

435716

memoria descriptiva

6086

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	THE UPJOHN COMPANY. - sociedad de EE.UU. -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	Kalamazoo, Mich. (EE.UU.) 301 Henrietta Street.
<input type="checkbox"/> OBJETO	"Procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano retardantes de llama".
INVENTORES	Carlos Joaquin ANDRGA y Samuel CHESS, ambos de EE.UU.
PRIORIDAD	Solicitud patente EE.UU. Serie No. 452.752 del 20 de marzo de 1974.

1 El presente invento se refiere a poliuretanos ce-
lulares y concierne más particularmente a espumas de poliure-
tano flexibles retardantes de llama y al procedimiento para su
preparación.

5 El uso de óxido de antimonio, solo o en combina-
ción con otros aditivos, para conseguir retardo de fuego a es-
pumas de poliuretanos flexibles es bien conocido. Ilustrativa-
mente, la memoria de patente británica 1.079.984 muestra el
10 uso de una combinación de óxido de antimonio y hexahalobencenos
en la preparación de espumas flexibles retardantes de fuego.
La patente de EE.UU. 3.075.927 muestra una combinación de óxi-
do de antimonio y un haluro de vinilo como retardantes de fue-
go en espumas preparadas de poliésteres aromáticos. Las paten-
tes de EE.UU. núms. 3.075.928 y 3.222.205 muestran la misma
15 combinación en espumas preparadas de poliésteres alifáticos y
de poliaminas, respectivamente.

La patente de EE.UU. nº 3.574.149 describe una
combinación de óxido de antimonio, óxido de cinc hecho por el
"procedimiento francés" y un polímero colorado en espumas fle-
20 xibles basadas en poliéster. El óxido de zinc se dice que ejer-
ce un efecto sinérgico en la combinación.

Más recientemente la patente de EE.UU. nº
3.738.954 describió el uso de una mezcla sinérgica de retardan-
tes de llamas, a saber una mezcla de óxido de antimonio, un
25 componente aromático polihalogenado o diol polibromado y un po-
límero de hidrocarburo altamente clorado, en la preparación
de espumas flexibles, que cumplen con los muy severos ensayos
requeridos para el uso de tales espumas, como almohadillado,
30 colchones y semejantes en instituciones públicas, institucio-

1 nes militares y semejantes.

Desafortunadamente, un número de dificultades no relacionadas con el rendimiento retardante de llama, se encontraron al preparar espuma flexible, en la forma de material continuo, usando las fórmulas descritas en la arriba citada patente de EE.UU. nº 3.738.953. Lo principal entre estas dificultades era el desarrollo de colores altamente indeseables en la espuma, aparentemente debidos a la interacción de productos de degradación del polímero de hidrocarburo altamente clorado con el óxido de antimonio. Otra dificultad reside en el hecho de que el modo mas conveniente para operar en la fabricación de material continuo comprende el mezclado de los varios retardantes de llama con el componente de polioliol antes de la reacción de este último con el poliisocianato. Desgraciadamente, se ha encontrado que los compuestos aromáticos polihalogenados no son estables en el almacenaje durante mas de unas pocas horas con los componentes de polioliol y tienden a desprender ácidos hidrohálicos, que interfieren con el deseado rendimiento del catalizador.

20 Se ha encontrado ahora que estas dificultades pueden ser obviadas sin pérdida alguna en retardamiento deseable de llama o de propiedades físicas deseables por eliminación del polímero hidrocarburo altamente clorado y por introducción de una cantidad controlada de trihidrato de alúmina.

25 El presente invento comprende la preparación de espumas de poliuretano flexibles retardantes de llama, que comprenden el producto de reacción en condiciones productoras de espuma de:

30 (a) Una mezcla de poliisocianato, que contiene de

1 5% a 95% de peso de diisocianato y tolueno y desde 95% a
5 5% de peso de polimetileno polifenil poliisocianato contien-
do desde alrededor de 40% hasta alrededor de 70% de metile-
nobilis (fenil isocianato), teniendo el resto de dichos polime-
tileno polifenil poliisocianatos, funcionalidad mas alta que
2,0;

(b) Un poliéter poliol teniendo un peso equiva-
lente desde alrededor de 500 hasta alrededor de 2.500 y una
funcionalidad desde alrededor de 2 hasta alrededor de 4;

10 (c) Desde alrededor de 2 hasta alrededor de 20%
de peso, basado en el peso de espuma final, de óxido de an-
timonio;

15 (d) Desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15%
de peso, basado en el peso de la espuma final, de un compues-
to aromático polihalogenado; y

(e) Desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15%
de peso, basado en el peso de la espuma final, de trihidrato
de alúmina.

20 El invento también comprende los procedimientos
para la preparación de las espumas arriba indicadas.

El trihidrato de alúmina ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) está en
una forma de óxido de aluminio hidratado que es bien conocido
y fácilmente disponible.

25 Las espumas de poliuretano flexibles, obtenidas
según el invento, se preparan usando técnicas bien conocidas
(véase por ejemplo, Saunders y otros, Polyurethanes: Chemis-
try and Technology, Parte II, páginas 1-191, Interscience Pu-
blishers, Nueva York, 1964). Sin embargo, críticamente resi-
30 de en la combinación particular de reactivos empleados de

1 acuerdo con el invento. El término de "espuma de poliuretano flexible" tal como se usa aquí, tiene el significado normalmente atribuido a este término; véase la patente de EE.UU. 3.738.953.

5 Los poliisocianatos, que se emplean para preparar las espumas de poliuretano retardantes del fuego según el invento, son mezclas particulares, cuyo uso es un factor para obtener el retardamiento deseado de llama en las espumas obtenidas según el invento. La mezcla de poliisocianato en
10 cuestión consiste en (1) desde 5% a 95% de peso de diisocianato de tolueno y (2) desde 95% a 5% de peso de polimetileno polifenil poliisocianatos, conteniendo desde alrededor de 40% hasta alrededor de 70% de peso de metilenobis (fenil isocianato). El diisocianato de tolueno empleado en las mezclas arriba
15 mencionadas puede estar presente como 2,4-isómero o el 2,6-isómero o sus mezclas, tales como las mezclas conteniendo 80% de peso del 2,4-isómero y 20% de 2,6-isómero y aquellos conteniendo 65% de peso del primero y 35% del último, estando ambos comunmente disponibles comercialmente.

20 Los polimetileno polifenil isocianatos arriba expuestos son bien conocidos en la técnica y pueden ser bien preparados de acuerdo con técnicas convencionales de fosgenación de las correspondientes mezclas de polifenil poliaminas con puente de metileno. Estas últimas son obtenidas por
25 condensación de anilina y formaldehído en presencia de ácido mineral acuoso, usualmente ácido clorhídrico por procedimientos conocidos en la técnica; véase por ejemplo, la patente canadiense 700.026; las patentes de EE.UU. núms. 2.950.263 y
30 3.012.008; y la memoria de patente alemana L.131.877. Como es

1 bien conocido en la técnica la proporción deseada de metileno-
nobilis (fenil isocianato) en el polimetileno polifenil isocianato se alcanza controlando la proporción de metileno dianilinas en la poliamina intermedia y la última proporción, a su vez, es controlada ajustando la proporción de anilina a formaldehído en la condensación inicial de estos componentes.

5 Una combinación particularmente preferida de poliisocianatos para el uso al preparar espumas flexibles, de acuerdo con el invento, es una mezcla conteniendo aproximadamente 65 a 75% de peso de tolueno diisocianato, siendo el resto de dicha mezcla polimetileno polifenil poliisocianato conteniendo aproximadamente 50% de peso de metileno-nobilis (fenil isocianato).

15 Los polioles, que son empleados para hacer las espumas flexibles del invento, son poliéster polioles, teniendo un peso equivalente desde alrededor de 500 hasta alrededor de 2.500 y una funcionalidad de alrededor de 2 hasta alrededor de 4. Mezclas de estos polioles deben ser usadas si se desea y es usualmente posible controlar la abertura de célula en algún grado por tales medios. Las proporciones no son críticas, pero se encuentra ventajoso usualmente cuando se usa una mezcla de dos polioles de peso equivalente diferente para emplear material de peso equivalente superior en un alcance de alrededor de 60 a 80% de peso de la mezcla de poliol, mientras que el material de peso equivalente inferior será de alrededor de 20 hasta alrededor de 40% de peso de dicha mezcla de poliol. Preferentemente, los polioles de poliéster empleados para preparar las espumas flexibles del invento, son trioles teniendo un peso equivalente desde alrededor de

20

25

30

1 900 hasta alrededor de 2.300.

Los tipos arriba señalados de polioles de poliéster son bien conocidos en la técnica como lo son los métodos para su preparación. Dichos polioles de poliéster incluyen polioxiálquileno glicoles, tales como los polioxi-etileno glicoles preparados por la adición de óxido de etileno a agua, etileno glicol o dietileno glicol; polioxi-propileno glicoles preparados por la adición de óxido de 1,2-propileno a agua, propileno glicol o dipropileno glicol; oxietileno oxipropileno glicoles mixtos preparados de una manera similar utilizando una mezcla de óxido de etileno u óxido de propileno o una adición secuencial del óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno; poliéster glicoles preparados haciendo reaccionar óxido de etileno, óxido de propileno, o sus mezclas con dihidroxi-bencenos mono y poli nucleares, a saber: catechol, resorcinol, hidroquinona, orcínol, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, bis(p-hidroxifenil)metano y semejantes; y poliésteres preparados haciendo reaccionar óxido de etileno, óxido de propileno, o sus mezclas, con polioles alifáticos, tales como glicerol, sorbitol, trimetilol propano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol y semejantes.

Con el fin de producir aquellas espumas flexibles según el invento, que se clasifican como semi-flexibles, según se ha discutido mas arriba, es necesario incluir, en el componente de polioliol, un polioliol de peso molecular bajo, teniendo una funcionalidad de 3 ó superior, preferentemente desde 3 a 6, y un peso molecular desde alrededor de 90 hasta alrededor de 800, con el fin de incrementar el grado de enlace transversal y por ello, en parte, incrementar la capacidad soportadora de

1 carba y rebajar la elongación de la espuma resultante. La pro-
porción del agente enlazador transversal, introducido en el
componente de poliol para este propósito, varía de acuerdo con
5 las propiedades deseadas en la espuma resultante. Hablando
generalmente, la cantidad de agente enlazador transversal em-
pleada puede variar desde alrededor de 2% hasta alrededor de
30% de peso del poliol total empleado. Ejemplos de polioles
enlazadores transversales, teniendo una funcionalidad de 3 a
6, son glicerol, pentaeritritol, diaminas alifáticas hidroxial-
10 quilizadas, tales como N, N', N'-tetraquis (2-hidroxipropil)
etileno diamina, N,N,N', N'-tetraquis (2-hidroxietil) etileno
diamina y semejantes y aductos de bajo peso molecular (dentro
del alcance arriba citado) de óxido de alquileo de glicerol,
trimetilolpropano, hexano-1,2,3-triol, sucrosa, sorbitol, me-
15 tilglucosuro y semejantes.

Dichos polioles enlazadores transversales pueden
ser mezclados con el otro poliol o mezcla de polioles antes
de la formación del poliuretano o pueden alimentarse dentro de
la mezcla de espuma como una corriente separada durante la eta-
20 pa de mezclado de un procedimiento de una etapa.

El óxido de antimonio es empleado para preparar
las espumas retardantes de fuego del invento en cantidades
tales, que la espuma resultante contenga desde alrededor de 2
hasta alrededor de 20% de peso. Preferentemente la cantidad
25 de óxido de antimonio empleada es tal, que la espuma resultan-
te contiene desde alrededor de 5 hasta alrededor de 15% de
peso. El óxido de antimonio es generalmente introducido en la
mezcla de espuma por mezclado, en la forma de un polvo fina-
mente dividido, con el componente de poliol antes de la adi-
30

1 ción de este último a la mezcla de reacción de espuma.

El "compuesto aromático polihalogenado" empleado para preparar las espumas flexibles retardantes de fuego, según el invento, incluye diaminas aromáticas polihalogenadas, 5 tales como 3,3'-diclorobencidina, 2,3,2',3'-tetraclorobencidina, 3,3'-dibromobencidina, metilenobis-(2-cloroanilina), metilenobis(2,3-dicloroanilina), metilenobis (2,6-dicloroanilina) y semejantes; bencenos polihalogenados tales como tetraclorobenceno, hexaclorobenceno, tetrabromobenceno, hexabromobenceno, decabromodifenil éter, pentabromoetilbenceno y semejantes, bisfenol-A polihalogenado, tal como tetracloro- y 10 tratabromo-bisfenol-A, diclorodibromo-bisfenol-A y semejantes. Los compuestos aromáticos polihalogenados preferidos son hidrocarburos polibromados, que son insolubles en agua, tienen un punto de fusión por encima de alrededor de 50° C y contienen por lo menos 60% de peso de bromo. Los mas preferidos 15 compuestos aromáticos polihalogenados son hexabromobenceno, decabromodifenil éter y pentabromoetilbenceno.

El compuesto aromático polihalogenado se emplea 20 en la fabricación de espumas retardantes de fuego del invento en cantidades tales que la espuma resultante contenga desde alrededor de 1% hasta alrededor de 15% de peso del mismo. Preferentemente, la cantidad de compuestos polihalogenados empleados es tal que la espuma resultante contenga desde alrededor 25 de 2 hasta alrededor de 10% de peso. El compuesto polihalogenado es generalmente introducido en la mezcla de espuma de la misma manera que el óxido de antimonio, es decir, como una dispersión en el componente de polioli.

30 El trihidrato de alúmina es empleado en las espu-

1 mas del invento en una cantidad dentro del alcance de alre-
dedor de 1% de peso hasta alrededor de 15% de peso, basado
en el peso total de la espuma. Preferentemente la cantidad
de trihidrato de alúmina está dentro del alcance de alrede-
5 dor de 2,0 de peso hasta alrededor de 10% de peso basado en
el peso total de la espuma. El trihidrato de alúmina está
generalmente disponible en forma de polvo libremente fluido
y preferentemente se introduce en la mezcla de reacción de
espuma de la misma manera que el óxido de antimonio, es de-
10 cir que se mezcla previamente con el componente de poliol de
la mezcla de reacción de espuma.

El trihidrato de alúmina sirve por lo menos para
dos funciones en la producción en las espumas retardantes de
llama del invento. No sólo el mismo contribuye al retardo
15 significativo de la llama, cuando se mezcla previamente con
los otros retardantes de la llama en mezcla con el poliol,
sirve también para estabilizar esta última mezcla y solucio-
na los problemas que anteriormente se encontraban a causa
de la tendencia del compuesto aromático polihalogenado a
20 descomponerse durante el almacenado en mezcla con el poliol.

La función de trihidrato de alúmina, al estabi-
lizar el poliol previamente mezclado y procurando espumas
flexibles resistentes al fuego, según el invento, poseyendo
excelentes propiedades físicas, es única hacia este óxido.
25 Cuando se reemplaza por óxido de metales alcalinos y alcali-
no térreos en cantidades tales, que se neutralice la acidez
de la mezcla previa, los regímenes de reacción de espuma no
pueden ser controlados apropiadamente y las espumas flexi-
30 bles resultantes poseen pobres propiedades físicas, es de-

1 cir, asentamiento de compresión, y deflexión de carga de en-
dentación. Además, y sorprendentemente, la introducción
del trihidrato de alúmina no tiene ningún significativo efec-
to deletéreo sobre las propiedades físicas deseables sobre
5 las espumas resultantes, sino que en efecto da por resulta-
do propiedades físicas mejoradas incluyendo mejorado asen-
tamiento de compresión y deflexión de carga de endentación.

10 La proporción equivalente de poliisocianato a
equivalentes de material activo conteniendo hidrógeno, emplea-
da para confeccionar las espumas flexibles de poliuretano,
según el invento, se encuentra generalmente dentro de lími-
tes normales, es decir, desde alrededor de 1,0 : 1,0 hasta
alrededor de 1,3 : 1,0. Preferentemente la proporción es de
alrededor de 1,0 : 1,0.

15 Algunos de los catalizadores empleados conven-
cionalmente en la técnica para catalizar la reacción de un
poliol y un diisocianato pueden emplearse como catalizador
en la preparación de las espumas flexibles, según este in-
20 vento. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, por
Saunders y otros en la parte I páginas 228-232 y por Britain
y otros, J. Applied Polymer Science, 4, páginas 207-211,
1960. Tales catalizadores incluyen sales orgánicas e inorgá-
nicas y derivados organometálicos de bismuto, plomo, estaño,
25 hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, alumi-
nio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, co-
bre, manganeso y circonio, así como fosfinas y aminas orgá-
nicas terciarias. Son catalizadores orgánicos representati-
vos de estaño, el octoato estanoso, oleato estanoso, dibu-
30 til estaño dioctoato, dibutil estaño dilaurato y semejan-

1 tes. Son catalizadores terciarios de amina orgánica representativos trietilamina, trietilenodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-
5 letilenodiamina, N,N,N',N'-tetraetilenodiamina, N-metil-
morfolino, N-etilmerfolino, N,N,N',N'-tetrametilguanidina,
N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, 2,2'-bis(dimetilamino)diethyl éter y semejantes. Los catalizadores preferidos para uso en el
10 procedimiento del invento son una combinación de octoato estano-
sido con por lo menos una de las aminas terciarias seleccionadas de N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butano diamina, 2,2'-
bis (dimetilamino)-diethyl éter y dietilenodiamina o una combinación de estas dos últimas aminas. La cantidad de catalizador empleado está generalmente dentro del alcance de alrededor de 0,1 hasta alrededor de 2% de peso basado en el peso
15 total de los reactivos.

Los agentes hinchadores que pueden emplearse en el procedimiento del invento, son aquellos empleados convencionalmente en la preparación de espumas de poliuretano flexibles. Son ilustrativos de dichos agentes hinchadores agua
20 (que genera dióxido de carbono por reacción con isocianato) y disolventes volátiles, tales como los hidrocarburos alifáticos de peso molecular inferior y los hidrocarburos inferiores alifáticos altamente halogenados, por ejemplo, tricloro-
25 monofluorometano, diclorodifluorometano, clorotrifluorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoro-2,2-dicloroetano y 1,1,1-trifluoro-2-cloro-2-fluorobutano y semejantes. Si se desea, puede usarse, como agente hinchador, una
mezcla de agua y uno o varios de dichos disolventes volátiles.
30 les. La densidad final de espuma de las espumas flexibles,

1 producidas por el procedimiento del invento, es una función
de la cantidad de aquel hinchador usado. En general, cuanto
mayor sea la cantidad de agente hinchador, mas baja será la
densidad de la espuma. Ilustrativamente, cuando se usa agua
5 como único agente hinchador, la cantidad de agua requerida
para producir una espuma de baja densidad para uso, por ejem-
plo, como material de tipo de esponja, es generalmente del
orden de 1,5 hasta alrededor de 5,0 partes, por 100 partes
de polioliol total. Cuando se requiera una espuma semiflexible
10 de mayor densidad, la cantidad de agua empleada como único
agente hinchador es del orden desde alrededor de 0,5 hasta
alrededor de 1,5 partes por 100 partes de polioliol total.

En el modo de preparación preferido de las espumas flexibles del invento, especialmente en el procedimiento de una fase, el mezclado del polioliol, mezcla de poliisocianato, catalizador y agente formador de gas, se realiza por agitación de alta velocidad o inyectando los reactivos en corrientes separadas simultáneamente en una área mezcladora bajo condiciones de rápido y eficaz mezclado, que pueden proveerse por acción de alta turbulencia o elevado cizallamiento o agitación. El número de corrientes puede ser reducido, combinando aquellos constituyentes de dicha mezcla, que no entren en reacción química al mezclarse. Un método común de operación emplea una corriente conteniendo los componentes de polioliol y retardantes de llama combinados y cualquier agente hinchador disolvente volátil, una segunda corriente comprende la mezcla de poliisocianato, una tercera corriente debe contener agua, agente superficie activo (si se usa) y catalizador.
15
20
25
30

1 Si se desea, puede emplearse una técnica de pre-
polímero en lugar del procedimiento de "una fase", arriba
descrito. En la técnica de prepolímero la mezcla de poliiso-
cianato se hace reaccionar, en una etapa preliminar, con una
5 porción del polioliol (hasta alrededor de 0,5 equivalentes de
polioliol por equivalentes de isocianato) y el prepolímero termi-
nado de isocianato es usado en la reacción con el resto de
los componentes de espuma, usando las técnicas arriba descri-
tas.

10 Pueden emplearse en el procedimiento del invento,
aditivos opcionales, tales como agentes dispersantes, estabi-
lizadores de célula, surfactantes y análogos, que se emplean
comunmente en la fabricación de espumas flexibles de poliure-
tano. Por lo tanto, puede obtenerse una estructura más fi-
15 na de célula, si se usan, como surfactantes polímeros de or-
gano-silicona, solubles en agua. Polímeros de organo-silico-
na, obtenidos condensando un polialcoxi polisilano con el mo-
noéter de un polialquilenol éter glicol, en presencia de un
catalizador ácido, son representativos aquellos surfactantes
20 que pueden usarse a este propósito. Otros surfactantes, ta-
les como polipropileno éter glicoles, modificados con óxido
de etileno, pueden usarse si se desea, para obtener mejor
dispersión de los componentes de la mezcla de espuma.

25 Otros aditivos, tales como tintes, pigmentos,
jabones y polvos metálicos y otros rellenos inertes, pueden
añadirse a la mezcla de espuma para obtener propiedades de
espuma especiales, de acuerdo con prácticas bien conocidas
en la técnica.

30

1 Las espumas de poliuretano flexibles, producidas
por el procedimiento del invento, son espumas de alta cali-
dad, útiles para una variedad de propósitos, en que se requie-
ran espumas flexibles retardantes de fuego. Las espumas del
5 invento son particularmente útiles para almohadillado y para
colchones, que deban usarse en situaciones, en que se requie-
ra un estricto cumplimiento con normas de seguridad contra
fuego. En particular, las espumas flexibles de invento se
encuentra que pasan el ensayo muy estricto, conocido como en-
10 sayo de "perno caliente" que se diseñó especialmente para de-
terminar la conducta de los materiales arriba indicados al
exponerse a objetos ardiendo, tales como colillas de cigarri-
llos y semejantes; véase Mil R-20092 F [especificación mili-
15 tar Mil R-20092 F (20 de julio de 1970) requisito de resis-
tencia al fuego 3.5.10, ensayo de resistencia al fuego 4.4.9
(perno caliente)]. En este ensayo, un perno de acero, preca-
lentado a 800° C, se deja caer sobre un bloque de espuma de
un grosor predeterminado. El perno pasa a través de la espuma
muy rápidamente, y la extensión en la que arde la espuma o
20 no ar-de, de esta repentina exposición a un objeto intensa-
mente caliente, es una medida clara de la retardancia de lla-
ma o falta de ella, en la espuma. Para aprobar el ensayo se
requiere que la espuma sea auto-extintora en el plazo de 10
segundos desde la exposición inicial al perno caliente.

25 Las espumas flexibles de poliuretano del invento
pueden fabricarse de cualquier manera y a cualquier escala sin
dificultad. En particular, pueden ser fabricadas en la forma
de material de bollo continuo sin dificultad o deterioración
30 alguna indebida en propiedades físicas o aspecto. Esto está

1 en marcado contraste con espumas íntimamente relacionadas con
la antes mencionada patente de EE.UU. 3.738.953 que, aunque
poseyendo excelente retardancia a la llama, no se fabrican
fácilmente como material continuo de bollo y adolecen de un
5 color indeseable, aparentemente debido a reacción del óxido
de antimonio con los productos de degradación del polímero
clorado de hidrocarburo. Además, como se ha discutido arriba,
los retardantes de llama empleados al preparar las espumas
del presente invento, pueden almacenarse durante prolongados
10 periodos en mezcla con el componente de polirol de la
mezcla de reacción sin degradación significativa alguna del
hidrocarburo polihalogenado contenido.

El hallazgo de que las espumas del presente invento poseen el mismo excelente grado de retardancia de llama que las espumas de la antes mencionada patente de EE.UU., pero tienen la ventaja de fabricarse fácilmente, no sólo es inesperado, sino altamente útil. El presente invento hace posible, por primera vez, producir espumas flexibles en una
15 escala comercial para uso como almohadillado, colchones y semejantes, que prueban los requisitos muy estrictos del ensayo de perno caliente, arriba discutido, pero todavía poseen todas las propiedades físicas necesarias y el aspecto requerido para este uso, tales como buen color y excelente asentamiento de compresión y deflexión de carga de endentación.

25 Los siguientes ejemplos describen la manera y el procedimiento de hacer y utilizar el invento y se expone el mejor modo, contemplando por los inventores, para poner en práctica el invento, pero no deben estimarse como limitados.
30 res.

Ejemplo 1.

La tabla I, más abajo, expone una comparación de propiedades de una espuma A, flexible, retardante de fuego, preparada de acuerdo con el presente invento, con aquellas de la espuma B, que corresponde en todos los aspectos a la espuma B, excepto de que no contiene trihidrato de alúmina. Las espumas A y B fueron preparadas mezclando los componentes en un recipiente de un cuarto (aproximadamente 1 litro) usando un agitador impulsado a alta velocidad por un motor de prensa de taladro. Se añadió el componente de isocianato por último. Los componentes consistían en el componente de isocianato, que se componía de una mezcla previa, de 70% de peso de tolueno diisocianato (proporción de 80/20% de peso de isómero 2,4/2,6) y 30% de peso de un polimetilenopolifenil isocianato conteniendo alrededor de 50% de peso de metilenobis (fenilisocianato) siendo el resto polimetileno polifenil isocianatos, de funcionalidad mas alta que 2,0. El componente de polioliol consistió en una mezcla previa, preparada suspendiendo hexabromobenceno finamente dividido, trihidrato de alúmina y trióxido de antimonio, en una mezcla de polioliol líquido, consistente en un poli (oxietilenooxipropileno)tiol, de peso equivalente de alrededor de 2.000, un poliéter polioliol, modificado con vinilo, de peso equivalente de alrededor de 1.200 y un polioxipropileno-pentol de peso equivalente de alrededor de 118. El componente de polioliol para la espuma B fue preparado de la misma manera, excepto que se quitó de la mezcla el trihidrato de alúmina. El componente catalizador consistió en una mezcla previa de N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, octoato

1 estannoso, 2,2'-bis (dimetilamino) dietil éter y una pequeña cantidad de agua para hinchar.

Las propiedades de la espuma A, según se expresa en la tabla I, son claramente superiores a la espuma B, tanto en resistencia al fuego, como en propiedades físicas, tales como asentamiento de compresión y deflexión de carga de endentación que son de principal consideración para espumas flexibles, usadas en aplicaciones de almohadillado,

10 TABLA I

Espumas	A	B
Ingredientes:		
Componente A:		
Isocianato I ¹	36.6	37.1
Componente B:		
Niax 11-27 ²	43.0	48.6
Niax 34-45 ³	27.0	30.4
LA-475 ⁴	2.0	2.0
Trióxido de antimonio	8.2	8.2
Trihidrato de alúmina ⁵	9.0	—
Hexabromobenceno	10.8	10.8
Componente C:		
H ₂ O	1.6	1.6
N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina	3.0	3.0
Octoato estannoso	0.05	0.05
2,2'-bis(dimetilamino)-dietil éter	0.1	0.1
Propiedades:		
Densidad, pcf	3.74	4.04
ILD (en lbs.)		
25% deflexión	32.0	22.0
65% deflexión	148.0	68.0
Asentamiento de compresión a 90% ⁷ (como %)	3.7	67.0
Resistencia tensil psi.	11.1	12.5

1 (Continuación Tabla I)

Espumas		A	B
	Resistencia al rasgamiento	1.1	1.2
	Alargamiento %	88.0	97.0
5	Ensayo de perno caliente ⁸ :		
	Tiempo de quemado, segundos	3.0	5.0
	Humeado, minutos	4.0	6.0
	Volumen consumido, pulgadas cúbicas	15.0	18.0
10	Resistencia a la fatiga estática ⁹	ningún agrietamiento	ningún agrietamiento
	F Flexión, % asentamiento ¹⁰		
	Resistencia al fuego ¹¹ :		
	Longitud de quemado (pulgadas)	3.2	4.1
	Tiempo de quemado (segs.) después de separación de la llama	0	0

- 15 1. Isocianato I: Una mezcla de 60% de peso de diisocianato de tolueno (80/20 proporción de tanto por ciento de peso de 2,4/2,6 isómero) y 30% de peso de PAPI 901 (marca registrada) que es un polimetilenopolifenil isocianato; viscosidad cps. a 25° C = 80; equivalente de isocianato = 133.
- 20 2. Niox 11-27: un poli (oxietileno oxipropileno) triol, peso equivalente = 2.000; producto de Union Carbide.
3. Niox 34-35: un poliéter triol modificado con vinilo, peso equivalente = 1.200; producto de Union Carbide.
- 25 4. LA-475: un polioxipropileno pentol, peso equivalente = 118; producto de Union Carbide.
5. Trihidrato de alúmina: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. un producto de Kaiser Chemicals vendido bajo la designación H-31-F.
- 30 6. Ensayo de deflexión de carga de endentación de acuerdo con ASTM D1564, que mide las libras requeridas pa-

1 ra dar la deflexión mencionada.

7. Ensayo de asentamiento de compresión de acuerdo con ASTM D1056 y muestra el asentamiento permanente, como tanto por ciento después de compresión de 90%.

5 8. Ensayo de perno caliente realizado de acuerdo con la especificación militar Mil R-20092F (20 de julio de 1970) resistencia al fuego según requisito 3-5-10, ensayo de resistencia al fuego 4.4.9.

9. Ensayo de resistencia a fatiga estática, realizado de acuerdo con la especificación militar Mil R-20092F, 4.4.10.

10 10. Ensayo de flexión realizado de acuerdo con el método 12111 de la norma federal 601.

15 11. Resistencia al fuego medida como resistencia a quemazón vertical de acuerdo con DMS 1510-A (ensayo de Mc Donnell Douglas).

Ejemplo 2.

20 La tabla II de mas abajo muestra una comparación de las propiedades de la espuma C hecha de acuerdo con el presente invento y aquellas de la espuma D, que es idéntica a la espuma C, excepto que no contiene trihidrato de alúmina. Se emplean el mismo poliisocianato y procedimiento, que se utilizaron en el ejemplo 1, en el presente ejemplo, excepto
25 que se usó pentabromoetilbenceno en lugar de hexabromobenceno. En adición, las espumas de este ejemplo emplearon glicerina en lugar de pentol del Ejemplo 1, y el componente catalizador contenía tristilenodiamina en lugar del TMBDA y
30 combinación de octoato estanoso del ejemplo previo. Las for-

1 mulaciones y propiedades se exponen en la tabla II. La espuma C posee superiores resistencias a la llama y propiedades de almohadillado en comparación con la espuma D.

5 TABLA II

Espumas	C	D
Ingredientes:		
Componente A:		
Isocianato I	38.6	39.1
Componente B:		
Niax 11-27	54.2	61.0
Niax 34-45	17.0	19.2
Glicerina	1.0	1.0
Trióxido de antimonio	8.0	8.0
Pentabromoetilbenceno	10.8	10.8
Trihidrato de alúmina	9.0	--
Componente C:		
H ₂ O	2.1	2.1
Trietilenodiamina	0.4	0.4
2,2'-bis(dimetilamino)-dietyl éter	0.1	0.1
Propiedades:		
Densidad p.c.f.	2.46	3.01
ILD (en lbs.)		
25% deflexión	25.0	12.0
65% deflexión	60.0	30.0
Asentamiento de compresión a 90%	8.0	47.0
Resistencia tensil, psi.	24.8	26.2
Resistencia al rasgamiento, pli	1.2	1.2
Alargamiento %	115.0	120.0
Ensayo de perno caliente:		
Tiempo de quemado, segs.	5.0	15.0
Humeado, mins.	4.0	5.0
Volumen consumido, pulgadas cúbicas	14.0	13.0

(Continúa Tabla II)

1

(Continuación Tabla II)

5

Espumas	E	D
Resistencia a la fatiga estática	ningún agrietamiento	ningún agrietamiento
Flexión, % asentamiento	1.0	23.0
Resistencia al fuego:		
Longitud de quemado (pulgadas)	3.0	6.0
Tiempo de quemado (segs.) después de separación de llama	0	0

10

Ejemplo 3.

15

20

25

30

Este ejemplo expone otra comparación de una espuma (de espuma E) hecha de acuerdo con el invento con una segunda espuma (espuma F) hecha de manera idéntica pero omitiendo el trihidrato de alúmina. El compuesto aromático halogenado, empleado en estas espumas, fue decabromodifenil éter. El procedimiento fue idéntico a los ejemplos anteriores, sin embargo, el isocianato aquí empleado fue una mezcla de 80% de peso de tolueno diisocianato (proporción de 65/35% de peso de isómero 2,4/2,6) y 20% de peso de un polimetilenopolifenil isocianato conteniendo alrededor de 60% de peso de metilano-bis (fenilisocianato) siendo el resto polimetileno polifenil isocianatos de funcionalidad superior a 2,0. La mezcla de componente de polioli fue aquella expuesta en la tabla III y el componente catalizador en esta espuma contenía trietilenodiamina disuelta en dipropileno glicol, junto con agua y el mismo diaminodietil éter empleado en los ejemplos anteriores. De nuevo, la retardancia al fuego y propiedades de almohadillado de la espuma E, hecha de acuerdo con el invento, son superiores a la espuma F, que no contiene el trihidrato de alúmina.

1

TABLA III

Espumas		E	F
Ingredientes:			
Componente A:			
5	Isocianato II ¹	35.1	35.6
Componente B:			
	CP 4701 ²	49.0	55.7
	E-274 ³	17.0	19.3
	LA 475	4.0	4.0
	Trióxido de antimonio	8.0	8.0
10	Decabromodifenil éter	12.0	12.0
	Trihidrato de alúmina	10.0	--
Componente C:			
	H ₂ O	1.5	1.5
	33LV ⁴	1.2	1.2
	2,2'-bis(dimetilamino)diétil éter	0.1	0.1
15	Propiedades:		
	Densidad p _s c.f.	3.5	4.5
	ILD (en lbs.)		
	25% deflexión	36.0	23.0
	65% deflexión	84.0	57.0
	Asentamiento de compresión a 90%	4.0	62.0
	Resistencia tensil, psi	26.0	27.0
20	Resistencia a rasgamiento, pli	1.1	1.2
	Alargamiento %	110.0	112.0
Ensayo de perno caliente:			
	Tiempo de quemado segs.	10.0	16.0
	Humeado, mins.	5.0	5.5
	Volúmen consumido, pulgadas cúbicas	13.5	14.0
25	Resistencia a fatiga estática	ningún agrietamiento	ningún agrietamiento
	Flexión, % asentamiento	1.5	27.0
Resistencia al fuego:			
	Largo de quemado (pulgadas)	5.8	6.8
	Tiempo de quemado (segs) después de separación de llama	0	0

30

1 1. Isocianato II: una mezcla de 80% de peso de to-
luediisocianato (proporción de 65/35% de peso de isómero
2,4/2,6) y 20% de peso de PAPI 901 (marca registrada) que es
5 un polimetileno polifenil isocianato; viscosidad cps. a 25° C
/80; equivalente de isocianato = 133.

2. CP 4701: un polioxialquileno triol suministrado
por OOW Chemical Co.; peso equivalente = 1670.

3. E-274: polioxialquileno triol basado en glicera-
rina peso equivalente = 970, suministrado por Union Carbide.

10 4. 33 LV: un catalizador de uretano suministrado
por Air Products Chems. Inc., 33% de peso de trietilendiami-
na disuelta en dipropileno glicol.

15 N O T A

La presente patente de invención, comprende las
siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de espumas
flexibles de poliuretano retardante de llama, caracterizado
20 porque bajo condiciones productoras de espuma: (I) se forma
una mezcla de reacción que comprende: (a) una mezcla de poli-
isocianato, que contiene de 5% a 95% de peso de tolueno diiso-
cianato, y de 95% a 5% de peso de polimetileno polifenil po-
liisocianato conteniendo desde alrededor de 40% hasta alrede-
25 dor de 70% de metilenobis (fenil isocianato), teniendo el
resto de dicho polimetileno polifenil poliisocianato funciona-
lidad mas alta que 2,0; (b) un poliéster poliol, teniendo un
peso equivalente desde alrededor de 500 hasta alrededor de 2.500
y una funcionalidad desde alrededor de 2,0 hasta alrededor de
30

1 4,0; (c) desde alrededor de 2 hasta alrededor de 20% de peso,
basado en el peso de espuma final, de óxido de antimonio; (d)
desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15% de peso, basado
en el peso de la espuma final, de un compuesto aromático poli-
5 halogenado; (e) desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15%
de peso, basado en el peso de espuma final, de trihidrato de
alúmina; (II) se deja reaccionar por mezcla hasta formar la
indicada espuma flexible de poliuretano.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
10 racterizado porque la mezcla de poliisocianato contiene (a)
aproximadamente 70% de peso de tolueno diisocianato y (b) 30%
de peso de polimetileno polifenil poliisocianato, en que el
contenido de metileno-bis-(fenil isocianato) es de alrededor
de 50% de peso.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el poliéter es un triol teniendo un peso
equivalente desde alrededor de 900 hasta alrededor de 2.300.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el miembro polihalogenado es un compuesto
aromático polibromado, que es insoluble en agua, tiene un pun-
to de fusión superior a 50° C y contiene por lo menos alrede-
dor de 60% de peso de bromo.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-
racterizado porque el compuesto polibromado es hexabromoben-
ceno.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-
racterizado porque el compuesto polibromado es decabromodi-
fenil éter.

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-

1 racterizado porque el compuesto polibromado es pentabromo-
tilbenceno.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque en condiciones productoras de
5 espuma: (I) se forma una mezcla de reacción que comprende:
(a) una mezcla de poliisocianato, que contiene desde 5% a
95% de peso de tolueno diisocianato y desde 95% a 5% de peso
de polimetileno polifenil poliisocianato, conteniendo alrede-
dor de 50% de metilenobis (fenil isocianato, teniendo el res-
10 to de dicho polimetileno polifenil poliisocianato una funcio-
nalidad mas alta que 2,0; (b) un poliéter triol, teniendo por
lo menos un peso equivalente de alrededor de 900 hasta alre-
dedor de 2.300; (c) desde alrededor de 5 hasta alrededor de
15 15% de peso, basado en el peso de la espuma final, de óxido
de antimonio; (d) desde alrededor de 2 hasta alrededor de 10%
de peso, basado en el peso de la espuma final, de un compues-
to aromático polihalogenado, (e) desde alrededor de 2 hasta
alrededor de 10% de peso, basado en el peso de espuma final,
de trihidrato de alúmina, y (II) se deja reaccionar tal mez-
20 cla hasta formar la indicada espuma flexible de poliuretano.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca-
racterizado porque el miembro polihalogenado es hexabromo-
benceno.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca-
25 racterizado porque el miembro polihalogenado es decabromo-
difenil éter.

11.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca-
racterizado porque el miembro polihalogenado es pentabromo-
30 metilbenceno.

1 12.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque en condiciones productoras de
espuma: (I) se prepara una mezcla que comprende: (a) un poli-
liáter polioli con un peso equivalente de desde alrededor de
5 500 hasta alrededor de 2.500 y una funcionalidad desde alre-
dedor de 2,0 hasta alrededor de 4,0; (b) óxido de antimonio
desde alrededor de 2 hasta alrededor de 20%; (c) desde alre-
dedor de 1 hasta alrededor de 15% en peso basado en la espu-
ma finalmente obtenida, de un compuesto aromático polihaloge-
10 nado; (d) desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15% en pe-
so basado en la espuma final de trihidrato de alúmina; (II)
se forma una mezcla de reacción que comprende la mezcla ante-
riormente citada y una mezcla de poliisocianato que contiene
del 5 al 95% en peso de diisocianato de tolueno, y del 95 al
15 5% en peso de poliisocianato de polimetileno polifenilo con-
teniendo desde alrededor de 40 hasta alrededor de 70% metile-
nobis (fenilisocianato), el remanente de dichos poliisociana-
tos de polimetileno polifenilo teniendo una funcionalidad ma-
yor que 2,0; y (III) se deja reaccionar dicha mezcla hasta for-
20 mar la indicada espuma flexible de poliuretano.

13.- "Procedimiento para la preparación de espumas
flexibles de poliuretano retardante de llama".

Según se describe y reivindica en la presente me-
25 moria descriptiva, la cual consta de veinticinco hojas folia-
das y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

18 MAR 1975

CARLOS ROEB

Fdo.: Pedro Matamoros