

56

Int. Cl. <sup>2</sup> COFG 79/02. COFG <del>79/02</del>
--

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE FOSFONATOS IGNIFUGANTES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas mezclas de fosfonato que se obtienen por reacción de pentaeritrita con metanfosfonato de dimetilo y a su empleo como agentes ignifugantes para las espumas de poliuretano.

5. La ignifugación de los materiales sintéticos es particularmente importante para los que se utilizen como materiales de construcción. Muy peligrosos son entre ellos los materiales de espuma, porque a causa de su mayor superficie arden con suma facilidad. Para disminuir los riesgos de incendio, se suele proveer de agentes ignifugantes tales materiales sintéticos para la construcción.
10. Mientras que para la mayoría de los materiales sintéticos

sólo es posible una añadidura física del agente ignifugante, con los poliuretanos y las materias de espuma hechas de ellos se tiene la posibilidad de una reacción química del agente ignifugante siempre que éste tenga grupos que reaccionen con los isocianatos, como, por ejemplo, grupos hidroxílicos o amínicos. La inclusión química de un agente ignifugante tiene sobre la añadidura o mezcla física la ventaja de que resulta imposible la pérdida gradual de acción por migración, extracción o sublimación.

En consecuencia, se han propuesto ya como agentes ignifugantes para los poliuretanos, en la patente norteamericana 3.263.002, compuestos de fósforo provistos de grupos hidroxílicos, tales como los que se originan por reacción de polioles con fosfitos de trialquilo o triarilo. Estos polirol-fosfitos son, a causa de su sensibilidad a la hidrólisis, poco aptos como agentes ignifugantes; pero por reacción de Arbuzow con compuestos de halógeno orgánicos se los puede convertir en fosfonatos, los cuales son relativamente estables frente a la hidrólisis. Tales fosfonatos de polioles que se originan por reacción de Arbuzow de los polirol-fosfitos respectivos están descritos, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 3.263.003, 3.265.681, 3.330.888 y 3.511.857. En estas patentes se indica asimismo que es posible hacer reaccionar como polirol, entre otras materias, también la pentaeritrita, en diversas proporciones molares con fosfitos de trialquilo o de triarilo y convertir el éster fosfítico resultante; por reacción conse-

5. cutiva con un compuesto de halógeno orgánico, en un fosfonato provisto de grupos hidroxílicos o una mezcla de tales fosfonatos. Estos productos son utilizables como agentes ignifugantes para los poliuretanos, aunque tienen la desventaja de costes de fabricación elevados, consecuencia sobre todo de los costes relativamente altos del fosfito de trialquilo y del compuesto de halógeno.

10. Ahora se ha descubierto que es posible preparar nuevas mezclas de fosfonatos que son aptas como agentes ignifugantes para los poliuretanos haciendo reaccionar pentaeritrita con 2 a 4 moles de metanfosfonato de dimetilo a temperaturas de 50 a 200° C y eventualmente tratando luego la mezcla reaccional con óxidos de alquileo. Estas nuevas mezclas de fosfonatos tienen sobre los fosfonatos de poliol conocidos la ventaja de una fabricación más económica, pues el metanfosfonato de dimetilo empleado como material de partida se obtiene como producto secundario en la síntesis de otros productos industriales. Además, esta substancia presenta respecto a los fosfitos de trialquilo la ventaja de ser inocua fisiológicamente, inodora y almacenable. Por otra parte, las nuevas mezclas de fosfonatos son preparables en una etapa, frente al proceso de fabricación en dos etapas de los ignifugantes de fosfonato conocidos. Otro aspecto favorable de las nuevas mezclas de fosfonato estriba en su capacidad de utilización. Aunque los fosfonatos semejantes hechos de polioles son aptos para la fabricación de espumas duras de poliuretano, resultan sólo limitada-

15.

20.

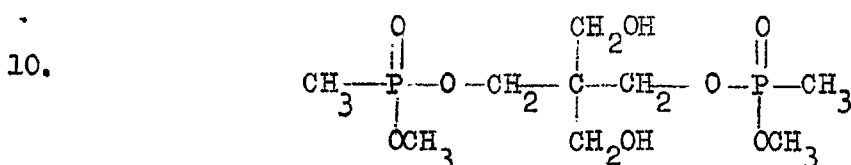
25.

mente apropiados para la ignifugación de espumas blandas de poliuretano, porque empeoran perceptiblemente el comportamiento de éstas en la deformación por presión. Esto ocurre menos con las nuevas mezclas de fosfonato, aunque se las emplee en estado bruto sin otras operaciones de purificación o separación, tal como se presentan en la reacción mencionada. Sobre los ignifugantes provistos de halógeno los fosfonatos de este invento tienen la ventaja de que en el caso de un incendio no pueden formar vapores halohídricos, peligrosos tanto por su acción fisiológica como por su acción corrosiva.

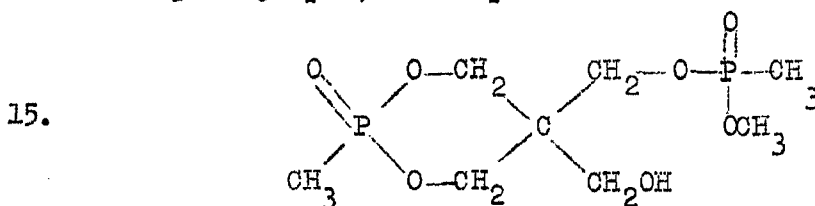
Este invento atañe pues a nuevas mezclas de fosfonatos, obtenibles por reacción de pentaeritrita con 2 a 4 moles de metanfosfonato de dimetilo a 50-200° C y eventualmente tratamiento ulterior con un óxido de alquileo. La reacción puede acelerarse por medio de catalizadores. Como tales entran en cuenta los catalizadores conocidos para la transesterificación, preferentemente metales alcalinos o alcalinotérreos, óxidos alcalinos o alcalinotérreos o alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos. Ejemplos de ellos son Na, K, Ca, MgO, CaO, NaOCH<sub>3</sub>, NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Del tipo eventual de catalizador depende también la temperatura necesaria para la transesterificación. El curso de ésta puede seguirse por la cantidad de metanol desdoblado, por lo cual la reacción se realiza de conveniencia separando continuamente por destilación el metanol desdoblado. Efectuando la reacción en vacío moderado (por ejemplo, a 100 Torr) facilita la

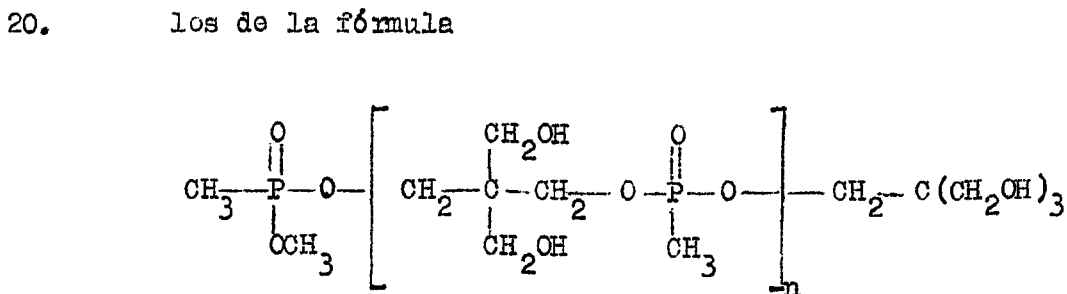
destilación del metanol y acelera la reacción. Dado que en ésta la pentaeritrita es funcionalmente tetravalente y el fosfonato empleado es funcionalmente divalente, puede formarse gran número de productos de reacción, cuya composición es influible por las condiciones en que se reaccione. Así, con una relación molar 1:2 de pentaeritrita a fosfonato se forma relativamente mucho difosfonato acídico de la fórmula



Al mismo tiempo se forman también difosfonatos cíclicos, por ejemplo, el compuesto



Por otra parte, tal mezcla reaccional contiene también monofosfonatos y trifosfonatos de pentaeritrita, lo mismo que polifosfonatos oligómeros, como los de la fórmula



Con una relación molar de 1:3 o 1:4 de los componentes de partida se forman en consecuencias más trifosfonatos y tetrafosfonatos. La mayoría de estos fosfonatos tienen grupos hidroxílicos, los cuales son importantes para la incorporación a los poliuretanos. Su contenido en la mezcla de fosfonatos puede averiguarse determinando por métodos conocidos el índice de hidroxilo. Las mezclas de este invento pueden contener también pequeñas cantidades de sustancias que no sean fosfonatos; por ejemplo, pentaeritrita inalterada o sustancias con grupos de ácido fosfónico libres. Estas últimas se originen sobre todo cuando se realiza la reacción a temperaturas relativamente altas; por ejemplo, por encima de 150° C.

El contenido de tales grupos ácidos en la mezcla reaccional puede averiguarse determinando el índice de acidez (índice de neutralización). Dado que estos grupos ácidos pueden estorbar en el empleo de las mezclas de fosfonatos para la ignifugación de espumas de poliuretano, resulta en estos casos conveniente eliminarlos. Esto puede realizarse tratando ulteriormente la mezcla reaccional con un óxido de alquileno a temperaturas de 40 a 100° C, y preferentemente con óxido de propileno a 70-80° C. En este tratamiento ulterior se produce una esterificación de los grupos ácidos, que puede regularse siguiendo el índice de acidez.

Las mezclas de fosfonatos obtenibles según este invento son productos inodoros y casi incoloros, líquidos hasta viscosos. Cuanto más metanfosfonato de

5. dimetilo por mol de pentaeritrito se incluye para la reacción, tanto más baja es la viscosidad de los productos y tanto más alto su contenido de fósforo. Por lo tanto es posible variar considerablemente las propiedades de las mezclas de fosfonatos variando las condiciones de reacción.

10. La inclusión de las mezclas de fosfonatos provistos de grupos hidroxílicos en los poliuretanos puede efectuarse añadiéndolas a los componentes de partida antes de la formación de los poliuretanos o durante esta formación. En el caso más sencillo, se combinan las mezclas de fosfonatos con el componente provisto de grupos hidroxílicos (poliéster o poliéter) antes de su reacción con el componente de poliisocianato.

15. Pero también es posible hacer reaccionar una mezcla de fosfonatos con un poliisocianato para formar un aducto fosforoso, el cual puede tener predominantemente grupos terminales de hidroxilo o de isocianato según la relación molar que se haya elegido, y a continuación hacerla reaccionar con más poliisocianato o

20. componente polihidroxílico, o con ambos componentes, para obtener la espuma lista. Los métodos de este tipo, en varios pasos, son de conocimiento general en la fabricación de espumas de poliuretano y su realización no

25. se obstaculiza por la adición de mezclas de fosfonatos. Igualmente pueden emplearse todas las materias suplementarias usuales en la fabricación de espumas poliuretánicas, como catalizadores, aceleradores, dispersantes, propulsores, siliconas, antiestáticos, etc.

La cantidad de mezcla de fosfonatos necesaria para lograr ignifugación suficiente depende del contenido de fósforo de ella, de la estructura química de los componentes poliuretánicos y de la estructura física de la materia de espuma. En general, bastan adiciones de 2 a 8 % en peso de mezcla de fosfonatos respecto a la materia de espuma o de un 3 a 10 % en peso respecto al componente hidroxílico.

10. Para juzgar el comportamiento de las materias de espuma en la combustión es apta la prueba horizontal según la norma D 1692 de la ASTM. Para ella se colocan horizontalmente sobre un tamiz muestras de 15 cm x 5 cm x 1,25 cm y se encienden por el borde externo mediante una llama de mechero. Se mide la longitud del trecho quemado hasta la extinción del fuego, así como la rapidez de combustión.

20. Dado que con frecuencia se exige de las materias de espuma una duración prolongada de uso, tiene gran importancia, aparte del propio efecto ignífugo, la estabilidad de éste durante almacenamiento prolongado. Muchos ignifugantes potenciales pierden su acción con el almacenamiento prolongado de la materia de espuma o por influencia de la humedad y en el caso de un incendio puede surgir un sorprendente fallo de la protección ignífuga pese a que la materia de espuma no era combustible inmediatamente después de su fabricación. La simulación de un almacenamiento prolongado se efectúa en la prueba guardando la materia a temperatura elevada en atmósfera seca o húmeda. El ensayo de resistencia

25.

más duro es el almacenamiento en vapor de agua recalentado. Los ignifugantes de este invento manifiestan en estas condiciones de ensayo muy buena resistencia para el almacenamiento y frente a la hidrólisis.

5. En la ignifugación de las materias de espuma es importante además que con la adición del ignifugante no se influya gran cosa en la rapidez de formación de la espuma y del endurecimiento, para que los tratamientos modeladores (espumación) puedan desarrollarse en las mismas máquinas que se utilizan para las materias de espuma no ignifugadas. Por último, es importante que con la adición del ignifugante se alteren lo menos que sea posible las propiedades tecnológicas de las materias de espuma. Esto concierne sobre todo a la dureza o la elasticidad y a la porosidad de las materias de espuma, y estas propiedades deben conservarse aún en almacenamiento prolongado o bajo la influencia de la humedad. Los ignifugantes de este invento son también completamente satisfactorios en este aspecto, mientras que empleando, por ejemplo, un ignifugante a base de 1,3-bis-[di-(beta-cloroetil)-fosfato]-2,2-di-(clorometil)-propano retroceden considerablemente tanto la resistencia a la llama como la elasticidad de las materias de espuma poliuretánicas con el almacenamiento prolongado o el almacenamiento en húmedo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los ejemplos que siguen describen la preparación de las mezclas de fosfonatos de este invento y su empleo como agentes ignifugantes para las materias de espuma poliuretánicas. En estos ejemplos se entienden

por "partes" partes en peso y por "%", porcentajes en peso, mientras que las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

5. En 2 moles de metanfospfonatos de dimetilo y 1 mol de pentaeritrita se instila, con agitación y en vacío débil, 0,1 mol de metilato sódico en forma de solución metanólica al 30 %. Con el calentamiento lento hasta 130° y en vacío de 100 Torr se destilan alrededor
10. de 3 moles de metanol. El producto viscoso e inodoro que resulta tiene acidez inferior a 0,1 mVal/g y un índice de OH de 350.

Ejemplo 2

15. En 4 moles de metanfospfonato de dimetilo y 1 mol de pentaeritrita se instilan, con agitación y en vacío débil, 0,2 moles de metilato sódico en forma de solución metanólica al 30 %. Con el calentamiento lento hasta 130° y en vacío de 100 Torr se destilan alrededor de 3 moles de metanol.
20. El producto resultante es líquido e inodoro. La acidez es inferior a 0,1 mVal/g y el índice de OH es de 140 aproximadamente.

Ejemplo 3.

25. Se calientan a 150° en vacío de 400 mm 2 moles de metansulfonato de dimetilo, 1 mol de pentaeritrita y 0,1 mol de óxido de calcio. Con ello se destila metanol. En cuanto se han destilado alrededor de 2 moles de metanol (64 g; 80 cc), se interrumpe la reacción. La acidez del producto es de 2,0 mVal/g

- aproximadamente. A 70° y con presión normal, se instila con agitación y en el curso de 6 horas 1 mol de óxido de propileno (58 g = 68 cc) hasta que el producto ya no absorbe más óxido de propileno. (Reconocible en que el reflujó de éste ya no decrece). El producto viscoso así obtenido tiene ahora una acidez de 0,03 mVal/g y un índice de hidroxilo de 350.
- 5.

Ejemplo 4

- Se actúa como en el Ejemplo 3, pero en lugar de proceder al tratamiento ulterior con óxido de propileno se introduce a 40-50° 1 mol de óxido de etileno en forma gaseosa. La mezcla de fosfonatos así obtenida manifiesta viscosidad algo menor, pero en las demás propiedades es igual al producto del Ejemplo 3. Su índice de hidroxilo es de 300.
- 10.
- 15.

Ejemplo 5

- En 4 moles de metanfosfonato de dimetilo y 1 mol de pentaeritrita se instilan con agitación y en vacío débil (100 Torr) 0,2 moles de metilato de calcio en forma de solución metanólica. Con el calentamiento hasta 130° destilan 3,7 moles de metanol.
- 20.

Se filtra el producto resultante, lo que da 283 g de filtrado líquido e inodoros. Sus características son: índice de OH, 60; acidez, 0,01 mVal/g.

- 25.

Ejemplo 6

Preparación de espumas blandas de poliuretano  
con adición de las mezclas de fosfonatos

	<u>Formulación básica</u>	<u>Partes en peso</u>
	Desmophen <sup>(R)</sup> 7100 (poliéterpoliol con índice de hidroxilo 49, de Farbenfabriken Bayer AG, de Leverkusen)	100,0
5.	Solución de trietilendiamina en 2 partes de dipropilenglicol	0,35
	Silcon DC 190 (polisiloxano tensioactivo de la Dow Corning Corp., de Midland)	1,0
	Agua	3,5
10.	Mezcla de fosfonatos de los Ejemplos 1 a 5	6,0
	Desmodur <sup>(R)</sup> T 80 (mezcla de 80 % de 2,4-toluidiisocianato y 20 % de 2,6-toluidiisocianato, de las Farbenfabriken Bayer AG, de Leverkusen)	43,0 a 47,0
15.	Octoato de estaño	0,06 a 0,16.

Los ingredientes anteriores se mezclan a la temperatura del ambiente en un agitador rápido (2000 revoluciones por minuto), introduciendo en último lugar el isocianato. El tiempo de adición del isocianato hasta la formación de una mezcla de consistencia cremosa se indica como "tiempo de cremación". El tiempo hasta que la espuma alcanza la altura máxima se indica como "tiempo de ascensión". El tiempo hasta que la espuma ya no es pegajosa se designa como "tiempo sin pegajosidad". Una vez se ha llegado al estado de no pegajosidad, se completa el endurecimiento de la espuma por calentamiento a 140° durante una hora.

Después de 24 horas de almacenamiento, se recortan de la espuma las muestras de ensayo. Los resul-

tados de las pruebas se exponen en la tabla que sigue. Como comparación se tomó la misma materia de espuma sin agente ignífugo.

Resultados de las pruebas

5.	a) <u>Ignífugo empleado:</u>						
	Ensayo nº	1	2	3	4	5	sin
	Acidez en mV/al/g	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	-
	Índice de hidroxilo	348	140	350	349	60	-
	Viscosidad en cst	20000	300	3000	2100	1260	-
10.	Contenido de fósforo %	19,3	22,5	15,5	15,5	22,5	-
	b) <u>Preparación de la espuma</u>						
	Desmodur <sup>(R)</sup> T 80	47,0	45,0	47,0	47,0	44,3	43,7
	Octoato de estaño, g por 100 g de polioliol	0,04	0,16	0,08	0,08	0,12	0,16
15.	Tiempo de cremación en segundos	10	10	20	15	10	10
	Tiempo de ascensión, en segundos	125	130	115	125	115	90
	Tiempo sin pegajosidad, en minutos	3	3	3	3	3	3
	c) <u>Propiedades físicas de la materia de espuma</u>						
20.	<u>Prueba de la deformación por presión<sup>2)</sup>, en %</u>						
	70 horas de almacenamiento a 22° C	3	14	4	1	0	0
	22 horas de almacenamiento a 70° C	3	10	11	5	8	4
25.	<u>Dureza de recalceación<sup>4)</sup>, en kg</u>	1,08	1,3	2,5	2,0	2,9	2,7
	<u>Permeabilidad al aire<sup>3)</sup>, en ml/minuto</u>	2,7	6,2	18,8	19,0	19,0	18,5

		1	2	3	4	5	sin
d) <u>Comportamiento en la combustión</u>							
Prueba horizontal D 1692 de la ASTM <sup>1)</sup>							
5.	<u>Trecho quemado</u> , en mm	50	65	55	65	110	arde
	Almacenamiento a 140°C en seco						"
	1 día	75	65	75	100	105	"
	2 días	70	70	50	105	60	"
	4 días	75	60	45	120	95	"
10.	7 días	55	60	70	75	45	"
	Almacenamiento a 90°C en húmedo						"
	1 días	55	70	65	55	arde	"
	2 días	60	60	70	65	110	"
	4 días	45	60	65	60	115	"
	7 días	70	55	55	60	70	"
15.	Vapor saturado a 120°C						"
	5 horas	95	70	arde	105	arde	"
	<u>Rapidez de combustión</u> , en mm/minuto						
		10	10	9	8	9	27
	Almacenamiento a 140°C						
	1 día	8	10	11	9	9	12
	2 días	10	10	9	8	9	19
20.	4 días	9	12	9	12	9	11
	7 días	9	9	9	9	9	15
	Almacenamiento a 90°C en húmedo						
	1 día	10	11	9	9	10	-
	2 días	10	11	9	10	10	-
	4 días	10	10	7	5	10	-
25.	7 días	10	9	6	9	10	-
	Vapor saturado a 120°C/5 horas						
		9	10	4	6	9	-

Notas:

5. 1) Los valores indicados para la longitud quemada y la rapidez de combustión son valores medios a base de 3 muestras de medición. El resultado se señala con "arde" (br) cuando dos de las tres muestras han ardidido por completo (150 mm).
10. 2) Las muestras se guardan durante 3 días en condiciones normales antes de la prueba. A continuación se las comprime hasta el 50 % y se las guarda así durante 22 horas a 70° C o respectivamente durante 70 horas a 22° C. El valor indicado es el resto de deformación relativo 30 minutos después de la distensión. (Valor medio de 3 muestras).
15. 3) La permeabilidad al aire se averigua en muestras de 8 cm de espesor con una diferencia de presión de 10 mm. El valor indicado está expresado en cc de aire por minuto y por 28 cm<sup>2</sup> de extensión.
20. 4) Fuerza de deformación en kg, medida con 50 % de compresión en muestras no envejecidas. (DIN 53 577).

REIVINDICACIONES

=====

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 2348/74 del 20 de Febrero de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de una composición de fosfonatos ignifugante, especialmente apta como agente ignifugante para las materias de espuma de poliuretano, caracterizado por hacerse reaccionar pentaeritrita con 2 a 4 moles de metanfosfonato de dimetilo a tem-

peratura de 50 a 200° C y eventualmente tratarse luego la mezcla reaccional a temperatura de 40 a 100° C con un óxido de alquileno.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de catalizadores de la transesterificación.

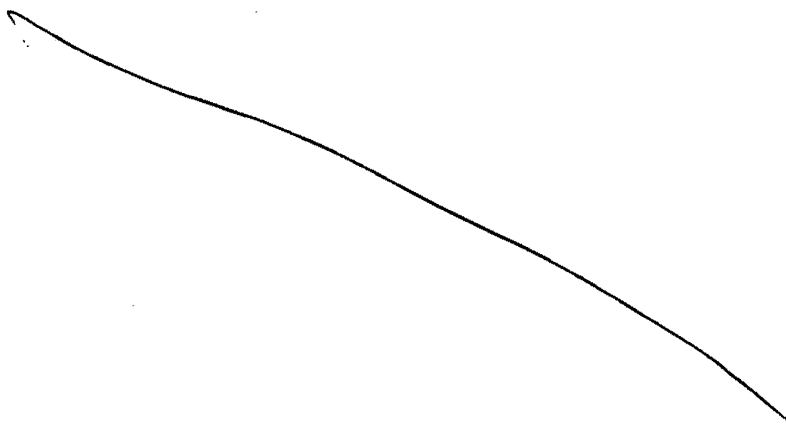
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse en calidad de catalizador metales, óxidos o alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse ulteriormente el producto de la reacción, a temperatura de 40 a 100° C, con una cantidad equivalente al contenido de grupos de ácido de la mezcla reaccional, o ligeramente excedente de éste, de un óxido de alquileno.

15. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse en calidad de óxido de alquileno el óxido de propileno y efectuarse el tratamiento ulterior a temperatura de 70 a 80° C.

20. 6. Procedimiento para la preparación de una composición de fosfonatos ignifugantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.



Madrid, a 19 Febrero de 1975

p. a.

p. p. JAIME ICEEN

Firmado: JOSE L. NORDA