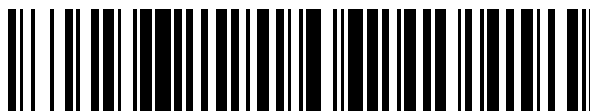


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 963**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08K 5/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2010** **PCT/EP2010/069980**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011** **WO11073352**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2010** **E 10798063 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 2513180**

54 Título: **Mezcla retardante de llama para espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

18.12.2009 IT MI20092226

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2019

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

BATTISTINI, ALESSIA;
SABADINI, ALESSIO;
BERTUCELLI, LUIGI y
CASAGRANDE, GIANLUCA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 963 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla retardante de llama para espumas de poliuretano

Esta invención se refiere a una mezcla retardante de llama para espumas de poliuretano y a espumas de poliuretano flexibles, elásticas, resistentes a las llamas, hechas con esta mezcla. La espuma de poliuretano flexible se utiliza en una amplia gama de aplicaciones de acolchado. Entre estas se encuentran los cojines para diversos tipos de asientos. Estos productos para asientos pueden ser, por ejemplo, muebles para el hogar tales como sillas, sofás, sillones reclinables, bancos, tumbonas, otomanes y productos similares. Otros productos para asientos incluyen muebles acolchados para uso de oficina o institucional, así como asientos para automóviles y otros vehículos. Un producto típico de este tipo incluirá uno o más cojines de espuma de poliuretano que están recubiertos con algún tejido.

Estas espumas de poliuretano se caracterizan generalmente como elastoméricas o "flexibles" en virtud de ser fácilmente compresibles, y "elásticas", en virtud de que, cuando la fuerza de compresión se elimina, la espuma recupera su forma original rápidamente y con fuerza. Estos atributos generalmente se expresan cuantitativamente como "desviación de la carga de indentación", que mide la fuerza necesaria para comprimir la espuma en una proporción determinada de su grosor original, y mediante una prueba de rebote de una bola, en la cual una bola se deja caer sobre la espuma desde una altura especificada y se mide la altura a la que la bola rebota. Las espumas de poliuretano flexibles para aplicaciones de asientos generalmente muestran un valor de al menos 40% y más típicamente al menos 50% en la prueba de rebote de la bola de ASTM D3574.

Las espumas de poliuretano, al ser materiales orgánicos, son susceptibles de combustión, y su naturaleza celular agrava este problema debido a la facilidad con la que el oxígeno y el calor pueden penetrar la espuma para apoyar el proceso de combustión. Esta inflamabilidad es un problema de seguridad muy importante y, como resultado, muchas jurisdicciones han especificado que estas espumas, o muebles hechos con ellas, pasen ciertas pruebas de inflamabilidad. Las pruebas varían de una jurisdicción a otra. Para muebles, dos pruebas importantes son la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4 y el ensayo California 1 17.

Por lo general, es necesario incorporar algo de retardante de llama en las espumas para permitirles pasar las pruebas de inflamabilidad. Aunque se conoce una gama muy amplia de materiales que imparten cierto grado de propiedades de retardante de llama a diversos materiales poliméricos, en la práctica hay muy pocas composiciones retardantes de llama que se comporten lo suficientemente bien como para permitir que las espumas de poliuretano pasen pruebas tales como la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4 y el ensayo California 1 17, y que sean adecuados en otros aspectos. Muchos compuestos retardantes de llama, por lo demás adecuados, pueden afectar la forma en que reacciona un sistema de espuma de poliuretano, lo que puede repercutir negativamente tanto en el proceso de producción como en las propiedades de la espuma. Otros pueden plastificar o de otro modo degradar las propiedades de la espuma, incluso si no repercuten en la reacción espumante misma. Además, muchos compuestos ignífugos se enfrentan a una presión reguladora, generan mucho humo, contribuyen a la toxicidad de los gases de combustión, o son demasiado caros.

Un compuesto retardante de llama que ha tenido éxito es una mezcla de dibromoetildibromociclohexano y tris(2-cloroisopropil)fosfato, que es utilizada ampliamente en la fabricación de espuma de poliuretano para aplicaciones de asientos, especialmente en Europa e Italia en particular. El dibromoetildibromociclohexano ya no se fabrica, y por lo tanto se necesita un compuesto retardante de llama.

Sin embargo, el efecto retardante de la llama no se puede lograr a expensas de las propiedades físicas y otras propiedades de rendimiento necesarias.

El documento US-A-4052346 divulga polímeros de poliuretano y/o poliurea que contienen 2,2-bis-bromometil-3-bromo-1-propinilo unido al polímero a través de enlaces de uretano que pueden contener ésteres de fosfato halogenados.

Los documentos WO-A-2008/075344 y WO-A-2009/009006 divulgan el uso de 2,2-bis(clorometil)trimetilenobis(bis(2-cloroetil)fosfato) como un material ignífugo en la preparación de espumas de poliuretano flexibles. En particular el documento WO-A-2008/075344 divulga espumas de poliuretano flexibles retardantes de llama preparadas a partir de ésteres de fosfato tales como 2,2-bis(clorometil)trimetilenbis(bis(2-cloroetil)fosfato) como componente ignífugo. El documento WO-A-2009/009006 divulga una espuma de poliuretano flexible preparada a partir de 2,2-bis(clorometil)trimetilenbis(bis(2-cloroetil)fosfato) como componente retardante de llama.

La invención proporciona una composición formadora de poliuretano y/o poliurea de dos partes que comprende un componente reactivo de isocianato formulado y un componente de isocianato formulado, en donde el componente reactivo de isocianato formulado incluye al menos un polioliol y al menos 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición reactiva de isocianato formulado, de alcohol tribromoneopentílico (2,2-bis-(bromometil)-3-bromo-1-propanol), y el componente de isocianato formulado contiene al menos un poliisocianato orgánico y al menos 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de polioliol formulado, de 2,2-bis(clorometil)trimetilen bis(bis(2-cloroetil)fosfato). La invención también es un polímero de poliuretano y/o poliurea hecho mezclando el componente reactivo de isocianato con el componente de isocianato y sometiendo la mezcla resultante a condiciones suficientes para que los componentes reaccionen para formar un polímero de poliuretano y/o de poliurea. Uno o ambos componentes pueden contener un agente de soplado, en cuyo caso el polímero resultante normalmente será una espuma.

Esta invención es también un proceso para preparar una espuma de poliuretano flexible, que comprende

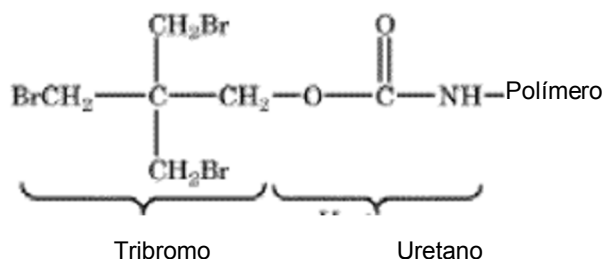
A. formar una mezcla de reacción que incluye un componente reactivo de isocianato formulado y un componente de isocianato formulado como se especificó anteriormente, en donde el componente reactivo de isocianato formulado incluye al menos un poliálcool que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y de 3,5 a 5 partes de agua por 100 partes en peso de poliálcool total, y

B. someter la mezcla de reacción a condiciones suficientes para causar que la mezcla de reacción se expanda y cure para formar una espuma de poliuretano.

La invención también es una espuma de poliuretano fabricada según dicho proceso. Se ha encontrado que la combinación de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) y alcohol tribromoneopentílico proporciona oligómeros de poliuretano y/o poliurea, especialmente espumas de poliuretano, con excelentes propiedades retardantes de llama. Se ha encontrado que ciertas espumas de poliuretano que contienen cantidades efectivas de estos compuestos merecen clasificaciones IM de clase 1, 2 o 3 cuando se prueban como espumas desnudas (descubiertas) en la prueba de fuego UNI 9175 C.S.E. FR4, como se describe con más detalle más tarde. Además, las espumas elaboradas con esta combinación retardante de llama también a menudo tienen propiedades físicas que son comparables a espumas similares que se hacen utilizando una mezcla de dibromoetildibromociclohexano y tris(2-cloroisopropil)fosfato.

El polímero de poliuretano y/o poliurea de la invención contiene al menos 1% en peso de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato), y preferiblemente al menos aproximadamente 1,5% en peso del mismo y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 1,75% en peso del mismo. Puede contener tanto como 8% en peso de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato), pero preferiblemente no contiene más del 6% en peso del mismo y más preferiblemente no más del 5% en peso del mismo. No se cree que el 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) reaccione con los otros componentes formadores de una composición de poliuretano y/o poliurea y por lo tanto se cree que se dispersa o se disuelve en el polímero. El peso molecular de este material es lo suficientemente alto como para que normalmente no migre fuera del polímero durante condiciones encontradas en su fabricación o uso normal.

El alcohol tribromoneopentílico, por otro lado, contiene un grupo hidroxilo y por lo tanto, reaccionará con un grupo isocianato para formar un grupo tribromoneopentilo que está unido a la estructura del polímero a través de un enlace de uretano. Esta disposición es ilustrada por la estructura I:



enlace del grupo neopentilo

El polímero de poliuretano y/o poliurea puede contener al menos 1% en peso de grupos tribromoneopentilo, 1,25% o más en peso de grupos tribromoneopentilo, o 1,5% o más en peso de los mismos. Puede contener hasta un 4% en peso de grupos tribromoneopentilo, o hasta 3,5% en peso de los mismos, o hasta 2,5% en peso de los mismos.

Los polímeros de poliuretano y/o poliurea según la invención se fabrican haciendo reaccionar al menos un compuesto reactivo de isocianato con al menos un poliisocianato, en presencia de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) y alcohol tribromoneopentílico.

El material reactivo de isocianato puede ser cualquier compuesto orgánico, polímero o mezcla de compuestos y/o polímeros que contenga dos o más grupos hidroxilo, amino primario y/o amino secundario por molécula. Los grupos reactivos de isocianato son más comúnmente grupos hidroxilo alifáticos. Los grupos de amino, cuando están presentes, pueden ser alifáticos o aromáticos. Los grupos hidroxilo son preferiblemente alifáticos (incluyendo cicloalifáticos) y pueden ser primarios o secundarios. El material reactivo de isocianato puede contener, por ejemplo, de 2 a 16 grupos hidroxilo, amino primario y/o amino secundario por molécula. Para la mayoría de las aplicaciones, el material reactivo de isocianato contendrá de 2 a 8 o de 2 a 4 de estos grupos reactivos por molécula. Los materiales reactivos de isocianato pueden tener pesos equivalentes de aproximadamente 30 a aproximadamente 10.000 por grupo reactivo de isocianato. El número de grupos reactivos de isocianato por molécula y el peso equivalente se seleccionan generalmente con el producto de poliuretano particular en mente. Mezclas de materiales reactivos de isocianato se usan a menudo en aplicaciones particulares.

Los poliisocianatos útiles incluyen aquellos que tienen un promedio de 1,8 o más grupos de isocianato por molécula. La funcionalidad de isocianato es preferiblemente de aproximadamente 1,9 a 4, más preferiblemente de 1,9 a 3,5 y especialmente de 2,0 a 3,0. Poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos de poliisocianatos incluyen, por ejemplo, m-fenileno diisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolueno diisocianato (TDI), los diversos isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno diisocianato, MDI hidrogenado (H-12 MDI), naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-difenileno-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4"-trifenilmetano tri-isocianato, polimetilen polifenilisocianatos, los llamados productos MDI poliméricos (o PMDI, es decir, mezclas de polimetilen polifenilisocianatos con MDI), polimetilen polifenilisocianatos hidrogenados, tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetil difenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato.

El proceso de fabricación particular utilizado para preparar el poliuretano no es considerado crítico para la invención. Por lo tanto, pueden ser utilizados una variedad de métodos de moldeo, fundición, polimerización en masa, polimerización en dispersión o en solución, y similares. Del mismo modo, se pueden preparar una amplia gama de productos de poliuretano, incluyendo elastómeros no celulares, elastómeros microcelulares, espumas estructurales, espumas aislantes rígidas, espumas viscoelásticas, espumas flexibles (de ambos tipos moldeadas o como losas), y polímeros reforzados de varios tipos. Procesos de espumado tales como los procesos de fabricación de espuma como losas y, especialmente, los procesos de fabricación de espuma moldeada son procesos de particular interés. Las espumas de poliuretano resistentes, flexibles son de particular interés.

Una amplia gama de materiales opcionales puede estar presente cuando se fabrica el polímero de poliuretano y/o poliurea, cuya selección dependerá del tipo particular de producto que se está fabricando y los atributos que se requieren en ese producto. Los materiales comúnmente usados incluyen uno o más catalizadores, tensioactivos y agentes de soplado. Otros materiales opcionales pueden incluir, por ejemplo, plastificantes, rellenos, agentes de refuerzo (tales como fibras), colorantes, conservantes, enmascadores de olor, retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizadores de UV, agentes antiestáticos, agentes tixotrópicos y abridores de células, entre otros.

Debido a que el alcohol tribromoneopentílico es un sólido a temperatura ambiente, es conveniente disolverlo en algún portador u otro componente para que pueda ser mezclado fácilmente con los otros componentes de la mezcla de reacción. Se prefiere disolverlo en uno o más de los materiales reactivos de isocianato.

El 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) es un líquido viscoso a 25° C, y por lo tanto se puede agregar como un componente separado si se desea. Sin embargo, a menudo se prefiere premezclar 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) en uno o más de los otros componentes de la mezcla de reacción antes de realizar la reacción de polimerización, para reducir la viscosidad y para simplificar el proceso de fabricación. Se prefiere mezclar el 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) en un poliisocianato antes de mezclar el poliisocianato con los materiales reactivos de isocianato. Se cree que el 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) es algo reactivo con ciertos materiales reactivos de isocianato y por esa razón no puede formar una mezcla estable con ellos.

Por lo tanto, la invención se presta fácilmente a la preparación de una composición de dos partes formadora de poliuretano y/o poliurea. La composición de dos partes comprende un componente reactivo de isocianato formulado y un componente de isocianato formulado. El componente reactivo de isocianato formulado incluye al menos un material reactivo de isocianato y al menos 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición reactiva de isocianato formulado, de alcohol tribromoneopentílico. Una cantidad preferida es al menos 3 por ciento en peso o al menos 5 por ciento en peso de alcohol tribromoneopentílico. El componente reactivo de isocianato formulado puede contener tanto como 20%, preferiblemente tanto como 15% en peso de alcohol tribromoneopentílico. El componente de isocianato formulado contiene al menos un poliisocianato orgánico y al menos 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de poliisocianato formulado, de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato). Puede contener al menos 6 por ciento en peso de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato), o al menos 8% de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) y puede contener como el 25% en peso del mismo, tanto como el 18 por ciento en peso del mismo, o tanto como el 15% del mismo.

La composición formadora de espuma de poliuretano y/o poliurea de dos partes es especialmente indicada para la preparación de espuma de poliuretano flexible. Para preparar espuma de poliuretano, el componente reactivo de isocianato debería incluir, como un importante ingrediente, al menos un polioli que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200. Además, la reacción del componente reactivo de isocianato y el componente de isocianato se realiza en presencia de un agente de soplado, que preferiblemente incluye agua. Se pueden preparar varios tipos de espuma de poliuretano flexible, incluyendo espumas viscoelásticas, espumas de losa de baja elasticidad, y espumas moldeadas.

Las espumas de poliuretano flexibles y elásticas son de particular interés. Estas espumas generalmente se caracterizan por tener una densidad en el rango de 2,0 a 6,0 libras/pie cúbico (32-96 kg/m³) y una elasticidad, según lo determinado mediante la prueba de rebote de la bola ASTM D-3574 de al menos el 40%, especialmente al menos del 50%. La espuma puede tener una densidad de 2,5 a 4 libras/pie cúbico (40-64 kg/m³). La densidad se mide convenientemente según la norma ASTM D 3574.

Quando se fabrica espuma de poliuretano flexible y elástica para la mayor parte de aplicaciones de acolchado, la formulación de espuma típicamente incluye al menos un poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 800, preferiblemente al menos 1000 y aún más preferiblemente al menos 1500. El peso equivalente de hidroxilo para este poliol puede ser tanto como 3000, o tanto como 2000. Un poliol de este tipo es a veces referido en este documento como un poliol "base", ya que generalmente constituye en gran medida la mayor proporción, en peso, de los materiales reactivos de isocianato utilizados para hacer la espuma elástica flexible. Se puede usar una mezcla de estos polioles, en cuyo caso forman juntos un poliol "base". El(los) poliol(es) base deben tener, en conjunto, un promedio de al menos 2, preferiblemente al menos 2,5 y aún más preferiblemente al menos 2,8 grupos hidroxilo por molécula, y pueden contener, en promedio, hasta 4 o hasta 3,5 grupos hidroxilo por molécula. Los olios individuales que forman una mezcla de poliol base pueden tener funcionalidades hidroxilo por encima o por debajo de estos límites, siempre que los polioles base en el agregado tengan la funcionalidad hidroxilo promedio mencionada anteriormente.

Los polioles base pueden ser de tipo poliéter o poliéster. Polímeros y copolímeros de acrilato con funcionalidad hidroxilo son adecuados. Varios polioles que se preparan a partir de aceites vegetales y/o grasas animales (o ácidos grasos derivados de los mismos) también pueden ser utilizados. Estos incluyen, por ejemplo, aceite de ricino; polioles que contienen un grupo hidroximetilo como se describe en los documentos de patente internacional WO 2004/096882 y WO 2004/096883; polioles que contienen un grupo amida como se describe en el documento de patente internacional WO 2007/019063; ésteres de ácidos grasos sustituidos con ésteres de hidroxilo como se describe en el documento de patente internacional WO 2007/019051; aceite de soja "soplado" como se describe en los documentos de solicitud de patente publicada de Estados Unidos 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488; un aceite vegetal oligomerizado o grasa animal oligomerizada como se describe en el documento de patente internacional WO 06/1 16456; materiales que contienen hidroxilo de celulosa-lignina y almidones modificados que contienen hidroxilo.

Se pueden usar polioles de poliéter que se inician con aminas. Estos polioles contienen grupos amino terciarios y por esa razón tienden a ser autocatalíticos. Un ejemplo de tal poliol es un poliol iniciado con bis (3-aminopropil)metilamina. El(los) poliol(es) base preferido(s) es(son) homopolímeros de óxido de propileno o copolímeros aleatorios o de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, o un copolímero (aleatorio o de bloque) de óxido de propileno y óxido de etileno. El(los) poliol(es) base en el agregado preferiblemente tienen principalmente grupos hidroxilo primarios, aunque los polioles individuales que componen una mezcla de poliol base pueden contener proporciones variables de grupos hidroxilo primarios y secundarios.

El poliol base para hacer espuma flexible elástica también puede ser un poliol polímero, por lo que se significa una dispersión de partículas de polímero finamente dispersas en una fase de poliol continua. El(los) poliol(es) que constituyen la fase de poliol continua de un poliol polímero deben tener las características de poliol base como se describió anteriormente.

Las partículas de polímero dispersadas pueden ser, por ejemplo, poliurea, poliuretano, poliuretano-urea, poliestireno, poliacrilonitrilo, poliestireno-co-acrilonitrilo u otros tipos. El contenido de sólidos (es decir, el peso de la fase dispersa como porcentaje del peso total) puede ser de 5 a 65%.

Un poliol base de interés es un homopolímero de óxido de propileno que está protegido terminalmente con bloques de polioxietileno para introducir principalmente grupos hidroxilo primarios en los extremos de la cadena polimérica. El contenido de óxido de etileno de tales polioles puede ser del 8 al 30% en peso; su peso equivalente puede ser de 800 a 2000, de 1000 a 2000 o de 1200 a 2000; su funcionalidad hidroxilo promedio puede ser de 2,5 a 4,5 o, preferiblemente, de 3,0 a 4,5; y su contenido de hidroxilo primario puede ser del 70 al 100% o del 75 al 90%. Dicho poliol se puede preparar añadiendo óxido de propileno y óxido de etileno secuencialmente a un compuesto iniciador o compuestos que tienen, en promedio, el número de grupos hidroxilo por molécula que se desea en el producto final. Cabe señalar que todas las funcionalidades poliéter poliol hidroxilo descritas en este documento son funcionalidades "nominales", es decir, aquellas de los compuestos iniciadores utilizados para prepararlas. Es bien sabido que las funcionalidades de poliol reales tienden a ser algo más bajas que las funcionalidades nominales, debido a la producción de impurezas monofuncionales durante el proceso de polimerización. Se pueden usar dos o más polioles de este tipo.

Poliisocianatos adecuados para hacer espuma flexible elástica incluyen MDI y derivados de MDI tales como productos MDI "líquidos" modificados con biuret y polímeros de MDI, así como mezclas de los isómeros 2,4 y 2,6 de TDI. Un poliisocianato de interés particular para hacer espuma flexible elástica es un TDI que ha sido modificado para contener oligómeros que contienen biuret. Tal TDI modificado con biuret puede estar mezclado con uno o más de otros poliisocianatos; ejemplos de mezclas de este tipo incluyen mezclas de TDI modificado con biuret con MDI o MDI polimérico. Un TDI modificado con biuret o una mezcla de los mismos puede contener de 2 a 30% en peso de oligómeros de biuret. Dichos poliisocianatos pueden reaccionar previamente con una pequeña cantidad de un poliol para formar un prepolímero o cuasi-prepolímero, antes de formar la espuma.

La espuma de poliuretano flexible y elástica se hace a partir de un poliisocianato haciéndolo reaccionar con al menos un poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 800, como se describió anteriormente, en presencia de un agente de soplado, que incluye preferiblemente agua, 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) y alcohol tribromoneopentílico. La formulación de espuma incluye agua, en una cantidad de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5 partes por 100 partes en peso del poliol(es) base(s). El alcohol tribromoneopentílico puede

constituir de aproximadamente 1 a aproximadamente ocho, especialmente de 2 a 6, porciento del peso total de la formulación de espuma. El 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) puede constituir de 0,25 a 2%, preferiblemente de 0,4 a 1,25%, del peso total de la formulación de espuma.

También se pueden usar varios otros materiales para producir la espuma, junto con estos componentes, para hacer la espuma, como se describe más detalladamente a continuación. La reacción se lleva a cabo generalmente poniendo los diversos componentes de la formulación de espuma juntos y sometiéndolos a condiciones tales que el polioliol, el agua y el poliisocianato pueden reaccionar para producir un polímero de alto peso molecular y un gas de soplado. Estas condiciones son bien conocidas en la técnica. No hay condiciones especiales necesarias para producir la espuma según esta invención.

Por lo tanto, se puede hacer una espuma flexible elástica utilizando procesos de baldosa bien conocidos, en los que la formulación de espuma se vierte en un recipiente abierto y se la permite subir contra su propio peso con poca o ninguna restricción aplicada, o utilizando un proceso de espuma moldeada, en el que la formulación de espuma se introduce en un molde cerrado donde su expansión está restringida por las dimensiones internas del molde. En los procesos de losas, es común llevar los diversos componentes de la formulación de espuma individualmente a un cabezal de mezcla, donde se mezclan y se dispensan. Se puede adoptar un enfoque similar para producir espumas moldeadas, pero en este último caso es más común preparar una mezcla de polioliol formulada, que contiene el(los) polioliol(es) y otros materiales reactivos de isocianato, y un componente de poliisocianato formulado, e introducir esos componentes en un cabezal de mezcla y de allí al molde. El agua se puede mezclar en el componente de polioliol o alimentarse por separado en el cabezal de mezcla.

Los procesos de losas generalmente se llevan a cabo con los materiales de partida a temperaturas aproximadamente ambientales o ligeramente elevadas. Un rango de temperatura de 15 a 45° C es típico y generalmente se prefiere de 15 a 35° C. El polioliol y/o los componentes de isocianato pueden precalentarse en procesos de espuma moldeada, pero no hay necesidad de ello. El molde puede ser precalentado. Se suele aplicar calor al molde una vez que la formulación de espuma se mezcla dentro. La espuma moldeada se desmoldea generalmente tan pronto como tenga suficiente integridad estructural para ser desmoldada sin dañar el producto. Se puede realizar un postcurado para completar el curado y desarrollar completamente las propiedades de la espuma.

Al menos un catalizador normalmente estará presente en la formulación de espuma. Un tipo preferido de catalizador es un catalizador de amina terciaria. El catalizador de amina terciaria puede ser cualquier compuesto que posea actividad catalítica para la reacción entre un polioliol y un poliisocianato y al menos un grupo de amina terciaria. Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano), bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis, trietildiamina, pentametildietilentriamina, dimetilciclohexilamina, Nicetil N,N-dimetilamina, N-coco-morfolina, N,N-dimetilaminometil N-metiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)N-isopropanolamina, (N,N-dimetil) amino-etoxietanol, N,N,N',N'-tetrametil hexanodiamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, N,N-dimorfolinodietiléter, N-metilimidazol, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, (dimetil(aminoetoxietil))((dimetilamino)etil)éter, tris(dimetilaminopropil)amina, dicitlohexil metil amina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etilenpiperidina y metilhidroxietilpiperazina.

Polioliol de peso equivalente de hidroxilo bajo (hasta 200) iniciados con amina son también catalizadores útiles. Estos incluyen polioliol iniciados con bis(3-aminopropil)metilamina.

Los catalizadores de amina reactivos (no fugitivos) son los tipos preferidos, ya que estos pueden reaccionar con grupos isocianato y unirse a la estructura de polímero del poliuretano. Los catalizadores de amina a veces se pueden reemplazar parcial o totalmente por polioliol de poliéter iniciados con amina, que pueden formar parte o la totalidad del polioliol base. La formulación de espuma puede contener uno o más de otros catalizadores, además de o en lugar del catalizador de amina terciaria mencionado anteriormente. De particular interés entre estos se encuentran los carboxilatos de estaño y los compuestos de estaño tetravalentes. Ejemplos de estos incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimercapturo de dibutil estaño, ácidos de dialquilmercapto de dialquil estaño, óxido de dibutil estaño, mercapturo de dimetil estaño y diisooctimercaptoacetato de dimetil estaño.

Los catalizadores se utilizan típicamente en pequeñas cantidades. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador utilizado puede ser de 0,0015 a 5, preferiblemente de 0,01 a 1 parte en peso por 100 partes en peso de polioliol o mezcla de polioliol. Los catalizadores organometálicos son típicamente utilizados en cantidades hacia el extremo inferior de estos intervalos.

La formulación de espuma flexible elástica puede contener un reticulante, que preferiblemente se usa, en todo caso, en pequeñas cantidades, hasta 2 partes, hasta 0,75 partes, o hasta 0,5 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol base). El reticulante contiene al menos tres grupos reactivos de isocianato por molécula y tiene un peso equivalente, por grupo reactivo de isocianato, de desde 30 a aproximadamente 125 y preferiblemente de 30 a 75. Aminoalcoholes tales como la monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina son los tipos preferidos. Los reticuladores normalmente se incorporarán al componente de polioliol de una formulación de espuma, pero se pueden llevar a un cabezal de mezcla como una corriente separada si son líquidos a las temperaturas de procesamiento.

Preferiblemente se incluye un tensioactivo en la formulación de espuma para ayudar a estabilizar la espuma a medida que se expande y cura. Ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes como los preparados por adición secuencial de óxido de propileno y después óxido de etileno a propilenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas, y éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga. También pueden usarse tensioactivos iónicos tales como las sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de sulfato de ácido de alquilo de cadena larga, ésteres de alquilsulfónicos y ácidos alquilarilsulfónicos. Los tensioactivos preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y después óxido de etileno al propilenglicol se prefieren, así como las organosiliconas sólidas o líquidas. Ejemplos de tensioactivos de organosilicona útiles incluyen copolímeros de polisiloxano/poliéter disponibles en el mercado, como Tegostab (marca registrada de Goldschmidt Chemical Corp.) B-8715LF, y B-8719LF, y el tensioactivo Niox™ L2171 de OSI Specialties. Las organosiliconas líquidas no hidrolizables son las más preferidas. Cuando se usa un tensioactivo, típicamente está presente en una cantidad de 0,0015 a 1 parte en peso por 100 partes en peso de poliol o mezcla de poliol.

Además de lo anterior, varios otros componentes pueden incluirse en la formulación de espuma flexible elástica. Estos incluyen, por ejemplo, agentes de soplado adicionales, extensores de cadena, plastificantes, rellenos, colorantes, conservantes, enmascaradores del olor retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizadores de UV, agentes antiestáticos, agentes tixotrópicos y abridores de células.

Aunque se prefiere que ningún agente adicional de soplado (aparte del agua) sea incluido en la formulación de espuma, está dentro del alcance de la invención incluir un agente de soplado físico o químico adicional. Entre los agentes de soplado físicos están el CO₂ gaseoso o supercrítico y varios hidrocarburos, fluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, clorocarbonos (tales como el cloruro de metileno), clorofluorocarbonos e hidroclorefluorocarbonos. Los agentes químicos de soplado son materiales que se descomponen o reaccionan (excepto con grupos isocianato) a niveles elevados para producir dióxido de carbono y/o nitrógeno.

Un extensor de cadena es un material que tiene exactamente dos grupos reactivos de isocianato/molécula y tiene un peso equivalente por grupo reactivo de isocianato que puede variar de aproximadamente 30 a aproximadamente 125, pero que es preferiblemente de 30 a 75. Los grupos reactivos de isocianato son preferentemente grupos de alcohol alifático, y grupos de amina primaria o secundaria siendo particularmente preferidos los grupos de alcohol alifático. Ejemplos de extensores de cadena incluyen alquilenglicoles tales como el etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol; éteres de glicol tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol; y ciclohexanodimetanol.

Ejemplos de rellenos adecuados incluyen la melamina, derivados de melamina, APP, carbón activado, caolín, montmorillonita, carbonato de calcio, mica, wollastonita, talco, termoplásticos de alto punto de fusión, vidrio, cenizas volantes, dióxido de titanio negro de carbono, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas y dioxazinas. El relleno puede conferir propiedades tixotrópicas a la composición de poliuretano espumable. La sílice fumada es un ejemplo de tal relleno. Cuando se utilizan, los rellenos constituyen ventajosamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30%, especialmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso de la composición. La cantidad de poliisocianato que se usa típicamente es suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 70 a 130, aunque se pueden utilizar intervalos más amplios en casos especiales. Un intervalo preferido es de 80 a 120 y un intervalo más preferido es de 90 a 115.

La espuma flexible elástica producida según la invención a menudo y preferiblemente cumple los requisitos, como espuma desnuda, para una calificación IM de clase 3, una calificación IM de clase 2 o, preferiblemente, una calificación IM de clase 1 en la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4. La espuma flexible y elástica hecha según la invención es útil en una variedad de aplicaciones de embalajes y amortiguación. Las aplicaciones de asientos son de particular interés, incluyendo, por ejemplo, sillas, sofás, sillones reclinables, bancos, sillas móviles, otomanos y productos similares. Otros productos de asiento incluyen muebles acolchados para uso de oficina o institucional, así como asientos para automóviles y otros vehículos. Normalmente, la espuma se cubre con una cubierta de tela, plástico, cuero o similar que es generalmente seleccionada basado en consideraciones de estética y funcionalidad y la tela cubierta se apoya sobre un soporte estructural.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no son destinados a limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplos 1-4

Los polioles formulados se preparan a partir de los siguientes ingredientes:

Poliol A 55,7 partes en peso

Poliol B 27,4 partes en peso

Poliol C 11,7 partes en peso

Agua 3,7 partes en peso

Tensioactivos de silicona 0,7 partes en peso

Catalizadores de amina 0,9 partes en peso

Alcohol tribromoneopentílico 3 o 6 partes en peso

- 5 El polioli A es un óxido de propileno protegido terminalmente con óxido de etileno, 3,0 funcional, número de hidroxilo 35,5, que contiene 85% de grupos hidroxilo primarios. El polioli B es un óxido de propileno protegido terminalmente con óxido de etileno, 3,0 funcional, número de hidroxilo 27,5, que contiene 80% de grupos hidroxilo primarios. El polioli C es un óxido de propileno protegido terminalmente con óxido de etileno, 4,2 funcional, número de hidroxilo 31, que contiene 77% de grupos hidroxilo primarios.

- 10 Los prepolímeros de poliisocianato se fabrican calentando los siguientes componentes juntos hasta lograr un contenido constante de isocianato (aproximadamente 33,6%):

TDI modificado con biuret: 80,9 partes en peso

MDI polimérico: 16,1 partes en peso

Copolímero aleatorio de PO/EO número OH 33,5: 3 partes en peso

- 15 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato) 6 o 12 partes en peso

- 20 Las espumas de poliuretano 1-4 están hechas de polioles formulados y de prepolímeros de poliisocianato a índice 100 procesándolos a través de una máquina de dispensación y mezcla de alta presión. El molde es un molde cuadrado que se precalienta a 50° C, y que ha sido tratado con un agente desmoldante. Se permite que la formulación de espuma se cure en el molde hasta que se haya curado lo suficiente como para ser desmoldada, alrededor de 8-10 minutos. Cada espuma tiene una densidad central de aproximadamente 55 kg/m³. La desviación de la carga de indentación del 50% se mide según el método Fiat 7M 3800 utilizando una placa de ensayo de 21 cm de diámetro. El ajuste de compresión al 50% (con piel), desviación de la carga de compresión al 25% y 65%, elasticidad, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y el alargamiento todos se miden según la norma ASTM D 3574. Los resultados son como se indica en la Tabla 1 a continuación. Además, la Tabla 1 reporta las propiedades de una similar (Comparativa A) que contiene dibromoetildibromociclohexano y tris(2-cloroisopropil)fosfato como aditivos FR.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Comparativa A**
% de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato en el lado del poliisocianato	12	6	12	6	0*
% de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato en la espuma (aproximadamente)	4,6	2,3	4,6	2,3	0*
% de alcohol tribromoneopentílico en el lado del polioli	3	3	5	5	0*
% de grupos 2,2-bis(bromometil)3-bromo-1-propilo en el poliuretano	1,8	1,9	1,8	1,9	0*
ILD, dN	67,8	77,7	67,6	75,2	64,6
% de ajuste de compresión	17,3	15,8	20,1	20,3	8,0
25% CLD, kPa	6,6	7,8	7,0	8,6	10,4
65% CLD, kPa	20,9	23,9	22,5	28,0	23,7
Elasticidad, %	54	55	52	53	59
Resistencia tensil, N/m ²	0,257	0,267	0,263	0,237	0,197
Resistencia al rasgado, N/m	0,208	0,202	0,216	0,248	0,190
Alargamiento, %	111	97	109	103	86

La espuma contiene dibromoetildibromociclohexano y tris(2-cloroisopropil)fosfato como aditivos FR. **No es un ejemplo de la invención.

Estos resultados muestran que se pueden preparar espumas de buena calidad utilizando los aditivos FR de la invención, con propiedades generalmente similares a las espumas de la técnica anterior. (Muestra Comparativa A).

- 5 Cuando estos ejemplos se repiten al índice 80 y al índice 120, las espumas nuevamente tienen propiedades similares a las de la técnica anterior (fabricada al índice equivalente).

Se repiten los ejemplos 1-4, cada uno con un índice de 80, 100 y 120, esta vez ensamblando la espuma en un conjunto de muestra como lo requiere la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4.

- 10 La espuma que representa el respaldo de la silla tiene una longitud de 450 mm, una anchura de 300 mm y un espesor de 75 mm. La espuma que representa el asiento tiene una longitud de 450 mm, una anchura de 150 mm y un espesor de 75 mm. Las espumas de respaldo y asiento se montan en un marco de metal para el procedimiento de prueba. La densidad de la espuma es de nuevo aproximadamente 55 kg/m³. Las espumas se acondicionan a 25° C y 65% de humedad relativa durante 24 horas, luego a 80° C y 80% de humedad relativa durante 72 horas, y luego se recondicionan a 25° C a 65% de humedad relativa durante al menos 12 horas antes de evaluarlas según la prueba
- 15 UNI 9175 C.S.E. RF4. Los ensamblajes son expuestos por separado a una llama de encendido durante 140 segundos, con o una cubierta Trevira CS de tela negra (tela de poliéster) o una cubierta Diamante Blue, 357 CQ 5-7 (cubierta acrílica), y se retira la llama encendida. Se apunta la cantidad de tiempo que transcurre antes de que la espuma deje de quemarse (llama visible). Para obtener una clasificación IM de clase 1 en esta prueba, cada muestra de espuma debe dejar de quemarse dentro de los 120 segundos siguientes a la eliminación de la llama. Cada espuma de los
- 20 Ejemplos 1-4 se clasifica como IM Clase 1 en esta prueba, a índice 80, 100 y 120. Cada una se comporta de manera similar o mejor que la espuma de la Muestra Comparativa A en esta prueba.

Ejemplos 5-10

- 25 Utilizando las formulaciones de poliol e isocianato como se describe en los Ejemplos 1 a 4, se les agregan varias cantidades de alcohol tribromoneopentílico y 2-bis(clorometil)trimetilen bis(bis(2-cloroetil)fosfato, y las espumas resultantes se evalúan según la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4. La cantidad de alcohol y fosfato agregado y la evaluación resultante, dada como número de fallos por prueba total, se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Nº de experimento	% de alcohol tribromoneopentílico en el lado poliol	% de 2,2-bis(clorometil)trimetilen bis(bis(2-cloroetil)fosfato en el lado poliol	Densidad central kg/m ³	Índice ISO	n fallos/n total TREVIRA CS textile**	n fallos/n total DIAMANTE textile
Comp. B*	5	0	51,84	80	0 de 3	1 de 3
Comp. C	5	0	54,19	100	0 de 3	3 de 3
Comp. D	5	0	55,17	120	1 de 6	3 de 3
5	5	8	61-62	80	0 de 6	0 de 6
6	5	8	62-61	100	0 de 3	1 de 9
7	5	8	55-55	120	0 de 3	3 de 9
8	5	12	58,17	80	0 de 3	0 de 3
9	5	12	58,51	100	0 de 3	0 de 6
10	5	12	56,85	120	0 de 3	0 de 6
Comp. E	0	18	56,88	80	0 de 3	1 de 3
Comp. F	0	18	56,63	100	0 de 3	2 de 6
Comp. G	0	18	57,02	120	0 de 3	2 de 6

*Comp. las muestras no son ejemplos de la invención.

** Número de fallos por número total de pruebas.

Los resultados muestran que las espumas, cuando se asocian con un tejido de poliéster (TREVIRA CS textile), generalmente pasan la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4. Para espumas asociadas con un material de tipo acrílico (DIAMANTE textile) en ausencia del fosfato, el material no pasa la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4 a un índice de isocianato de 100 o más, mientras que aproximadamente un tercio de las muestras fallaron a un índice de 80.

- 5 Del mismo modo, en ausencia del alcohol tribromoneopentílico, incluso cuando se utilizan altos niveles de cargas de fosfato, hay un fallo significativo de las muestras para pasar la Prueba UNI 9175 C.S.E. RF4 con un recubrimiento acrílico. Cuando se utiliza una combinación de alcohol y fosfato, hay una mejora sustancial en el rendimiento de los materiales, en particular para el textil acrílico en la prueba UNI 9175 C.S.E. RF4.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de dos partes formadora de poliuretano y/o poliurea que comprende un componente reactivo de isocianato formulado y un componente de isocianato formulado, en donde el componente reactivo de isocianato incluye al menos un poliol y al menos 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición reactiva de isocianato formulado, de alcohol tribromoneopentílico y el componente de isocianato formulado contiene al menos un poliisocianato orgánico y al menos 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de poliisocianato formulado, de 2,2-bis(clorometil)trimetileno bis(bis(2-cloroetil)fosfato).
2. La composición según la reivindicación 1, en donde uno o ambos de los componentes contiene un agente de soplado.
3. Un polímero de poliuretano y/o poliurea hecho mezclando el componente de isocianato reactivo y el componente de isocianato de la composición formadora de poliuretano y/o poliurea de la reivindicación 1 y sometiendo la mezcla resultante a condiciones suficientes para que los componentes reaccionen para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea.
4. Un polímero de poliuretano y/o poliurea según la reivindicación 3, en donde la composición de dos partes formadora de poliuretano y/o poliurea utilizada es una composición según la reivindicación 2, y el polímero de poliuretano y/o poliurea resultante está en la forma de una espuma.
5. Un proceso para preparar una espuma de poliuretano flexible, según la reivindicación 4, que comprende:
 - A. formar una mezcla de reacción que incluye el componente reactivo de isocianato formulado de la reivindicación 1 y el componente de isocianato formulado de la reivindicación 1, en donde el componente reactivo de isocianato formulado incluye al menos un poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200 y de 3,5 a 5 partes de agua por 100 partes en peso de poliol total, y
 - B. someter la mezcla de reacción a condiciones suficientes para causar que la mezcla de reacción se expanda y cure para formar una espuma de poliuretano.
6. Una espuma de poliuretano hecha según el proceso de la reivindicación 5.
7. La espuma de poliuretano de la reivindicación 4, que contiene al menos 1,25% en peso de grupos tribromoneopentilo.
8. La espuma de poliuretano de la reivindicación 7, que contiene hasta 3,5% en peso de grupos tribromoneopentilo.