retsch Modelo AS200, se enciende a una potencia del agitador del 60% durante 20 minutos; (3) se retira el apilamiento de tamices del agitador de tamices y se pesa cada tamiz. Se resta

5 el peso de tara para determinar la masa de material retenido en cada tamiz; (4) se coloca el material que esté en la bandeja inferior sobre el tamiz superior (malla 60) del segundo apilamiento y se agita durante 20 minutos como se describe en la etapa (2); (5) se determina la masa de material retenido en cada tamiz como se describe en la etapa (3); (6) se determina el tamaño de partícula promedio en peso para el polímero bromado. El tamaño de partícula promedio en peso es el tamaño de malla del tamiz por encima y por debajo del cual se retiene el 50% en peso del polímero bromado. Cuando la partícula promedio en peso se encuentra entre dos tamaños de tamiz usados en el método de prueba, el tamaño de partícula promedio en peso se determina por extrapolación lineal entre los tamaños de malla de esos dos tamaños de tamiz.

10 La espuma de PU termoestable puede contener otros componentes que incluyen uno o más de los seleccionados de agentes interfaciales, compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen cloro, otros retardadores de llama bromados, conservantes, antioxidantes, catalizadores, colorantes, agentes que aportan amargor, cargas, atenuadores de infrarrojo (como negro de carbono, grafito y dióxido de titanio) y agente de expansión residual. Por ejemplo, una forma de realización particularmente deseable de la espuma de la presente invención comprende además agentes interfaciales en la matriz de poliuretano que es un residuo de la composición que contiene isocianato usada para hacer la espuma. Tal como se describe a continuación, dicho agente interfacial es deseable para dispersar partículas de polímero bromado en una composición que contiene isocianato que se usa para elaborar la espuma polimérica. Los tipos y concentraciones adecuados de agentes interfaciales se describen a continuación.

20 Además de, o de forma alternativa a, contener agentes interfaciales, la espuma de PU termoestable puede contener compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen cloro o tanto compuestos que contienen fósforo como compuestos que contienen cloro para ayudar a impartir propiedades retardadoras de llama a la espuma de PU termoestable. Preferiblemente, la espuma de PU termoestable comprende adicionalmente un componente que contiene fósforo y está caracterizada además porque la concentración de bromo es al menos 0,5 por ciento en peso en base al peso total de la espuma y la concentración de fósforo es al menos 0,15 por ciento en peso en base a la espuma total peso.

25 La concentración de fósforo en la espuma de PU termoestable es típicamente al menos 0,15% en peso, preferiblemente 0,25% en peso o más, y aún más preferiblemente al menos 0,40% en peso y típicamente 0,75% en peso o menos con respecto al peso total de espuma de PU termoestable. La concentración de fósforo se determina usando un analizador de fluorescencia de rayos X Oxford Lab X1005. Se somete una muestra de polímero o espuma bromados a radiación de rayos X desde una fuente radiactiva de cadmio. La radiación de rayos X estimula el bromo, el cloro o el fósforo contenidos en la muestra y produce emisiones de rayos X específicas para cada especie atómica. La medición de la intensidad de las emisiones de rayos X permite cuantificar individualmente cada especie contenida en la muestra.

35 La espuma de PU termoestable puede contener cloro o estar exenta de cloro. Cuando hay cloro presente, puede provenir de una serie de posibles fuentes. En algunos casos, el polímero bromado puede contener cloro. Adicionalmente, o alternativamente, pueden estar presentes en la espuma de PU termoestable compuestos que contienen cloro distintos del polímero bromado. Cuando hay cloro presente, la cantidad de cloro es típicamente 0,5% en peso o más y puede ser 1,0% en peso o más, 1,5% en peso o más e incluso 2,0% en peso o más, siendo al mismo tiempo 3% en peso o menos con respecto al peso total de espuma de PU termoestable. La concentración de cloro se determina por fluorescencia de rayos X como ya se ha descrito.

40 Ejemplos de compuestos que contienen fósforo y compuestos que contienen cloro que pueden estar presentes en la espuma de PU termoestable de la presente invención incluyen uno cualquiera o una combinación cualquiera de más de uno de los siguientes: ésteres fosfonato, ésteres fosfato, ésteres fosfato halogenados y parafinas cloradas. Ejemplos específicos de compuestos deseables incluyen fosfato de trietilo ("TEP") y tris(cloroisopropil)fosfato ("TCPP").

45 La espuma de PU termoestable de la presente invención generalmente tiene una densidad de 8 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) o mayor, típicamente 24 kg/m^3 o mayor y al mismo tiempo tiene generalmente una densidad de 160 kg/m^3 o menor, típicamente 96 kg/m^3 o menor, 70 kg/m^3 o menor, o incluso 49 kg/m^3 o menor.

50 La espuma de poliuretano termoestable de la presente invención se prepara mezclando una composición que contiene isocianato con una composición que contiene polioliol en presencia de un polímero bromado y dejando reaccionar la mezcla y formar una espuma de poliuretano termoestable.

La composición que contiene isocianato comprende un compuesto que contiene isocianato, un agente interfacial y un polímero bromado.

55 El compuesto que contiene isocianato contiene al menos dos, y puede contener al menos tres funcionalidades isocianato por molécula. El compuesto que contiene isocianato puede ser cualquier compuesto que contenga isocianato usado para preparar espuma de poliuretano termoestable. Compuestos que contienen isocianato adecuados incluyen: poliisocianatos alifáticos, isocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos y cualquier combinación de los mismos. También puede usarse en la práctica de esta invención un poliisocianato en bruto, tal como tolueno diisocianato bruto obtenido mediante la fosgenación de una mezcla de tolueno diamina o difenilmetano

diisocianato bruto obtenido mediante la fosgenación de metilendifenilamina bruta. Los poliisocianatos preferidos son poliisocianatos aromáticos como los descritos en la patente de Estados Unidos número 3,215,652. Son especialmente preferidos polifenil poliisocianatos con puente metileno y sus mezclas con difenilmetano diisocianato bruto, debido a su capacidad para reticular el poliuretano. Deseablemente, el compuesto que contiene isocianato incluye o es metileno difenil diisocianato polimérico (MDI polimérico).

Los compuestos que contienen isocianato tienen deseablemente una funcionalidad media de 2 o más, preferiblemente 2,4 o más, aún más preferiblemente 2,7 o más. Al mismo tiempo, es deseable que el compuesto que contiene isocianato tenga como promedio una funcionalidad de 3,5 o menos y preferiblemente de 3,2 o menos.

El polímero bromado es como se ha descrito antes. Típicamente, el polímero bromado está presente en la composición que contiene isocianato, aunque puede estar presente en la composición que contiene isocianato, la composición que contiene poliol o ambas. Cuando los componentes reactivos con el copolímero bromado (componentes tales como catalizadores de amina) están presentes en la composición que contiene poliol, es deseable evitar dispersar el copolímero bromado en la composición que contiene poliol. El polímero bromado es insoluble en el compuesto que contiene isocianato y, cuando está presente en la composición que contiene isocianato, existe como un sólido en la composición que contiene isocianato. Resulta deseable que el polímero bromado esté en forma de partículas sólidas dispersas en el compuesto que contiene isocianato. Preferiblemente, las partículas sólidas de polímero bromado dispersadas en el compuesto que contiene isocianato tienen un tamaño de partícula promedio en peso como se ha descrito antes en el presente documento.

Adicionalmente, es concebible que el copolímero bromado se añada como una alimentación separada ya que la composición que contiene isocianato y las composiciones que contienen poliol se mezclan para que reaccionen cuando se forma la espuma de polímero termoestable. Añadir el copolímero bromado como una alimentación separada puede dar lugar a una distribución menos homogénea de la deseable del copolímero bromado en la espuma resultante, por lo que no es el método más deseable.

La cantidad de polímero bromado, independientemente de cómo o dónde se introduzca, es suficiente para alcanzar la concentración de copolímero bromado en la espuma de PU termoestable resultante como se ha indicado antes.

El agente interfacial está caracterizado por tener (a) un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) en un intervalo de 5 a 15 determinado por el método que se da a conocer en M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2ª edición, páginas 327-329, John Wiley and Sons, Nueva York (1980); o (b) una temperatura de punto de enturbiamiento de hasta 60 grados Celsius en una solución acuosa al 4 por ciento en peso determinada según norma DIN EN 1890. El HLB se usa para caracterizar agentes interfaciales sin base de silicona mientras que el punto de enturbiamiento se utiliza para caracterizar agentes interfaciales con base de silicona. El agente interfacial también tiene una viscosidad de al menos 0,5 Pas (500 centiPoise), preferiblemente 0,75 Pas (750 centiPoise) o mayor y más preferiblemente 1 Pas (1000 centiPoise) o mayor, mientras que al mismo tiempo es deseable 5 Pas (5000 centiPoise) o menos. La viscosidad del agente interfacial se mide a 25 grados Celsius usando un viscosímetro Brookfield con husillo 63 a 50 revoluciones por minuto. El agente interfacial estabiliza el polímero bromado en el compuesto que contiene isocianato para formar una dispersión de polímero bromado en la composición que contiene isocianato el tiempo suficiente para mezclar la composición que contiene isocianato con una composición que contiene poliol para formar una espuma. De forma típica y deseable, el polímero bromado no es soluble en el compuesto que contiene isocianato y permanece como un sólido en la composición de isocianato. El agente interfacial tiene una viscosidad particularmente alta con el fin de mantener las partículas de polímero bromado sólidas como una suspensión en el compuesto que contiene isocianato.

Agentes interfaciales deseables incluyen poli(óxidos de alquileo) y agentes interfaciales a base de silicona. Un agente interfacial particularmente deseable es un tensioactivo orgánico tribloque de poli(óxido de etileno)-co-óxido de butileno con un peso equivalente de 3400 y una viscosidad nominal de 3300 centiPoise tal como el comercializado con el nombre comercial VORASURF™ 504 (VORASURF es una marca registrada de The Dow Chemical Company). Los agentes interfaciales a base de silicona son particularmente deseables, incluidos el polidimetilsiloxano y copolímeros de injerto de bloque o al azar de poli(óxido de etileno)-co-propileno y mezclas de los mismos, como los comercializados con los nombres comerciales TEGOSTAB™ B8535, TEGOSTAB™ B8488 y TEGOSTAB™ B8526 (TEGOSTAB es un marca registrada de Goldschmidt GmbH).

Deseablemente, la concentración de agente interfacial es al menos diez por ciento en peso (% en peso), preferiblemente 15% en peso o más, aún más preferiblemente 20% en peso o más y al mismo tiempo deseablemente 50% en peso o menos basada en el peso combinado total de polímero bromado y agente interfacial. Si la concentración es menor de diez por ciento en peso, las partículas de polímero bromado no se dispersan fácilmente en la composición que contiene isocianato. Si la concentración supera 50% en peso, entonces pueden producirse floculación o coagulación de las partículas dispersas de polímero bromado.

La composición que contiene isocianato puede comprender adicionalmente uno o más de un aditivo tal como los seleccionados de compuestos que contienen fósforo (por ejemplo, TEP y TCPP), compuestos que contienen cloro (por ejemplo, TCPP), agentes de expansión (por ejemplo, isómeros de pentano, HFC 245fa y HFC 134a), otros tensioactivos y otros retardadores de llama (por ejemplo, n-propil bromo y parafina clorada). Deseablemente, los aditivos son no reactivos con los compuestos que contienen isocianato en la composición que contiene isocianato.

En una forma de realización particularmente deseable, la composición que contiene isocianato comprende un compuesto que contiene fósforo y/o un compuesto que contiene cloro para ayudar en las propiedades retardadoras de llama. En una forma de realización aún más deseable, la composición que contiene isocianato comprende además un tensioactivo y el polímero bromado.

5 La composición que contiene polioliol comprende un polioliol y un agente de expansión. La composición que contiene polioliol puede, y de forma deseable, contener además agua. La composición que contiene polioliol puede comprender un tensioactivo, un catalizador o ambos. Por otro lado, la composición que contiene polioliol puede comprender adicionalmente uno cualquiera o una combinación cualquiera de más de un aditivo auxiliar, tales como cargas, colorantes, agentes de enmascaramiento de olor, otros retardadores de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizador ultravioleta (UV), agentes antiestáticos y modificadores de la viscosidad.

10 Polioles adecuados incluyen poliéter o poliéster polioles, así como polioles aromáticos. Polioles que pueden estar presentes en la composición de polioliol incluyen uno o más de otros poliéter o poliéster polioles del tipo típicamente empleado en procesos para elaborar espuma de poliuretano. También pueden estar presentes otros compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, por ejemplo, polioéter polioles, poliéster amidas y poliacetales que contienen grupos hidroxilo, policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, polioxialquilen polioles terminados en amina y, preferiblemente, poliéster polioles, polioxialquilen poliéter polioles, y polioles de injerto en dispersión. También se pueden emplear mezclas de dos o más de los materiales mencionados anteriormente.

15 El término "poliéster polioliol" tal como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones incluye cualquier cantidad menor de polioliol sin reaccionar que quede después de la preparación del poliéster polioliol y/o polioliol no esterificado (por ejemplo, glicol) añadido después de la preparación del poliéster polioliol. Pueden producirse poliéster polioles adecuados, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos alifáticos con 2 a 12 carbonos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 carbonos, y alcoholes multivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 carbonos. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. También pueden usarse los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, tales como mono o diésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 carbonos, o anhídridos de ácido dicarboxílico. Ejemplos de alcoholes divalentes y multivalentes, especialmente dioles, incluyen etanodiol, dietilenglicol, glicerina y trimetilolpropanos o mezclas de al menos dos de estos dioles.

20 Polioles aromáticos útiles incluyen poliéter polioliol aromático o un poliéster polioliol aromático o combinaciones de los dos. Un poliéster polioliol aromático particularmente deseable es un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 24 carbonos. Aunque los poliéster polioles aromáticos pueden prepararse a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos sustancialmente puros, se usan ventajosamente ingredientes más complejos, tales como una corriente secundaria, residuos o desechos de la fabricación de ácido ftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo y polietilen tereftalato. Otros residuos son los residuos del proceso de tereftalato de dimetilo (DMT), que son residuos o desechos de la fabricación de DMT. Los presentes solicitantes han observado que, para ciertas aplicaciones, es particularmente ventajoso, por razones de rendimiento y procesamiento de espuma, tener presente en la composición de polioliol tanto el polioliol "Novolac" como un polioliol aromático adicional que puede ser un poliéter aromático o poliéster polioliol aromático.

25 Poliéter polioles que pueden estar presentes adicionalmente incluyen los que pueden obtenerse mediante iniciadores de aminas orgánicas adecuadas, ya sean aminas alifáticas o aromáticas, que pueden condensarse con óxidos de alqueno. Aminas preferidas incluyen monoetanolamina, toluendiaminas adyacentes, etilendiaminas y propilendiamina.

30 Deseablemente se añade agua a la composición que contiene polioliol como otro componente reactivo con el componente que contiene isocianato. Típicamente se añade agua a la composición que contiene polioliol a una concentración de 0,1% en peso o más, preferiblemente 0,2% en peso o más aún más preferiblemente 0,5% en peso o más y al mismo tiempo típicamente 1% en peso o menos, con el % en peso con respecto al peso total combinado de la composición que contiene polioliol y la composición que contiene isocianato (sin incluir el peso del agente de expansión). Sorprendentemente, se ha encontrado en el desarrollo de la presente invención que se consiguen valores de altura de llama particularmente bajos y valores de tiempo de extinción cortos (determinados de acuerdo con la norma ASTM D 3104-04a) en la espuma de PU termoestable de la presente invención cuando el agua está presente en una concentración de 0,8 a 0,5% en peso con respecto al peso combinado total de la composición que contiene polioliol y la composición que contiene isocianato (sin incluir el peso del agente de expansión).

35 Agentes de expansión adecuados incluyen uno cualquiera o una combinación de más de uno de los siguientes: hidroclorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos e hidrocarburos. El agente de expansión se usa preferiblemente en una cantidad de 2 a 30 partes, preferiblemente de 2 a 15 partes, más preferiblemente de 4 a 10 partes, por 100 partes en peso de la composición que contiene polioliol.

40 Compuestos hidrocarbonados adecuados incluyen hidrofluoroalcanos, fluoroalcanos, hidrofluoroalcanos y fluoroalquenos. Hidrofluoroalcanos adecuados son los compuestos C1-C4 que incluyen difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), 1,1-difluoroetano (R-152a), difluorocloroetano (R-142b), trifluorometano (R-23), heptafluoropropano (R-227a), hexafluoropropano (R136), 1,1,1-trifluoroetano (R-133), fluoroetano (R-161), 1,1,1,2,2-

5 pentafluoropropano (R-245fa), pentafluoropropileno (R2125a), 1,1,1,3-tetrafluoropropano, tetrafluoropropileno (R-2134a), 1,1,2,3,3-pentafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butano. Cuando está presente un agente de expansión hidrocarbonado, se prefiere tetrafluoroetano (R-134a), pentafluoropropano (R-245fa) o pentafluorobutano (R-365).
 10 Compuestos hidrocarbonados adecuados para su uso como agente de expansión incluyen compuestos hidrocarbonados no halogenados tales como butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, isómeros de n- e iso-pentano, ciclopentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano y cicloalcanos que incluyen ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano y mezclas de los mismos. Compuestos hidrocarbonados preferidos para su uso como agente de expansión incluyen ciclopentano y especialmente n-pentano o isopentano y mezclas de los mismos. En una forma de realización preferida de esta invención, la composición de polioliol comprende un agente de expansión física seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetano (R-134a), pentafluoropropano (R-245fa), pentafluorobutano (R-365), ciclopentano, n-pentano e iso-pentano.

De forma ventajosa, está presente un catalizador, o combinación de catalizadores, para la reacción del polioliol (y agua, si está presente) con el poliisocianato. Es aceptable cualquier catalizador de uretano adecuado, incluidos compuestos de amina terciaria y compuestos organometálicos. Ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, tetrametiletildiamina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dietiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-di-metil isopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetilbencilamina. Ejemplos de catalizadores organometálicos incluyen catalizadores de organomercurio, de organoplomo, organoférricos y de organoestaño, prefiriéndose los catalizadores de organoestaño entre estos. Catalizadores de estaño adecuados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como di-laurato de dibutilestaño, así como otros compuestos organometálicos como los descritos en la patente de Estados Unidos número 2,846,408. También puede emplearse en el presente documento, solo o combinado con un catalizador de uretano, un catalizador para la trimerización de poliisocianatos, que da como resultado un poliisocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino. Tales catalizadores se usan en una cantidad que aumenta considerablemente la velocidad de formación de poliuretano o poliisocianurato. Catalizadores típicos incluyen mezclas de dietil- o dipropilenglicol con sales de potasio de ácidos carboxílicos que contienen de 3 a 12 carbonos, especialmente de 3 a 8 carbonos. Los ácidos carboxílicos pueden ser lineales o ramificados. Cantidades típicas varían de 0,001 a 15 partes de catalizador por 100 partes en peso, preferiblemente, de 4 a 12 partes de catalizador por 100 partes en peso de polioliol total.

El catalizador (catalizador de reacción) está típicamente presente en la composición que contiene polioliol antes de mezclar con la composición que contiene isocianato. Sin embargo, el catalizador también puede añadirse o alternativamente, como un componente separado mientras se mezcla la composición que contiene polioliol y la composición que contiene isocianato.

La espuma de PU termoestable de la presente invención tiene propiedades retardadoras de llama mejoradas con respecto a una espuma de PU termoestable similar que esté exenta de retardador de llama. De manera similar, la espuma de PU termoestable de la presente invención tiene propiedades retardadoras de llama mejoradas con respecto a una espuma de PU termoestable similar que contiene retardador de llama de poliestireno bromado. Las propiedades de retardador de llama se evalúan de acuerdo con el método ASTM D3104-04a (prueba "Butler Chimney").

Ejemplos

Tabla 1: Materiales

Material	Suministrador	Descripción genérica
ANTIBLAZE™ 80 Fyrol PCF (TCPP)	Albemarle	Tri-(cloroisopropil)fosfato o 2-propanol, 1-cloro-, fosfato (TCPP)
Polímero bromado	Chemtura	Polvo de un polímero bromado alifático tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) con 66% de bromo con un tamaño de polvo entre 27 micrómetros y 2 mm.
DABCO™ MB20	Air Products	Un carboxilato a base de bismuto que tiene una temperatura de inflamabilidad de 158°C, una viscosidad a 25°C de 50 mPa/s, una densidad relativa a 25°C de 1,22 gramos por centímetro cúbico, un índice de OH calculado de 177 miligramos de hidróxido de potasio por gramo.
DABCO™ DC193	Air Products	Tensioactivo de silicona: estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) y copolímero al azar de poli(óxido de etileno)-co-óxido de propileno (PEO-PPO).

ES 2 802 773 T3

Material	Suministrador	Descripción genérica
IP585	The Dow Chemical Company	Polímero de fenol con formaldehído, óxido de propileno y óxido de etileno.
NIAX™ A-1	Momentive	70 porcentaje en peso de bis(2-dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol.
Bromuro de n-propilo (n-PBr)	Albemarle	1-bromopropano. Hidrocarburo bromado al 28,5% de bromo
PAPI™ 20	The Dow Chemical Company	Polimetilén polifenilisocianato que contiene MDI que tiene una funcionalidad isocianato de 3,3 con un contenido de isocianato de 35%
PAPI™ 27	The Dow Chemical Company	Polimetilén polifenilisocianato que contiene MDI que tiene una funcionalidad isocianato de 2,7 con un contenido de isocianato de 35%
PELCAT 9887E	Ele-Pelron	Mezcla de catalizadores de gelificación y trimerización.
PHT4-DIOL	Chemtura	Retardador de llama reactivo bromado con arilo, tetrabromoftalato diol al 46% de Br, viscosidad 100 Pas (100000 cPs), peso equivalente 314
POLYCAT™ 8	Air Products	Poli(cloruro de aluminio) (polímero complejo de alúmina) que tiene un punto de ebullición de 101°C y una densidad relativa a 16°C de 1,335 gramos por centímetro cúbico.
POLYCAT™ 9	Air Products	Amina terciaria que tiene una temperatura de inflamabilidad de 102°C, viscosidad a 25°C de 6 mPas (6 centipoises), una densidad relativa a 25°C de 0,87 gramos por centímetro cúbico.
POLYCAT™ 43	Air Products	Mezcla patentada de aminas terciarias con un peso equivalente de 103,5, gelificación equilibrada y catalizador de trimerización.
SAYTEX™ HP-7010P	Albemarle	Poliestireno bromado con arilo como polvo con 67,6% en peso de Br, Mw de aproximadamente 64000 g/mol, tamaño de partícula promedio en peso de 150 micrómetros y temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento de 375°C.
SAYTEX™ RB79	Albemarle	Retardador de llama reactivo bromado con arilo, Tetrabromoftalato diol a 45% de Br, viscosidad 100 Pas (100000 cPs), peso equivalente 314
SH 80:20	South Hampton	Agente de expansión hidrocarbonado que contiene una mezcla de ciclo-e isopentano con dimetilbutano (relación 60/20/20 en peso)
TEGOSTAB™ B8488	Evonik	Tensoactivo de silicona: estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) y copolímero al azar de poli(óxido de etileno)-co-óxido de propileno (PEO-PPO) con una viscosidad de 1 Pas (1000 cPs), insoluble en agua
TEGOSTAB™ B8526	Evonik	Tensoactivo de silicona: estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) y copolímero al azar de poli(óxido de etileno)-co-óxido de propileno (PEO-PPO) con una viscosidad de 3 Pas (3000 cPs), insoluble en agua
TEGOSTAB™ B8535	Evonik	Tensoactivo de silicona: estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) y copolímero al azar de poli(óxido de etileno)-co-óxido de propileno (PEO-PPO) con una viscosidad de 1,2 Pas (1200 cPs), punto de enturbiamiento de 59°C.
TERATE™ 2031	Invista	Poliéster polioli aromático extendido con tereftalato con funcionalidad de 2,3 con un peso equivalente de 183

Material	Suministrador	Descripción genérica
TERATE™ 3510	Invista	Poliéster polioli aromático extendido con tereftalato con funcionalidad de 2,0, peso equivalente de 237
TERATE™ 3512A	Invista	Poliéster polioli aromático extendido con tereftalato con 7,5% de TCPP con funcionalidad 2,0 con peso equivalente de 247
Fosfato de trietilo	Aldrich	TEP o fosfato orgánico
VORANOL™ 470X	The Dow Chemical Company	Poliol iniciado con amina - Oxirano, 2-metil-, polímero con oxirano, éter con 2,6, -bis[[bis(2-hidroxi-etil)amino]metil]-4-nonilfenol con un peso equivalente de 119.
VORASURF™ 504	The Dow Chemical Company	Tensoactivo orgánico tribloque de poli(óxido de etileno-co-butileno) con un peso equivalente de 3400 y una viscosidad nominal de 3,3 Pas (3300 cPs) a 25°C.
<p>TERATE es una marca registrada de Invista North America S.A.R.L. Corporation ANTIBLAZE y SAYTEX son marcas registradas de Albemarle Corporation PAPI, VORANOL y VORASURF son marcas registradas de The Dow Chemical Company DABCO y POLYCAT son marcas comerciales de Air Products and Chemicals, Inc. TEGOSTAB es una marca registrada de Evonik Goldschmidt GmbH NIAX es una marca registrada de General Electric Company</p>		

Preparación de polímero bromado

Se preparan tres polímeros bromados diferentes (PBrPBD1, PBrPBD2 y PBrPBD3) bromando un copolímero tribloque (caucho) de poli(estireno-butadieno-estireno) de acuerdo con el método expuesto en el Ejemplo 7 del documento WO2008/021417A2. Las características de los polímeros bromados resultantes se dan en la Tabla 2.

- 5 PBrPBD1 se prepara usando un caucho (Caucho 1) de Scientific Polymer Products, el caucho caracterizado por RMN de protón y cromatografía de exclusión molecular (como se ha descrito antes) para que tenga las siguientes propiedades: peso molecular promedio en peso (Mw) de 128000 gramos por mol, polidispersidad de 1,13, contenido de estireno de 31% en peso y un contenido de 1,2-vinilo de 8 por ciento en moles basado en los moles totales de butadieno presente.
- 10 PBrPBD2 se prepara usando un caucho (caucho 2) preparado de acuerdo con el proceso de la Patente Europea 1957544B1, Ejemplo SBC-12 (contenido de 1,2-vinilo de 83 por ciento en moles), salvo que los moles de iniciador de n-butillitio y estireno se redujeron para preparar un caucho final que tiene un Mw de 91000 gramos por mol, polidispersidad de 1,1, contenido de estireno total del 33% en peso y un contenido de 1,2-vinilo de 87 por ciento en moles medido por espectroscopía de RMN de protón. El porcentaje en peso total de bromo se determina por fluorescencia de rayos X como se ha descrito antes.
- 15 PBrPBD3 se prepara de la misma manera que PBrPBD2, salvo que se modifican los moles de iniciador de n-butillitio y estireno para preparar un caucho final que tiene un Mw de 140000 gramos por mol, polidispersidad de 1,1, contenido total de estireno de 33% en peso y contenido de 1,2-vinilo de 85 por ciento en moles medido por espectroscopía de RMN de protón. El porcentaje en peso total de bromo se determina por fluorescencia de rayos X como se ha descrito antes.
- 20

Tabla 2: Características del polímero bromado

Propiedad	PBrPBD1	PBrPBD2	PBrPBD3
Mw (g/mol) basado en el patrón de poliestireno	165000	93000	145000*
Porcentaje total en peso de bromo	67	66	66
Tamaño medio de partícula ponderado (micrómetros)	163	700-800	27

ES 2 802 773 T3

Propiedad	PBrPBD1	PBrPBD2	PBrPBD3
Temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento (°C)	222	266,9	247
* Estimado			

Preparación de espuma de poliuretano termoestable

Se prepara espuma de poliuretano termoestable mezclando manualmente los componentes de la siguiente manera. Las formulaciones específicas para los diversos ejemplos se dan en las Tablas 3, 5, 7 y 9.

5 Se prepara una composición que contiene polioliol (lado B) añadiendo a un frasco el polioliol, tensioactivo, agua (si existe) y agente de expansión y cualquier otro componente como se indica en las Tablas 3, 5, 7 y 9 para una espuma específica. Se coloca el frasco con los componentes en una mesa oscilante y se deja agitar hasta que sea visiblemente homogénea (5-10 minutos). Para las muestras de espuma que contienen agente de expansión HFC-245fa, el frasco de mezcla de polioliol con agente de expansión se colocó en un baño de agua abierto a 5°C durante la noche antes de su uso.

10 Se prepara una composición que contiene isocianato (lado A) en un recipiente de mezcla añadiendo al recipiente de mezcla el compuesto que contiene isocianato, tensioactivo, polímero bromado y cualquier otro componente designado en las Tablas 3, 5, 7 y 9 para una espuma específica. Se mezclan los componentes en el recipiente de mezcla con un impulsor sumergido en los componentes mientras aumenta gradualmente la velocidad de mezcla hasta 5000 revoluciones por minuto durante un período de aproximadamente 30 segundos. Para las muestras de espuma que contienen agente de expansión HFC-245fa, el frasco de la mezcla del lado A se colocó en un baño de agua abierto a 5°C durante la noche antes de su uso.

15 Se coloca el lado A y el recipiente de mezcla en una báscula y se añade mientras se mezcla la cantidad adecuada del lado B para una formulación seleccionada de las Tablas 3, 5, 7 y 9 y se mezcla durante 10 segundos.

20 Se inyecta el catalizador (lado C) como se especifica en las Tablas 3, 5, 7 y 9 usando una jeringa en el recipiente de mezcla mientras se continúa mezclando durante 5-7 segundos. Para las muestras de espuma que contenían agente de expansión HFC-245fa, el frasco de mezcla de catalizador se colocó en un baño de agua abierto a 5°C durante la noche antes de su uso.

25 Se vierte el contenido del recipiente de mezcla en un recipiente de espuma (por ejemplo, un vaso de papel). Se observa el cambio de color durante el tiempo de crema y se usa un depresor lingual para medir la firmeza. Se considera "firme" cuando el depresor lingual se inserta en una espuma y experimenta resistencia cuando se extrae. Se deja que la espuma resultante se asiente durante una semana. Se corta la espuma resultante con una sierra de cinta en muestras para una posterior caracterización.

30 La densidad de la espuma se determina de acuerdo con el método ASTM D1622-08. El comportamiento frente al fuego se caracteriza de acuerdo con ASTM D3104-04a (prueba "Butler Chimney") para la altura de la llama, el tiempo de extinción y la retención de masa.

Ejemplos comparativos (Ej. Comp.) A y B y Ejemplos (Ej.) 1-3

La Tabla 3 contiene las formulaciones para los Ejemplos Comp. A y B y los Ejemplos 1-3 (nota: todos los valores están en gramos). La Tabla 4 contiene la caracterización de las espumas de PU termoestables resultantes.

Tabla 3: Formulaciones para los Ejemplos Comparativos A y B y Ejemplos 1-3

	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Componente A - Composición de isocianato					
Isocianato (PAPI 27) (g)	367,9	383,80	381,20	385,50	380,00
VORASURF 504 (g)	0	11,78	8,21	13,07	8,30
Tipo de polímero bromado	ninguna	Saytex HP-7010P	PBrPBD2	PBrPBD2	PBrPBD2
Cantidad de polímero bromado (g)	0	38,3	26,70	42,50	27,00
TEP (g)	0	0,00	0,00	0,00	6,70

	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Componente A - Composición de isocianato					
Componente A total (g)	367,9	433,88	416,11	441,07	422,00
Componente B - Composición de polioli					
VORASURF 504 (g)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TERATE 3510 (g)	100	100,00	100,00	100,00	100,00
SH 80:20 (g)	28,08	31,58	31,58	31,58	31,58
Agua (g)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Componente B total (g)	134,08	137,58	137,58	137,58	137,58
Componente C - Catalizador					
PelCat 9887E (g)	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5

Tabla 4: Caracterización de los Ejemplos Comparativos A y B y Ejemplos 1-3

	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Br (%)	0,00	4,50	2,95	4,50	2,95
Cl (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
% de Trímero	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Densidad de espuma (kg/m ³)	32,3	32,2	31,5	33,8	32,6
Tiempo de extinción (segundos)	30,2	4,5	2,9	1,5	1,4
Altura de la llama (milímetros) (DESV Típica promedio = 24)	>450	>450	>450	360	258,3
Retención de masa (%) (DESV Típica promedio = 2,7)	37,58	66,78	72,76	78,17	85,65

Una comparación de la caracterización de los Ejemplos Comparativos A y B ilustra que el poliestireno bromado es ineficaz como retardador de llama en espuma de PU termoestable.

- 5 Una comparación de los Ejemplos 1 y 2 con los Ejemplos Comparativos A y B ilustra que el polímero bromado usado para formar espuma de PU termoestable de la presente invención es eficaz como retardador de llama como es evidente por los Ejemplos que tienen un menor tiempo de extinción, mayor retención de masa y en general menor altura de la llama que una espuma de PU termoestable sin retardador de llama (Ejemplo Comparativo A) y una espuma de PU termoestable con poliestireno bromado (Ejemplo Comparativo B).

Ejemplos (Ej.) 4-9

- 10 La Tabla 5 contiene las formulaciones para los Ejemplos 4-9 (nota: todos los valores están en gramos). La Tabla 6 contiene las caracterizaciones de las espumas de PU termoestables resultantes.

Tabla 5: Formulaciones para los Ejemplos 4-9

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Componente A - Composición que contiene isocianato						
Isocianato PAPI 27 (g)	380,00	380,00	405,00	406,30	244,10	377,10
VORASURF 504 (g)	8,33	8,43	33,61	6,20	3,17	8,36
Polímero bromado (PBrPBD2) (g)	27,10	27,40	109,30	20,16	10,30	27,18
TCPP (g)	0,00	0,00	0,00	22,40	12,50	20,30
TEP (g)	10,00	15,70	89,70	0,00	0,00	0,00
Componente A total (g)	425,43	431,53	637,61	455,06	270,07	432,94
Componente B - Composición que contiene polioli						
TERATE 3512A (g)	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00
VORASURF 504 (g)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
SAYTEX RB79 (g)	0,00	0,00	0,00	12,80	12,8	0,00
TERATE 3510 (g)	100,00	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00
SH 80:20 (g)	31,58	31,58	54,98	38,00	19,24	26,00
Agua (g)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Componente B total (g)	137,58	137,58	160,98	156,80	138,04	132,00
Componente C - Catalizador						
PELCAT 9887E (g)	11,5	11,5	9,00	13,00	8,70	11,50

Tabla 6: Caracterizaciones para los Ejemplos 4-9

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Br (% en peso)	2,95	2,95	8,40	2,94	2,93	2,95
Cl (% en peso)	0,00	0,00	0,00	1,56	1,56	1,57
P (% en peso)	0,30	0,46	1,89	0,45	0,46	0,46
% de Trímero	17,3	17,3	17,3	17,3	11,9	17,5
Densidad de la espuma (kg/m ³)	1,97 (31,5)	1,99 (31,8)	2,4 (38,4)	1,83 (29,3)	2,1 (33,6)	2,1 (33,6)
Tiempo de extinción (s)	1,4	0,2	0	2,2	2,3	2,3
Altura de la llama (milímetros) (DESV Típica promedio = 24)	260	208,3	202	328,3	345	345
Retención de masa (%) (DESV Típica promedio = 2,7)	85,39	87,54	86,86	78,04	70,9	70,9

Los Ejemplos 3-6 ilustran que la presencia de fósforo mejora las propiedades retardadoras de la llama para espumas de PU termoestables de la presente invención incluso sobre las espumas de PU termoestables únicamente con el

ES 2 802 773 T3

polímero bromado (Ejemplos 1 y 2) como se pone de manifiesto por una altura de la llama menor y una mayor retención de masa cuando está presente fósforo.

- 5 Los Ejemplos 7-9 ilustran que puede estar presente cloro en las espumas de PU termoestables de la presente invención, pero que el cloro no mejora necesariamente las propiedades retardadoras de llama con respecto al polímero bromado solo (en comparación con el Ejemplo 1) y parece inhibir las propiedades retardadoras de llama respecto a una combinación simple de polímero bromado y fósforo (compárese con el Ejemplo 4 y 5).

Los Ejemplos 7 y 8 ilustran que los retardadores de llama bromados además del polímero bromado pueden estar presentes en las espumas de PU termoestables de la presente invención y aún alcanzar propiedades retardadoras de llama deseables.

- 10 Ejemplos (Ej.) 10-15

La Tabla 7 contiene las formulaciones para los Ejemplos 10-15 (nota: todos los valores están en gramos). La Tabla 8 contiene las caracterizaciones de las espumas de PU termoestables resultantes.

Tabla 7: Formulaciones para los Ejemplos 10-15

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Componente A - Composición de isocianato						
Isocianato PAPI 27 (g)	391	396	390	390	390	390
VORASURF 504 (g)	8,4	13,3	8,58	8,29	8,15	7,0
Tipo de polímero bromado	PBrPBD 1	PBrPBD 1	PBrPBD 1	PBrPBD 1	PBrPBD 1	PBrPBD 3
Cantidad de polímero bromado (g)	27,2	43,3	27,9	26,95	26,5	22,8
TEP (g)	0,00	0,00	6,8	6,8	6,7	0,00
Componente A total (g)	426,6	452,6	433,3	432	431,22	419,8
Componente B - Composición de polioli						
VORASURF 504 (g)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TERATE 3510 (g)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Agente de expansión (SH 80:20) (g)	31,58	31,58	50,00	13,0	0,00	31,58
Agua (g)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Componente B total (g)	137,58	137,58	156	119	106	137,58
Componente C - Catalizador						
Catalizador - (g) y tipo	11,5 PelCat 9887E	11,5 PelCat 9887E	11,5 PelCat 9887E	11,5 PelCat 9887E	8,0 PelCat 9887E	11,5 PelCat 9887E

Tabla 8: Caracterizaciones para los Ejemplos 10-15

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Br (%)	2,95	4,50	2,95	2,95	2,95	2,5
Cl (%)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P (%)	0,0	0,00	0,46	0,46	0,46	0

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
% de Trímero	17,5	17,5	17,3	17,3	17,3	17,5
Densidad de la espuma (kg/m ³)	32,2	33,5	25,5	49,5	87	30,6
Tiempo de extinción (s)	0	0,7	0	0	0	0,7
Altura de la llama (milímetros) (DESV Típica promedio = 24)	>450	>370	375	120	76,7	>450
Retención de masa (%) (DESV Típica promedio = 2,7)	79,79	82,77	78,78	95,41	98,24	79,5

Los Ejemplos 10-14 ilustran que una espuma de PU termoestable que contiene un polímero bromado que tiene una estabilidad térmica más baja (temperatura de pérdida de peso inferior al cinco por ciento) que la de otros Ejemplos todavía da como resultado un rendimiento similar de retardador de llama (en comparación con el Ejemplo 2).

5 Los Ejemplos 12-14 ilustran que las propiedades retardadoras de llama para las espumas de PU termoestables de la presente invención son evidentes en un intervalo de densidad de espuma de 24 a 87 kg/m³.

Los Ejemplos 10-15, en combinación con los Ejemplos 1-9, ilustran que el tamaño de partícula de caucho bromado puede variar de 27 micrómetros a 700-800 micrómetros y todavía producir un rendimiento frente al fuego deseable.

Ejemplos (Ejs.) 16-18

10 La Tabla 9 contiene las formulaciones para los Ejemplos 18-20 (nota: todos los valores están en gramos). La Tabla 10 contiene caracterizaciones para las espumas de PU termoestables resultantes.

Los Ejemplos 16-18 ilustran que las propiedades retardadoras de llama de la espuma de PU termoestable de la presente invención son deseables con un nivel de trímero de tan solo 3,4% en peso.

15 Los Ejemplos 16-18 también ilustran el efecto del fósforo sobre las propiedades retardadoras de llama deseables. A medida que el porcentaje en peso de fósforo disminuye de 0,8% en peso (Ejemplo 16) a 0,2% en peso (Ejemplo 18), la altura de la llama aumenta y la retención de masa disminuye.

Los Ejemplos 16-18 también ilustran propiedades deseables de retardador de llama con espumas de PU termoestables de la presente invención que contienen una especie Novalac reactiva (IP585).

Tabla 9: Formulaciones para los Ejemplos 16-18

	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
Componente A - Composición de isocianato			
Isocianato - PAPI 27 (g)	108,4	110,3	112,2
Polímero bromado (PBrPDB1) (g)	5,2	5,3	5,4
Total (g)	113,6	115,6	117,6
Componente B - Composición de polioliol			
TERATE 2031 (g)	43,1	43,1	48,07
DABCO DC193 (g)	0,71	0,71	0,71
PHT4-DIOL (g)	6,13	6,13	0,00
IP585 (g)	12,92	12,92	12,92
TEP	9,43	5,90	2,36
Dietilenglicol (g)	5,35	5,35	5,35
Alfa-metilestireno (g)	0,09	0,09	0,09

ES 2 802 773 T3

	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
Agua (g)	1,45	1,45	1,45
HFC-245fa (g)	11,25	11,25	11,25
Componente B total (g)	90,43	86,9	82,2
Componente C - Catalizador			
PELCAT 9887E (g)	10,1	10,3	10,5

Tabla 10: Caracterización para los Ejemplos 16-18

	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
Br (%)	1,5	1,5	1,5
Cl (%)	0	0	0
P (%)	0,8	0,5	0,2
% de Trímero	3,4	3,4	3,4
Densidad de la espuma (kg/m ³)	30,4	29,8	29,6
Tiempo de extinción (s)	0,0	0,1	0,1
Altura de la llama (milímetros) (DESV Típica promedio = 24)	328	>400	>400
Retención de masa (%) (DESV Típica promedio = 2,7)	72,8	60,8	45,1

REIVINDICACIONES

1. Una espuma de poliuretano termoestable que comprende un polímero bromado, donde el polímero bromado ha copolimerizado en el mismo un resto butadieno y un resto de monómero aromático de vinilo, teniendo el copolímero, antes de la bromación, un contenido en monómero aromático de vinilo de 5 a 90 por ciento en peso basado en el peso del copolímero, un contenido en isómero de 1,2-butadieno mayor de cero por ciento en peso basado en el peso del resto butadieno, y un peso molecular promedio en peso de al menos 1000, teniendo el copolímero bromado un contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados menor o igual a 50 por ciento basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del polímero antes de la bromación, determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y una temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento, determinada por análisis termogravimétrico dinámico de al menos 170 grados Celsius, y comprendiendo además un agente interfacial activo; (a) que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo en el intervalo de 5 a 15, determinado por el método de Rosen o una temperatura en el punto de enturbiamiento de hasta 60 grados Celsius en una solución acuosa al 4 por ciento en peso, determinada por DIN EN 1890; (b) que tiene una viscosidad de al menos 0,5 Pas (500 centiPoise) a 25 grados Celsius determinada usando un viscosímetro Brookfield y una varilla 63 a 50 revoluciones por minuto; y (c) que está presente a una concentración de al menos diez por ciento en peso con respecto al peso total combinado de polímero bromado y agente interfacial.
2. La espuma de poliuretano termoestable de la reivindicación 1, caracterizada además por que el polímero bromado comprende al menos 10 por ciento en peso de bromo con respecto al peso total del polímero bromado.
3. La espuma de poliuretano termoestable de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada además por que el polímero bromado está en forma de partículas sólidas, teniendo las partículas sólidas un tamaño medio de partículas en peso mayor de un micrómetro y menor de 800 micrómetros, determinado por el método de análisis de tamices descrito en el presente documento.
4. La espuma de poliuretano termoestable de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además un componente que contiene fósforo y caracterizada además por que la concentración de bromo es al menos 0,5 por ciento en peso basado en el peso total de la espuma y por que la concentración de fósforo es al menos 0,15 por ciento en peso basado en el peso total de la espuma.
5. La espuma de poliuretano termoestable de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además un componente que contiene cloro.
6. La espuma de poliuretano termoestable de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizada además por que está exenta de materiales bromados distintos del polímero bromado.
7. La espuma de poliuretano termoestable de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizada además por que tiene una densidad de 24 kilogramos por metro cúbico o más y 100 kilogramos por metro cúbico o menos y que tiene un porcentaje de trómeros de 3 por ciento o más y 20 por ciento o menos.
8. Una composición de isocianato usada para preparar la espuma de poliuretano termoestable de la reivindicación 1, comprendiendo la composición de isocianato un compuesto que contiene isocianato, un agente interfacial y un polímero bromado donde:
- (a) el compuesto que contiene isocianato contiene al menos dos funcionalidades isocianato por molécula;
- (b) el agente interfacial: (i) tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo en un intervalo de 5 a 15, determinado por el método de Rosen o una temperatura en el punto de enturbiamiento de hasta 60 grados Celsius en una solución acuosa al 4 por ciento en peso, determinada por DIN EN 1890; (ii) tiene una viscosidad de al menos 0,5 Pas (500 centiPoise) a 25 grados Celsius determinada usando un viscosímetro Brookfield y una varilla 63 a 50 revoluciones por minuto; y (iii) está presente a una concentración de al menos diez por ciento en peso y 50 por ciento en peso o menos con respecto al peso total combinado de polímero bromado y agente interfacial; y
- (c) el polímero bromado está dispersado como partículas sólidas en el compuesto que contiene isocianato y el polímero bromado ha copolimerizado en el mismo un resto butadieno y un resto de monómero aromático de vinilo, teniendo el copolímero, antes de la bromación, un contenido en monómero aromático de vinilo de 5 a 90 por ciento en peso basado en el peso de copolímero, un contenido de isómero de 1,2-butadieno mayor de cero por ciento en peso basado en el peso de resto de butadieno, y un peso molecular promedio en peso de al menos 1000, teniendo el copolímero bromado un contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados menor o igual a 50 por ciento basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación, determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y una temperatura de pérdida de peso al cinco por ciento, determinada por análisis termogravimétrico dinámico de al menos 170 grados Celsius.
9. La composición de la reivindicación 8, donde el polímero bromado que está en forma de partículas sólidas tiene un tamaño medio de partícula en peso mayor de un micrómetro y menor de 800 micrómetros, determinado por el método de análisis de tamices descrito en el presente documento.

10. Un método para preparar la espuma polimérica de la reivindicación 1:

(a) proporcionando la composición que contiene isocianato de la reivindicación 8;

(b) proporcionando una composición que contiene polioliol que contiene un polioliol y un agente de expansión; y

5 (c) mezclando la composición que contiene isocianato con la composición que contiene polioliol y dejando reaccionar y formar la espuma de la reivindicación 1;

donde al menos uno de los compuestos que contienen isocianato y polioliol tienen un promedio de más de dos sitios reactivos con isocianato por molécula y donde el método comprende además incluir un catalizador de reacción en la composición que contiene polioliol o mezclar un catalizador de reacción junto con la composición que contiene isocianato y la composición que contiene polioliol durante la etapa (c).

10 11. El método de la reivindicación 10, caracterizado además por que está presente agua en la composición que contiene polioliol a una concentración en un intervalo de más de cero a 3 por ciento en peso basado en el peso total de polioliol.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado además por que la composición que contiene polioliol está libre de retardador de llama bromado.

15 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10-12, caracterizado además por que la composición que contiene isocianato comprende además un compuesto que contiene fósforo.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10-13, caracterizado además por que la composición que contiene isocianato y la composición que contiene polioliol están ambas exentas de materiales bromados distintos del polímero bromado.