(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 819 373**

(51) Int. CI.:

C07F 9/12 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C07F 9/32 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2014 PCT/EP2014/057605**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170316**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014 E 14717775 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 2986620**

(54) Título: **Retardantes de la llama que contienen fósforo**

(30) Prioridad:

16.04.2013 EP 13163957

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2021

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

BALBO BLOCK, MARCO;
FERBITZ, JENS;
FLECKENSTEIN, CHRISTOPH y
HUPKA, BIRGIT

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Retardantes de la llama que contienen fósforo

La presente invención se refiere a un poliol que contiene fósforo, que puede obtenerse u obtenido mediante un procedimiento que comprende la reacción de al menos un poliol con un compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I) tal como se define en el presente documento, así como al procedimiento para preparar un poliol que contiene fósforo, que comprende la reacción de al menos un poliol con un compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I). Además, la presente invención se refiere al uso de un poliol que contiene fósforo tal como se da a conocer en el presente documento como retardante de la llama, a un procedimiento para la preparación de un poliuretano y al poliuretano en sí mismo.

Puede haber muchos métodos diferentes para proporcionar retardancia de la llama a polímeros, en particular poliuretanos, y muy particularmente espumas de poliuretano. Un primer método es la formación de una corteza para impedir que la llama alcance el material combustible. Los productos de hidrólisis térmica eliminan oxígeno de la matriz de polímero y conducen a la formación de una capa de carbono sobre la superficie del polímero. Esta capa de carbono impide que la llama provoque descomposición o bien térmica o bien oxidativa del material de plástico ubicado por debajo de la capa. El término usado es intumescencia. Se usan ampliamente compuestos que contienen fósforo, y entre ellos compuestos de organofósforo, para formar una corteza carbonizada en caso incendio. Los retardantes de la llama de organofósforo se basan principalmente en ésteres de fosfato, en ésteres de fosfonato o en ésteres de fosfito.

También se usan compuestos halogenados como retardantes de la llama. A diferencia de los retardantes de la llama que contienen fósforo, estos actúan dentro de la fase de gas de la llama. Los radicales de halógeno libre de baja reactividad eliminan en este caso diversos radicales libres de alta reactividad derivados de productos de degradación del polímero, inhibiendo por tanto la propagación del incendio a modo de radicales libres. En este caso son particularmente eficaces los retardantes de la llama que contienen bromo. Otro retardante de la llama particularmente eficaz es el fosfato de tricloroisopropilo (TCPP), que comprende no solo fosfato sino también el halógeno cloro, y por tanto actúa mediante ambos de los mecanismos descritos anteriormente.

Sin embargo, los retardantes de la llama halogenados, en particular los retardantes de la llama que contienen bromo, no son deseables por motivos toxicológicos, medioambientales y normativos. Los retardantes de la llama que contienen halógeno también aumentan la densidad de humo en caso incendio. Por tanto, están realizándose intentos por lograr evitar de manera general los retardantes de la llama que contienen halógeno.

Ejemplos de retardantes de la llama libres de halógeno conocidos son retardantes de la llama sólidos tales como melamina o polifosfato de amonio. Estas partículas sólidas tienen efectos adversos sobre los polímeros, en particular sobre las propiedades de espumas de poliuretano. Los retardantes de la llama sólidos también provocan específicamente problemas durante la producción de los poliuretanos. A modo de ejemplo, la producción de poliuretanos usa preferiblemente materiales de partida líquidos, incluyendo aquellos en forma de disoluciones. El uso de partículas sólidas conduce a fenómenos de separación en las mezclas habitualmente usadas para la producción de poliuretano, y por tanto la vida útil de los lotes es de tan sólo aproximadamente un día. Las partículas sólidas de retardante de la llama erosionan además las unidades de medición, por ejemplo, en las plantas de fabricación de espuma. Dichos retardantes de la llama también tienen un efecto adverso sobre los procedimientos químicos durante el procedimiento de formación de espuma y tienen un efecto adverso sobre las propiedades de la espuma.

Muchos retardantes de la llama líquidos, tales como fosfato de trietilo (TEP) o etano-fosfonato de dietilo (DEEP), contribuyen a modo de ejemplo a emisiones a partir de los materiales de plástico, aportándoles un olor desagradable. Los retardantes de la llama líquidos tienen además un efecto adverso sobre la reacción de formación de espuma durante la producción de espumas de poliuretano, y también sobre las propiedades de las espumas, por ejemplo, propiedades mecánicas. Los retardantes de la llama líquidos conocidos también actúan con frecuencia como plastificantes.

Con el fin de contrarrestar los problemas con las emisiones, se han desarrollado retardantes de la llama incorporables para poliuretanos. Los retardantes de la llama incorporables, tales como Exolit®O560 de Clariant, tienen generalmente una funcionalidad menor de o igual a 2 con respecto a isocianatos y con frecuencia reducen la densidad de reticulación en espumas de poliuretano, alterando por tanto las propiedades de la espuma, en particular en espuma de poliuretano rígida.

Los documentos WO 2003/104374 A1, WO 2004/076509 A2 y WO 2005/052031 A1 describen el uso de poliacrilonitrilo, poliacrilamida, poliamida y poliamina hiperramificados, reaccionados con ácido fosfónico, como agente de prevención de la herrumbre, lubricante, aditivo textil y retardante de la llama. Dichos compuestos no son adecuados para su uso para poliuretanos y en particular espumas de poliuretano, dado que las estructuras que contienen nitrógeno afectan gravemente a la catálisis del procedimiento de formación de espuma.

El documento WO 2010/080425 A1 da a conocer un método de producción de hidroximetilfosfonato que comprende calentar paraformaldehído en un disolvente hasta una temperatura de reacción deseada, en el que el disolvente está presente en al menos una cantidad necesaria para solvatar o suspender el paraformaldehído; añadir al menos un fosfito de alquilo al paraformaldehído calentado, para proporcionar hidroximetilfosfonato, añadiéndose el fosfito de alquilo al

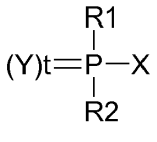
paraformaldehído calentado a una tasa que evitará o inhibirá la producción de una reacción exotérmica significativa y dando como resultado un nivel alto/significativo de subproducto(s) ácido(s), estando presente en el medio de reacción al menos un catalizador de amina impedida en el que el nitrógeno en la amina está directamente unido a un carbono secundario y/o terciario de un grupo orgánico; y, opcionalmente, tras completarse la adición, calentar la mezcla de reacción hasta una temperatura elevada. También se da a conocer el uso de los productos obtenidos para la preparación de poliuretanos. Los poliuretanos obtenidos muestran problemas con la emisión de formaldehído.

En el documento EP 474076 B1, Bayer AG describe polifosfatos altamente ramificados como retardantes de la llama para policarbonatos. La estructura de estos materiales, compuestos por compuestos de dihidroxilo aromático y por ésteres de fosfonato o compuestos de polifósforo, les aporta una escasa solubilidad en los polioles usados para la producción de poliuretano, y esto hace que sea difícil procesar esta clase de compuesto en poliuretanos.

El documento WO 2007/066383 describe poliésteres hiperramificados que se hicieron reaccionar con compuestos de fósforo, tales como 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno, y también el uso de los mismos como retardantes de la llama para resinas. La baja estabilidad térmica e hidrolítica de los grupos éster resulta desventajosa. El documento US3321555 también describe diferentes polioles fosforilados para su uso en composiciones de poliuretano retardantes de la llama.

Por tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar un retardante de la llama libre de halógeno que también pueda usarse en la producción de poliuretanos.

Otro objetivo de la presente invención era proporcionar retardantes de la llama cuyo uso no conduzca a emisiones en polímeros, en particular en poliuretanos, y específicamente en espumas de poliuretano, y cuyo uso en polímeros, en particular en poliuretanos y específicamente en espumas de poliuretano, no conduzca a alteración de las propiedades, en particular de las propiedades mecánicas. Estos objetivos de la invención se logran mediante un poliol que contiene fósforo, que puede obtenerse u obtenido mediante un procedimiento que comprende la reacción de al menos un poliol con un compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I):



(I)

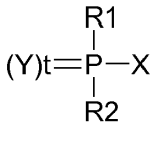
en la que X representa Cl, Br, I, alcoxilo o hidrógeno,

Y representa O o S,

t es 0 o 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10.

Los polioles que contienen fósforo según la presente invención pueden prepararse mediante un procedimiento para preparar un poliol que contiene fósforo, que comprende la reacción de al menos un poliol con un compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I):



(I)

en la que X representa Cl, Br, I, alcoxilo o hidrógeno,

Y representa O o S,

t es 0 ó 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10,

que también es un objeto de la presente invención.

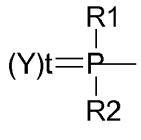
Como solución, se encontraron los polioles que contienen fósforo según la invención basados en una fosforilación parcial de polialcoholes. La síntesis es una reacción fácil de una etapa basada en materias primas económicas. Debido

a la diversidad de polioles que pueden usarse como materiales de partida, puede obtenerse fácilmente una amplia gama de polioles que contienen fósforo para ajustar las prestaciones y el procesamiento según se desee.

Los polioles que contienen fósforo según la presente invención funcionan como retardantes de la llama y, al mismo tiempo, pueden mejorar las propiedades mecánicas (o impedir el deterioro de propiedades tal como se observa con retardantes de la llama no reactivos). La retardancia de la llama no solo se ve influida por el contenido en fósforo sino sin embargo por la funcionalidad OH así como por el tipo de polialcohol lo que indica efectos sinérgicos.

Variando el grado de fosforilación parcial, puede ajustarse el índice de hidroxilo de la molécula hiperramificada hasta índices de OH habituales para espuma o bien flexible o bien rígida. Por tanto, el poliol que contiene fósforo puede combinarse fácilmente con polioles habituales y mostrar una interferencia mínima sobre la formación de espuma. Por tanto, se proporcionan retardantes de la llama personalizados para espumas de poliuretano flexibles y rígidas.

El poliol que contiene fósforo según la presente invención comprende al menos un grupo que contiene fósforo. Este al menos un grupo que contiene fósforo es preferiblemente un grupo de la fórmula general (II):



(II)

en la que

Y representa O o S,

t es 0 o 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10.

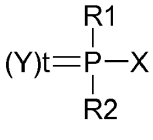
R1 y R2, idénticos o diferentes, son preferiblemente alquilo C1-C16, alcoxilo C1-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo o ariloxilo. Y es preferiblemente O y t es preferiblemente 1.

Es particularmente preferible que R1 y R2 sean idénticos, siendo cada uno fenilo, metoxi-fenilo, tolilo, furilo, ciclohexilo, fenoxilo, bencilo, benciloxilo, etoxilo o metoxilo.

El poliol que contiene fósforo también puede comprender dos o más grupos diferentes que contienen fósforo , preferiblemente dos o más grupos diferentes de la fórmula general (II). El fósforo está presente preferiblemente en forma de grupos fosfato o fosfinato.

Según una realización adicional, la presente invención se refiere por tanto a un poliol que contiene fósforo tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el fósforo está presente en forma de grupos fosfato o fosfinato.

Para producir los polioles que contienen fósforo que comprenden al menos un grupo que contiene fósforo, según la presente invención, preferiblemente se hace reaccionar al menos un poliol con un compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I):



(I)

en la que X representa Cl, Br, I, alcoxilo o hidrógeno,

Y representa O o S,

t es 0 o 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10.

Los compuestos de la fórmula (I) se conocen y están comercialmente disponibles, o pueden prepararse usando rutas de síntesis bien conocidas a partir de la bibliografía. Se describen rutas de síntesis a modo de ejemplo en Science of Synthesis 42 (2008); Houben Weyl E1-2 (1982); Houben Weyl 12 (1963-1964)].

La reacción de al menos un poliol y el compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I) puede tener lugar en presencia de una base.

Los ejemplos de bases adecuadas son hidruros de metal, tales como hidruro de sodio, o bases de amina no nucleófilas, tales como trietilamina o base de Hunig, aminas bicíclicas, tales como DBU, N-metilimidazol o N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, piridina o piridinas sustituidas, tales como lutidina. Se prefieren particularmente trietilamina y N-metilimidazol. Las cantidades usadas de las bases en este caso son generalmente equimolares. Sin embargo, las bases también pueden usarse en exceso o, si resulta apropiado, como disolvente.

Los polioles usados para la preparación de los polioles que contienen fósforo según la presente invención pueden ser generalmente cualquier poliol adecuado que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, siendo ejemplos aquellos que tienen una funcionalidad de desde 3 hasta 8, preferiblemente 3, 4 o 5, y preferiblemente un peso molecular de desde 100 hasta 700. Por tanto, es posible, a modo de ejemplo, usar polioles seleccionados del grupo de los poliéter-polioles, poliéster-polioles y mezclas de los mismos.

Por tanto, el poliol que contiene fósforo de la presente invención tiene una funcionalidad OH desde 2 hasta 4.

Además, el poliol que contiene fósforo de la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular de desde 100 hasta 700 g/mol. Según una realización adicional, la presente invención se refiere por tanto a un poliol que contiene fósforo tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el poliol que contiene fósforo tiene un peso molecular de desde 100 hasta 700 g/mol.

A modo de ejemplo, se producen polieteroles a partir de epóxidos, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, o a partir de tetrahidrofurano, usando compuestos de partida que contienen hidrógeno activo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, fenoles, aminas, ácidos carboxílicos, agua o compuestos basados en materiales naturales, por ejemplo, sacarosa, sorbitol o manitol, con el uso de un catalizador. Preferiblemente, los polieteroles producidos a partir de óxido de propileno y/u óxido de etileno se usan como polioles.

Los polioles tienen preferiblemente un índice de OH en el intervalo de 2 a 800 mg de KOH/g, en particular en el intervalo de 25 a 200 mg de KOH/g, más particularmente en el intervalo de 100 a 150 mg de KOH/g.

Las cantidades que se hacen reaccionar de los materiales de partida son generalmente estequiométricas con respecto al grado deseado de funcionalización. Puede resultar ventajoso usar un exceso del componente de fósforo con respecto a las funcionalidades hidroxilo del poliol. Puede lograrse una fosforilación parcial aleatoria usando menos de la cantidad estequiométrica del componente de fósforo. Las razones de los materiales de partida usadas son preferiblemente tales que el contenido en fósforo del poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo, es de al menos el 7% en peso.

Preferiblemente el contenido en fósforo del poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo, está en el intervalo de desde el 7 hasta el 12% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 7 hasta el 9% en peso. Según una realización adicional, la presente invención se refiere por tanto a un poliol que contiene fósforo tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el poliol que contiene fósforo tiene un contenido en fósforo de desde el 7 hasta el 12% en peso basándose en el peso total del poliol que contiene fósforo.

Otra condición previa para el contenido en fósforo mencionado en este caso, junto con la cantidad de compuesto de la fórmula (I), es la presencia de grupos OH suficientes en el poliol que contiene fósforo. Estas cantidades pueden ajustarse mediante una realización apropiada de la reacción durante la producción del poliol que contiene fósforo, en particular mediante la proporción de los polioles al menos trifuncionales, y el tiempo de reacción, que controla la conversión y por tanto el peso molecular del poliol resultante. En este caso, es posible que la totalidad, o una porción, de los grupos OH dentro del poliol se hagan reaccionar con el componente de fósforo.

En este caso, la reacción para producir el poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo, se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente. Disolventes adecuados para las reacciones de fosforilación son disolventes orgánicos inertes, tales como DMSO, hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano o clorobenceno. Disolventes que son adicionalmente adecuados son éteres, tales como dietil éter, metil terc-butil éter, dibutil éter, dioxano o tetrahidrofurano. Disolventes que son adicionalmente adecuados son hidrocarburos, tales como hexano, benceno o tolueno. Disolventes que son adicionalmente adecuados son nitrilos, tales como acetonitrilo o propionitrilo. Disolventes que son adicionalmente adecuados son cetonas, tales como acetona, butanona o terc-butil metil cetona. También es posible usar una mezcla de los disolventes y también es posible trabajar sin disolvente.

La reacción se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de desde 0ºC hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, preferiblemente desde 0ºC hasta 110ºC, de manera particularmente preferible a desde temperatura ambiente hasta 110ºC.

Las mezclas de reacción se someten a tratamiento final de la manera habitual, por ejemplo, mediante filtración, mezclado con agua, separación de las fases y, si resulta apropiado, purificación cromatográfica de los productos brutos. Los productos adoptan algunas veces la forma de aceites de alta viscosidad, que se liberan de constituyentes volátiles,

o se purifican, a presión reducida y a temperatura ligeramente elevada. En la medida en que los productos resultantes sean sólidos, el procedimiento de purificación también puede usar recristalización o digestión.

El poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo, se usa como retardante de la llama. El poliol que contiene fósforo de la invención puede usarse en la reticulación de polímeros, por ejemplo, en poliuretano, por ejemplo, espumas de poliuretano.

Si el poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo, se usa en materiales termoplásticos, incluyendo en poliuretano termoplástico, el poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo, comprende preferiblemente menos del 10%, y con particular preferencia menos del 2%, y en particular nada, de grupos OH libres, basándose en cada caso en la totalidad de grupos que contienen fósforo y grupos OH. Esto se logra mediante reacción del poliol que contiene fósforo de la invención con el compuesto de la fórmula general (II) en una razón apropiada.

Para los fines de la invención, poliuretano comprende todos los productos de poliadición de poliisocianato conocidos. Estos comprenden aductos de isocianato y alcohol, y también comprenden poliuretanos modificados que pueden comprender estructuras de isocianurato, estructuras de alofanato, estructuras de urea, estructuras de carbodiimida, estructuras de uretonimina y estructuras de biuret, y que pueden comprender aductos de isocianato adicionales. Estos poliuretanos de la invención comprenden en particular productos de poliadición de poliisocianato sólidos, por ejemplo, productos termoestables, y espumas basadas en productos de poliadición de poliisocianato, por ejemplo, espumas flexibles, espumas semirrígidas, espumas rígidas o espumas integrales, y también aglutinantes y recubrimientos de poliuretano. Para los fines de la invención, el término poliuretanos también incluye combinaciones de polímeros que comprenden poliuretanos y polímeros adicionales, y también espumas compuestas por dichas combinaciones de polímeros. Es preferible que los polioles que contienen fósforo de la invención, que comprenden al menos un grupo que contiene fósforo, se usen en la producción de espumas de poliuretano.

Para los fines de la invención, las espumas de poliuretano son espumas según la norma DIN 7726. El valor de esfuerzo de compresión para espumas de poliuretano flexibles de la invención a una compresión del 10%, o la resistencia a la compresión de estas espumas según la norma DIN 53 421/DIN EN ISO 604, es de 15 kPa o menos, preferiblemente desde 1 hasta 14 kPa, y en particular desde 4 hasta 14 kPa. El valor de esfuerzo de compresión para espumas de poliuretano semirrígidas de la invención a una compresión del 10% según la norma DIN 53 421/DIN EN ISO 604 es desde más de 15 hasta menos de 80 kPa. El factor de celdas abiertas según la norma DIN ISO 4590 de las espumas de poliuretano semirrígidas de la invención y de las espumas de poliuretano flexibles de la invención es preferiblemente mayor del 85%, de manera particularmente preferible mayor del 90%. Se encuentran detalles adicionales referentes a espumas de poliuretano flexibles de la invención y a espumas de poliuretano semirrígidas de la invención en “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 5.

El valor de esfuerzo de compresión para espumas de poliuretano rígidas de la invención a una compresión del 10% es mayor de o igual a 80 kPa, preferiblemente mayor de o igual a 120 kPa, de manera particularmente preferible mayor de o igual a 150 kPa. El factor de celdas abiertas según la norma DIN ISO 4590 para la espuma de poliuretano rígida es además mayor del 80%, preferiblemente mayor del 90%. Se encuentran detalles adicionales referentes a espumas de poliuretano rígidas de la invención en “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 6.

Para los fines de esta invención, las espumas de poliuretano elastoméricas son espumas de poliuretano según la norma DIN 7726, en las que no muestran ninguna deformación residual más allá del 2% de su grosor inicial 10 minutos después de una breve deformación que asciende hasta el 50% de su grosor según la norma DIN 53 577. Esta espuma puede ser una espuma de poliuretano rígida, una espuma de poliuretano semirrígida o una espuma de poliuretano flexible.

Las espumas de poliuretano integrales son espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 que tienen una zona marginal en la que la densidad es mayor que en el núcleo, como resultado del procedimiento de conformación. En este caso, la densidad global, calculado el promedio a lo largo del núcleo y la zona marginal, está preferiblemente por encima de 100 g/l. Para los fines de la invención, las espumas de poliuretano integral pueden ser de nuevo espumas de poliuretano rígidas, espumas de poliuretano semirrígidas o espumas de poliuretano flexibles. Se encuentran detalles adicionales referentes a las espumas de poliuretano integral de la invención en “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

En este caso, se obtienen poliuretanos mezclando isocianatos (a) con polioles (b), con un poliol que contiene fósforo según la invención (c) y, si resulta apropiado, con un agente de soplado (d), con un catalizador (e) y con otros agentes auxiliares y aditivos (f) para dar una mezcla de reacción y permitiendo que se complete la reacción.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un poliuretano que comprende la reacción de al menos un isocianato (a), al menos un poliol (b) y al menos un poliol que contiene fósforo tal como se dio a conocer anteriormente o un poliol que contiene fósforo que puede obtenerse u obtenido según el procedimiento tal como se dio a conocer anteriormente.

Los componentes de poliisocianato (a) usados para producir los poliuretanos de la invención comprenden todos los poliisocianatos conocidos para producir poliuretanos. Estos comprenden los isocianatos di o polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos a partir de la técnica anterior, y también cualquier mezcla deseada de los mismos. Ejemplos son 2,2", 2,4" y 4,4"-diisocianato de difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos y de homólogos de diisocianato de difenilmetano que tienen un número mayor de anillos (polímero de MDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y sus oligómeros, 2,4 ó 2,6-diisocianato de tolileno (TDI) y mezclas de los mismos, diisocianato de tetrametileno y sus oligómeros, diisocianato de hexametileno (HDI) y sus oligómeros, diisocianato de naftileno (NDI) y mezclas de los mismos.

Es preferible usar 2,4 y/o 2,6-diisocianato de tolileno (TDI) o una mezcla de los mismos, diisocianatos de difenilmetano monoméricos y/o homólogos de diisocianato de difenilmetano que tienen un número mayor de anillos (polímero de MDI) y mezclas de los mismos. Otros isocianatos posibles se facilitan a modo de ejemplo en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulos 3.2 y 3.3.2.

El componente de poliisocianato (a) puede usarse en forma de prepolímeros de poliisocianato. Dichos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar un exceso de poliisocianatos (constituyente (a-1)) descritos anteriormente con polioles (constituyente (a-2)), por ejemplo, a temperaturas de desde 30 hasta 100ºC, preferiblemente de aproximadamente 80ºC, para dar el prepolímero.

El experto en la técnica conoce los polioles (a-2) y se describen a modo de ejemplo en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane" [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 3.1. Por tanto, a modo de ejemplo, los polioles usados también pueden comprender los polioles descritos a continuación en (b). En una realización particular en este caso, el prepolímero de poliisocianato también puede comprender el poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo.

Los polioles que pueden usarse comprenden todos los compuestos (b) conocidos para la producción de poliuretano y que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, siendo ejemplos aquellos que tienen una funcionalidad de desde 2 hasta 8 y un peso molecular de desde 400 hasta 15.000. Por tanto, es posible a modo de ejemplo usar polioles seleccionados del grupo de los poliéter-polioles, poliéster-polioles y mezclas de los mismos.

A modo de ejemplo, se producen polieteroles a partir de epóxidos, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, o a partir de tetrahidrofurano, usando compuestos de partida que contienen hidrógeno activo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, fenoles, aminas, ácidos carboxílicos, agua o compuestos basados en materiales naturales, por ejemplo, sacarosa, sorbitol o manitol, con el uso de un catalizador. En este caso pueden mencionarse catalizadores básicos o catalizadores de cianuro de metal doble, tal como se describe a modo de ejemplo en los documentos PCT/EP2005/010124, EP 90444 o WO 05/090440.

A modo de ejemplo, se producen poliesteroles a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y a partir de alcoholes polifuncionales, a partir de politioéter-polioles, a partir de poliesteramidas, a partir de poliacetales que contienen grupos hidroxilo y/o a partir de polioles que contienen fósforo alifáticos que contienen grupos hidroxilo, preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación. Otros polioles posibles se facilitan a modo de ejemplo en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 3.1.

Los polioles (b) también comprenden agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación. La masa molar de los agentes de extensión de cadena y los agentes de reticulación es de menos de 400 g/mol, y el término usado en este caso para moléculas que tienen dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato es agentes de extensión de cadena, mientras que el término usado para moléculas que tienen más de dos hidrógenos reactivos frente a isocianato es agentes de reticulación. Aunque en este caso es posible omitir el agente de extensión de cadena o el agente de reticulación, la adición de agentes de extensión de cadena o agentes de reticulación o bien, si resulta apropiado, una mezcla de los mismos, ha demostrado ser ventajosa para modificar las propiedades mecánicas, por ejemplo, la dureza.

Si se usan agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación, es posible usar los agentes de extensión de cadena y/o los agentes de reticulación que se conocen para la producción de poliuretanos. Estos son preferiblemente compuestos de bajo peso molecular que tienen grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, siendo ejemplos glicerol, trimetilol-propano, glicol y diaminas. Otros agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación de bajo peso molecular posibles se facilitan a modo de ejemplo en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulos 3.2 y 3.3.2.

Se usa un poliol que contiene fósforo de la invención, que comprende al menos un grupo que contiene fósforo, como componente (c). La proporción de poliol que contiene fósforo que comprende al menos un grupo que contiene fósforo (c), también denominado a continuación en el presente documento poliol que contiene fósforo (c), no está sujeta en este caso a ninguna restricción y depende principalmente del grado de retardancia de la llama que va a lograrse.

Además, según la presente invención, es posible ajustar el poliol que contiene fósforo con respecto al poliol (b) usado para la preparación del poliuretano, por ejemplo, eligiendo un peso molecular adecuado. Por tanto, es posible obtener,

por ejemplo, propiedades mecánicas mejoradas del poliuretano preparado. Según la presente invención, también es posible usar una mezcla de dos o más polioles que contienen fósforo diferentes.

La proporción de poliol que contiene fósforo en este caso puede variar a modo de ejemplo entre el 0,1 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 40% en peso, y de manera particularmente preferible entre el 2 y el 30% en peso, basándose en cada caso en el peso total de los componentes (a) a (e). El contenido en fósforo en el poliuretano acabado en este caso es preferiblemente desde el 0,01 hasta el 10% en peso, de manera particularmente preferible desde el 0,05 hasta el 5% en peso, y en particular desde el 0,1 hasta el 5% en peso, basándose en cada caso en el peso total del poliuretano.

La proporción de poliol que contiene fósforo usado basándose en la cantidad total de poliol usado puede ajustarse. A modo de ejemplo, la proporción de poliol que contiene fósforo basándose en la cantidad total de poliol está en el intervalo del 1 al 30%, preferiblemente en el intervalo del 5 al 20% para la preparación de una espuma flexible. A modo de ejemplo, la proporción de poliol que contiene fósforo basándose en la cantidad total de poliol está en el intervalo del 2 al 50%, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40% para la preparación de una espuma rígida.

Según una realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un poliuretano tal como se dio a conocer anteriormente, en el que al menos un poliol que contiene fósforo se usa en una cantidad del 1 al 30% del total de todos los polioles usados o en una cantidad del 2 al 50% del total de todos los polioles usados.

Las mezclas de reacción de la invención también comprenden preferiblemente agentes de soplado (d) si el poliuretano está destinado a adoptar la forma de espuma de poliuretano. En este caso, es posible usar cualquiera de los agentes de soplado conocidos para producir poliuretanos. Estos pueden comprender agentes de soplado químicos y/o físicos. Estos agentes de soplado se describen a modo de ejemplo en “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 3.4.5. El término agentes de soplado químicos se usa en este caso para compuestos que forman productos gaseosos mediante reacción con isocianato. Ejemplos de estos agentes de soplado son agua y ácidos carboxílicos. El término agentes de soplado físicos se usa en este caso para compuestos que se han disuelto o emulsionado en los materiales de partida para la producción de poliuretano y que se evaporan en las condiciones de formación de poliuretano. A modo de ejemplo, estos son hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, por ejemplo, alcanos perfluorados, tales como perfluorohexano, fluoroclorocarbonos y éteres, ésteres, cetonas, acetales y/o una forma líquida de dióxido de carbono. La cantidad usada del agente de soplado en este caso puede ser según se desee. La cantidad usada del agente de soplado es preferiblemente de tal manera que la densidad de la espuma de poliuretano resultante es desde 10 hasta 1000 g/l, de manera particularmente preferible desde 20 hasta 800 g/l, y en particular desde 25 hasta 200 g/l.

Los catalizadores (e) usados pueden comprender cualquiera de los catalizadores habitualmente usados para la producción de poliuretano. Estos catalizadores se describen a modo de ejemplo en “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 3.4.1. Los ejemplos de los usados en este caso son compuestos organometálicos, preferiblemente compuestos de organoestaño, por ejemplo, sales estannosas de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato estannoso, octoato estannoso, etilhexanoato estannoso y laurato estannoso, y las sales de dialquil-estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, maleato de dibutil-estaño y diacetato de dioctil-estaño, y también carboxilatos de bismuto, tales como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto, o una mezcla. Otros catalizadores posibles son catalizadores de amina básica. Ejemplos de estos son amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil y N-etil-N-ciclohexilmorfolina, N,N,N’,N’-tetrametiletilendiamina, N,N,N’,N’-tetrametilbutanodiamina, N,N,N’,N’-tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, tetrametildiaminoetil éter, bis(dimetilaminopropil)urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo[3.3.0]octano, y preferiblemente 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Los catalizadores pueden usarse individualmente o en forma de mezclas. Si resulta apropiado, los catalizadores (e) usados comprenden mezclas de catalizadores de metal y de catalizadores de amina básica.

Particularmente si se usa un exceso relativamente grande de poliisocianato, otros catalizadores que pueden usarse son: tris(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotriazinas, preferiblemente tris(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio, y alcoholatos de metales alcalinos, tales como metóxido de sodio e isopropóxido de potasio, y también las sales de metales alcalinos o de amonio de ácidos carboxílicos, por ejemplo, formiato de potasio o formiato de amonio, o los acetatos u octoatos correspondientes.

Ejemplos de la concentración de los catalizadores (e) que puede usarse son desde el 0,001 hasta el 5% en peso, en particular desde el 0,05 hasta el 2% en peso en forma de catalizador o combinación de catalizadores, basándose en el peso del componente (b).

También es posible usar agentes auxiliares y/o aditivos (f). En este caso, es posible usar cualquiera de los agentes auxiliares y aditivos conocidos para producir poliuretanos. A modo de ejemplo, pueden mencionarse sustancias

tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores de celdas, agentes de desmoldeo, cargas, colorantes, pigmentos, retardantes de la llama, estabilizadores frente a hidrólisis y sustancias fungistáticas y bacteriostáticas. Estas sustancias se describen a modo de ejemplo en “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 3.4.4 y de 3.4.6 a 3.4.11.

Cuando se produce el poliuretano de la invención, las cantidades que se hacen reaccionar de los poliisocianatos (a), los polioles (b), los polioles que contienen fósforo (c) y, si resulta apropiado, los agentes de soplado (d) son generalmente de tal manera que la razón de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto al número total de átomos de hidrógeno reactivos en los componentes (b), (c) y, si resulta apropiado, (d) es desde 0,75 hasta 1,5:1, preferiblemente desde 0,80 hasta 1,25:1. Si los materiales de plástico celulares comprenden al menos algunos grupos isocianurato, la razón usada de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto al número total de átomos de hidrógeno reactivos en el componente (b), (c) y, si resulta apropiado, (d) y (f) es habitualmente desde 1,5 hasta 20:1, preferiblemente desde 1,5 hasta 8:1. En este caso, una razón de 1:1 corresponde a un índice de isocianato de 100.

Hay respectivamente muy poca diferencia cuantitativa y cualitativa entre los materiales de partida específicos (a) a (f) usados para producir poliuretanos de la invención cuando el poliuretano que va a producirse de la invención es un poliuretano termoplástico, una espuma flexible, una espuma semirrígida, una espuma rígida o una espuma integral. Por tanto, a modo de ejemplo, la producción de poliuretanos sólidos no usa ningún agente de soplado, y para poliuretano termoplástico los materiales de partida usados son de manera predominante estrictamente difuncionales. También es posible a modo de ejemplo usar la funcionalidad y la longitud de cadena del compuesto de peso molecular relativamente alto que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos para hacer variar la elasticidad y dureza del poliuretano de la invención. Este tipo de modificación la conoce el experto en la técnica.

A modo de ejemplo, los materiales de partida para producir un poliuretano sólido se describen en los documentos EP 0989146 o EP 1460094, los materiales de partida para producir una espuma flexible se describen en los documentos PCT/EP2005/010124 y EP 1529792, los materiales de partida para producir una espuma semirrígida se describen en “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Manual de plásticos, volumen 7, Poliuretanos], Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993, capítulo 5.4, los materiales de partida para producir una espuma rígida se describen en el documento PCT/EP2005/010955, y los materiales de partida para producir una espuma integral se describen en el documento EP 364854, la patente estadounidense n.º 5.506.275 o el documento EP 897402. En cada caso, el poliol que contiene fósforo (c) también se añade entonces a los materiales de partida descritos en dichos documentos.

En otra realización de la presente invención, el poliol que contiene fósforo (c) tiene grupos OH. En este caso, el poliol que contiene fósforo (c) está preferiblemente adaptado con respecto a la funcionalidad y el índice de OH de tal manera que solo hay una ligera alteración de las propiedades mecánicas del polímero resultante, o de hecho preferiblemente una mejora de las mismas. Al mismo tiempo, se minimiza el cambio en el perfil de procesamiento. Este tipo de adaptación puede lograrse a modo de ejemplo ya que el índice de OH y la funcionalidad del compuesto (c) están dentro de la región del índice de OH y la funcionalidad del poliol usado para la producción de poliuretano.

Si el poliol que contiene fósforo (c) tiene grupos OH, la producción de espumas de poliuretano flexibles usa preferiblemente, como poliol que contiene fósforo (c), un compuesto que tiene un índice de OH de desde 2 hasta 200 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible desde 10 hasta 180 mg de KOH/g y en particular desde 20 hasta 100 mg de KOH/g, con una funcionalidad OH que es de desde 2 hasta 4, de manera particularmente preferible desde 2,1 hasta 3,8 y en particular desde 2,5 hasta 3,5.

Si el poliol que contiene fósforo (c) tiene grupos OH, la producción de espumas de poliuretano rígidas usa preferiblemente, como poliol que contiene fósforo (c), un compuesto que tiene un índice de OH que es preferiblemente desde 2 hasta 800 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible desde 50 hasta 600 mg de KOH/g y en particular desde 100 hasta 400 mg de KOH/g, con una funcionalidad OH que es desde 2 hasta 4.

Si el poliol que contiene fósforo (c) tiene grupos OH, la producción de poliuretano termoplástico (TPU) usa preferiblemente, como poliol que contiene fósforo (c), un compuesto que tiene un índice de OH de desde 2 hasta 600 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible desde 10 hasta 400 mg de KOH/g y en particular desde 20 hasta 200 mg de KOH/g, con una funcionalidad OH que es preferiblemente desde 1,8 hasta 2,2, de manera particularmente preferible desde 2,9 hasta 2,1 y en particular 2,0.

Si se produce una espuma de poliisocianurato, usando una razón/proporción de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto al número total de átomos de hidrógeno reactivos en el componente (b), (c) y, si resulta apropiado, (d) y (f) que es desde 1,5 hasta 20:1, la funcionalidad OH del componente (c) es preferiblemente desde 2 hasta 3, con un índice de OH que es preferiblemente desde 20 hasta 800 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible desde 50 hasta 600 mg de KOH/g y en particular desde 100 hasta 400 mg de KOH/g.

Sin embargo, también es posible en todos los casos usar cualquiera de los polioles que contienen fósforo (c).

Es preferible en este caso que el poliol que contiene fósforo que comprende al menos un grupo que contiene fósforo (c) sea soluble en los polioles (b). En este caso, “soluble” significa que después de 24 h de reposo a 50ºC no se ha formado ninguna segunda fase que sea visible a simple vista en una mezcla del componente de poliol (b) y componente (c) en la razón correspondiente a la cantidad posteriormente usada para producir el poliuretano. En este caso, la solubilidad

puede mejorarse a modo de ejemplo mediante funcionalización del componente (c) o, respectivamente, el poliol que contiene fósforo de la invención, por ejemplo, usando óxido de alquileno.

La presente invención también se refiere al uso de un poliol que contiene fósforo tal como se dio a conocer anteriormente o un poliol que contiene fósforo que puede obtenerse u obtenido según el procedimiento tal como se dio a conocer anteriormente como retardante de la llama. Además, la presente invención se refiere al uso de un poliol que contiene fósforo tal como se dio a conocer anteriormente o un poliol que contiene fósforo que puede obtenerse u obtenido según el procedimiento tal como se dio a conocer anteriormente para la preparación de un poliuretano con propiedades de inflamabilidad mejoradas.

La presente invención también se refiere a un poliuretano que puede obtenerse u obtenido mediante un procedimiento para la preparación de un poliuretano tal como se dio a conocer anteriormente. Según una realización adicional, la presente invención se refiere a un poliuretano tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el poliuretano es una espuma de poliuretano.

A continuación se usarán ejemplos para ilustrar la invención.

Ejemplos

1. Síntesis de un poliol que contiene fósforo

En un reactor Miniplant de 6 l se disolvió el poliol (glicerol, etoxilado (> 1 < 6,5 mol de EO); 787 g, 2,5 mol) en cloruro de metileno (3 l) y trietilamina (323 g, 3,2 mol) bajo una atmósfera inerte (inertización con N_2). Se añadió cloro-difenilfosfato (839 g, 3,1 mol) durante 45 min (tasa de dosificación: 1119 g/h). La temperatura de reacción no superó 33ºC durante la dosificación de cloro-difenilfosfato. Tras completarse la dosificación, se agitó la mezcla de reacción en condiciones de reflujo (temperatura interna: 42ºC), después a temperatura ambiente durante 12 h adicionales.

Después de eso, se extrajo posteriormente la mezcla de reacción con agua (1 x 1,5 l), NaOH (1 x 1,0 l, al 5% p/p) y agua (2 x 1,0 l), respectivamente. Se desecharon las fases acuosas. Se secó la fase orgánica resultante sobre $MgSO_4$ (1,5 kg) durante la noche y se filtró usando una frita de filtro de vidrio (D3). Se lavó la torta de filtro con cloruro de metileno adicional (0,5 l). Se combinaron las fases acuosas y se eliminó cuantitativamente el cloruro de metileno a vacío mediante destilación (condiciones finales: 7 mbar, (0,7 kPa), 80ºC).

Se aisló el producto como un aceite incoloro transparente (1087 g).

Índice de OH:	100 mg de KOH/g, según la norma DIN 53240;
Índice de acidez:	<0,5 mg de KOH/g según la norma DIN EN ISO 2114
Contenido en fósforo:	7,4% (análisis elemental).

2. Síntesis de poliuretanos

2.1 Síntesis de una espuma flexible de poliuretano

Se produjeron espumas de poliuretano tal como se indica en la tabla 1 y la tabla 2 mezclando en primer lugar todos los componentes excepto por los catalizadores de metal y el isocianato. Después se añadieron los catalizadores de metal si resulta apropiado y se incorporaron asimismo mediante agitación. Se pesó el isocianato por separado y después se añadió al componente de poliol. Se mezcló la mezcla hasta que comenzó la reacción y después se vertió en una caja de metal revestida con una película de plástico. El tamaño total del lote fue en cada caso de 1800 g. La espuma completó su reacción durante la noche y se separó mediante corte para dar muestras de ensayo.

Tabla 1:

	V1	**E1**	**E2**	**E3**
Componente A:				
Poliol 1	66,70	80	66,70	66,70
Poliol 2	33,30	20	33,30	33,30
Tegostab B8681	0,50	0,50	0,50	0,50
Dabco 33 LV	0,15	0,15	0,15	0,15
Niax A1	0,05	0,05	0,05	0,05
Dietanolamina (al 80% en agua)	1,49	1,49	1,49	0,75
Ortegol 204	1,50	1,50	1,50	0,75
Kosmos 29	0,30	0,20	0,25	0,18
Agua	2,55	2,10	2,10	2,30
TCPP	12,00			
P-Poliol 1		12,00		
P-Poliol 2			12,00	
P-Poliol 3				11,97
Componente B:: TDI	100	100	100	100

Índice:	107	107	107	107
Datos mecánicos:				
Densidad [g/l]	35,5	34,2	36,1	32,6
CLD (40%) [kPa]	3,6	3,5	3,3	4
Rebote de bola [%]	54	52	55	44
CS 22 h/70ºC/50% [%]	7	6,4	10,5	11,4
Resistencia a la tracción [kPa]	100	86	98	121
Elongación a la rotura [%]	109	109	96	140
Resistencia al desgarro [N/mm]	0,58	0,95	0,50	0,67
Flujo de aire [dm^3/s]	0,838	0,786	0,799	0,761
California TB 117				
Longitud de carbonización promedio [mm]	57	71	64	50
Longitud de carbonización máxima [mm]	64	86	66	55
Llama residual promedio [s]	0	0	0	0
Llama residual máxima [s]	0	0	0	0

Se usaron los siguientes compuestos

Poliol 1:	polioxipropileno-polioxietileno-poliol basado en glicerina; índice de OH: 35 mg de KOH/g; funcionalidad: 2,7
Poliol 2:	poliol de injerto basado en estireno-acrilonitrilo; contenido en sólidos: 45%; polioxipropilen-oxietileno-poliol basado en glicerina; índice de OH: 20 mg de KOH/g; funcionalidad: 2,7
Sistema de catalizadores 1:	sistema de catalizadores convencional compuesto por catalizador de metal y catalizador de amina
Sistema de catalizadores 2:	catalizadores de amina con los centros reactivos parcialmente ocupados por ácido fórmico
Isocianato 1:	mezcla de 2,4 y 2,6-diisocianato de tolueno
P-Poliol 1:	producto de condensación de difenilclorofosfato y poliol 3; índice de OH: 8 mg de KOH/g; contenido en P del 7,9%
P-Poliol 2:	producto de condensación de difenilclorofinato y poliol 4; índice de OH: 137 mg de KOH/g; contenido en P del 7,3%
P-Poliol 3:	producto de condensación de difenilclorofosfato y poliol 4; índice de OH: 112 mg de KOH/g; contenido en P del 7,3%
TCPP:	tris(clorisopropil)fosfato, retardante de la llama que contiene halógeno comercialmente disponible, contenido en P del 9,46%
Poliol 3:	glicerina propoxilada; índice de OH: 400 mg de KOH/g.
Poliol 4:	glicerina etoxilada; índice de OH: 535 mg de KOH/g.

Se usaron los siguientes métodos para determinar las propiedades:

Densidad en kg/m^3:	Norma DIN EN ISO 845
Resistencia a la compresión en kPa:	Norma DIN EN ISO 3386
Resiliencia al rebote en %:	Norma DIN EN ISO 8307
Permeabilidad al aire en dm^3/s:	Norma DIN EN ISO 7231
Retardancia de la llama:	Norma California TB 117 A

La norma California TB 117 A es un ensayo de quemador a pequeña escala vertical para espuma de PU flexible. Las geometrías de muestras son 30,5 x 7,5 x 1,3 cm. Se prende la espuma mediante una llama de 3,8 cm durante 12 s.

Se pasa el ensayo si:

(a) La longitud quemada promedio máxima de todas las muestras es menor de 15 cm

(b) La longitud quemada máxima de cada muestra respectiva es menor de 20 cm

(c) El tiempo de postcombustión promedio no es superior a 5 s.

(d) El tiempo de postcombustión individual de cada muestra no es superior a 10 s.

(e) El tiempo de incandescencia residual promedio no es superior a 15 s.

(f) El ensayo se realiza antes y después de acondicionar durante 24 h a 104ºC.

Se pasa el ensayo si, para todas las muestras, se cumplen las especificaciones o si 1 muestra no pasa y las 5 muestras adicionales pasan. La tabla 1 muestra que las espumas de poliuretano flexibles libres de halógeno de la invención

muestran una retardancia de la llama muy buena, similar a, o mejor que, la de las espumas comparativas que se prepararon usando TCPP comercialmente disponible con un contenido en fósforo similar o incluso superior.

También se encuentra que las propiedades mecánicas de las espumas se mejoran en vez de alterarse, a pesar de la presencia de los retardantes de la llama según la presente invención.

2.2 Síntesis de una espuma rígida de poliuretano

Se preparó una espuma rígida de poliuretano tal como se resume en la tabla 2.

Se usó la siguiente formulación:

- 46,5 partes de poliéster-poliol basado en ácido tereftálico y DEG, índice de OH: 243 mg de KOH/g

- 25 partes de sorbitol propoxilado, índice de OH: 495 mg de KOH/g

- 6 partes de polietilenglicol, índice de OH: 190

- 20 partes de retardante de la llama

- 2,5 partes de estabilizador Niax l-6635 disponible de la empresa Momentive

- 0,7 partes de acetato de potasio

- 0,4-0,7 partes de Niax A1, disponible de la empresa Momentive

- 1,3-1,6 partes de agua

- 7 partes de n-pentano

- Lupranat M 50, MDI polimérico de la empresa BASF con un contenido en NCO del 31,5% en una cantidad como para dar un índice de NCO de 190.

Se mezclan y agitan los polioles, estabilizadores, retardantes de la llama, catalizadores y agentes de soplado. Posteriormente se añade el isocianato con agitación y se somete la mezcla completa a espumación para dar una espuma dura de poliuretano. Ajustando la cantidad de catalizador el tiempo de curado es de 45 segundos en cada caso. Se ajusta la densidad hasta una constante de 45 g/l mediante la cantidad de agente de soplado.

Tabla 2:

	V2	**V3**	**E4**	**E5**	**E6**	**E7**
TCPP	20					
DPK		20				
P-Poliol 1			20			
P-Poliol 4				20		
P-Poliol 2					20	
P-Poliol 5						20
agua	1,4	1,5	1,3	1,6	1,6	1,4
Niax A1	0,60	0,65	0,70	0,50	0,40	0,55
Perno: dureza después de 3 min (N)	78	79	-	-	-	94
Perno: dureza después de 4 min (N)	111	107	-	-	-	128
Perno: dureza después de 5 min (N)	132	127	-	-	-	146
Tiempo libre de pegajosidad (s)	68	73	64	63	63	58
Densidad (g/l)	45,2	44,3	44,2	44,8	44,8	45,1
Resistencia a la compresión (N/mm^2)	0,21	0,22	-	0,28	0,24	0,23
Módulo E (N/mm^2)	4,9	5,7	-	7,7	7,7	6,3
Ensayo de llama pasado	sí	no	sí	sí	sí	sí
Altura de llama (cm)	13,7	17,0	15,0	13,0	14,3	14,8

Se usaron los siguientes retardantes de la llama:

P-Poliol 4 (ejemplo de referencia): producto de condensación de difenilclorofinato y poliol 4; índice de OH: 127 mg de KOH/g; contenido en P del 6,9%

P-Poliol 5: producto de condensación de difenilclorofinato y poliol 4; índice de OH: 75 mg de KOH/g; contenido en P del 7,9%

DPK: difenilcresilfosfato

Tiempo libre de pegajosidad: se define como el periodo de tiempo entre el inicio de la agitación y el tiempo en el que no puede determinarse casi ningún efecto de pegajosidad cuando se toca la espuma con un vástago. El tiempo libre de pegajosidad es un indicador de la eficacia de la polimerización.

Perno: 3, 4 y 5 min después de mezclar los componentes se presiona un perno de acero, con una tapa esférica de 10 mm de radio, 10 mm al interior de la espuma formada mediante un aparato de ensayo de fatiga por tensión-compresión. La fuerza máxima para lograr esto (en N) es un indicador del grado de curado de la espuma. Como medida de la fragilidad de la espuma, se determina el tiempo en el que la superficie de la espuma muestra zonas de fractura visibles en el ensayo de perno. Cuanto antes aparecen zonas de fractura mayor es la fragilidad de la espuma.

El ensayo de llama se lleva a cabo según la norma EN ISO 11925-2.

La resistencia a la compresión y el módulo E se determinaron según la norma DIN 53421 / DIN EN ISO 604.

Los ejemplos en la tabla 2 demuestran que las espumas rígidas de poliuretano libres de halógeno según la invención muestran una excelente protección frente a la llama similar o igual a espumas comparativas que contienen halógeno. Además, se obtienen propiedades mecánicas mejoradas y altura de llama inferior.

2.3 Síntesis de una espuma rígida de PIR

Se preparó una espuma rígida de poliisocianurato tal como se resume en la tabla 3.

Se usó la siguiente formulación:

- 65 partes de poliéster-poliol basado en anhídrido del ácido ftálico y DEG, índice de OH: 215 mg de KOH/g

- 8 partes de polietilenglicol, índice de OH: 190 mg de KOH/g

- 25 partes de retardante de la llama

- 2 partes de estabilizador Tegostab B 8462 disponible de la empresa Evonik

- 0,7 partes de formiato de potasio

- 1,4-1,6 partes de Niax A1 disponible de la empresa Momentive

- 1,5-1,7 partes de ácido fórmico, al 85%

- 9 partes de n-pentano

- Lupranat M 50 como MDI polimérico de la empresa BASF con un contenido en NCO del 31,5% en una cantidad como para dar un índice de NCO de 330.

Se mezclan y agitan los polioles, estabilizadores, retardantes de la llama, catalizadores y agentes de soplado. Posteriormente se añade el isocianato con agitación y se somete la mezcla completa a espumación para dar una espuma dura de poliuretano. Ajustando la cantidad de catalizador el tiempo de curado es de 45 segundos en cada caso. Se ajusta la densidad hasta una constante de 45 g/l mediante la cantidad de agente de soplado.

Tabla 3:

	V4	**V5**	**E8**	**E9**
TCPP	20			
TEP		20		
P-Poliol 2			20	
P-Poliol 6				20
Ácido fórmico, al 85%	1,5	1,5	1,5	1,7
Niax A1	1,4	1,6	1,6	1,4
Tiempo libre de pegajosidad (s)	67	69	66	67
Densidad (g/l)	45,4	44,7	44,2	44,8
Resistencia a la flexión en 3 puntos (N/mm^2)	0,24	-	0,37	0,36
Resistencia a la compresión (N/mm^2)	0,22	0,23	0,27	0,28
Pasa la norma BKZ5	sí	sí	sí	sí
Altura de llama según la norma BKZ5 (cm)	7,0	8,3	7,8	7,3

Se usaron los siguientes retardantes de la llama:

P-Poliol 6: producto de condensación de difenilclorofinato y poliol 4; índice de OH: 123 mg de KOH/g; contenido en P del 7,1%
TEP: trietilfosfato

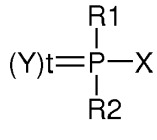
Ensayo según la norma BKZ5: en el ensayo de llama según la norma suiza BKZ/V, la altura de llama se mide en cm

Resistencia a la flexión: determinada según la norma DIN 53423. Se lleva a cabo la flexión en la dirección de desarrollo de la espuma.

Los ejemplos en la tabla 3 demuestran que las espumas rígidas de poliuretano libres de halógeno según la invención muestran una excelente protección frente a la llama en combinación con resistencia a la compresión y resistencia a la flexión mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Poliol que contiene fósforo, que puede obtenerse u obtenido mediante un procedimiento que comprende la reacción de al menos un poliol con un compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I):



(I)

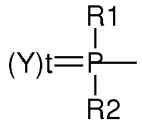
en la que X representa Cl, Br, I, alcoxilo o hidrógeno,

Y representa O o S,

t es 0 o 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10,

en el que el poliol que contiene fósforo comprende al menos un grupo que contiene fósforo de la fórmula general (II):



(II)

en la que

Y representa O o S,

t es 0 o 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10,

en el que el poliol se selecciona del grupo de los poliéter-polioles, poliéster-polioles y mezclas de los mismos, y

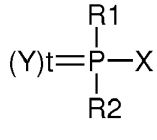
en el que el contenido en fósforo del poliol que contiene fósforo es de al menos el 7% en peso,

en el que el poliol que contiene fósforo tiene una funcionalidad OH de desde 2 hasta 4 y un peso molecular de desde 100 hasta 700 g/mol.

2. Poliol que contiene fósforo según la reivindicación 1, en el que el fósforo está presente en forma de grupos fosfato o fosfinato.

3. Poliol que contiene fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el poliol que contiene fósforo tiene un contenido en fósforo de desde el 7 hasta el 12% en peso basándose en el peso total del poliol que contiene fósforo.

4. Procedimiento para preparar un poliol que contiene fósforo, que comprende la reacción de al menos un poliol con un compuesto que contiene fósforo de la fórmula general (I):



(I)

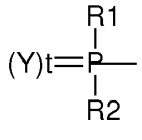
en la que X representa Cl, Br, I, alcoxilo o hidrógeno,

Y representa O o S,

t es 0 o 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10,

en el que el poliol que contiene fósforo comprende al menos un grupo que contiene fósforo de la fórmula general (II):



(II)

en la que

Y representa O o S,

t es 0 o 1,

R1 y R2 representan independientemente alquilo C1-C16, alquenilo C2-C16, alquinilo C2-C16, alcoxilo C1-C16, alquenoxilo C2-C16, alquinoxilo C2-C16, cicloalquilo C3-C10, cicloalcoxilo C3-C10, arilo, ariloxilo, (aril C6-C10)-alquilo C1-C16, (aril C6-C10)-alcoxilo C1-C16, (alquil C1-C16)-arilo C6-C10, (alquil C1-C16)-ariloxilo C6-C10,

en el que el poliol se selecciona del grupo de los poliéter-polioles, poliéster-polioles y mezclas de los mismos, y

en el que el contenido en fósforo del poliol que contiene fósforo es de al menos el 7% en peso,

en el que el poliol que contiene fósforo tiene una funcionalidad OH de desde 2 hasta 4 y un peso molecular de desde 100 hasta 700 g/mol.

5. Uso de un poliol que contiene fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o un poliol que contiene fósforo que puede obtenerse u obtenido según el procedimiento de la reivindicación 4 como retardante de la llama.

6. Uso de un poliol que contiene fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o un poliol que contiene fósforo que puede obtenerse u obtenido según el procedimiento de la reivindicación 4 para la preparación de un poliuretano con propiedades de inflamabilidad mejoradas.

7. Procedimiento para la preparación de un poliuretano que comprende la reacción de al menos un isocianato (a), al menos un poliol (b) y al menos un poliol que contiene fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o un poliol que contiene fósforo que puede obtenerse u obtenido según el procedimiento según la reivindicación 4.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el al menos un poliol que contiene fósforo se usa en una cantidad del 1 al 30% del total de todos los polioles usados.