

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 620**

51 Int. Cl.:

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2020** **E 20382085 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3862375**

54 Título: **Uso de isocianato alifático como supresor de humos tóxicos en espumas de poliuretano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2024

73 Titular/es:

**INDRESMAT BV (100.0%)
Urmonderbaab 22, Gate 2
6167 RD Geleen, NL**

72 Inventor/es:

RODRIGUEZ OUTÓN, PABLO

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 989 620 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

Uso de isocianato alifático como supresor de humos tóxicos en espumas de poliuretano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de las espumas de poliuretano y a la forma de reducir el humo y los compuestos tóxicos creados cuando la espuma arde.

Antecedentes de la invención

10 Las espumas de poliuretano se preparan a partir de la reacción entre un diisocianato o poliisocianato y un componente de diálcohol o poliál. Las espumas de poliuretano juegan un papel relevante en muchas áreas debido a su amplia gama de propiedades físicas y químicas. Las espumas de poliuretano se pueden clasificar en espumas flexibles utilizadas principalmente en muebles, colchones, asientos de automóviles y espumas rígidas utilizadas principalmente como aislamiento y como materiales estructurales.

Sin embargo, las espumas de poliuretano son inflamables cuando se exponen al fuego, y aún más relevante es cuando la espuma de poliuretano arde, liberando de este modo una gran cantidad de humo tóxico.

15 Existen algunos documentos que describen espumas de poliuretano que incluyen en la composición un compuesto definido como "supresor de humo". Por ejemplo, la Solicitud de la Patente Europea EP0354632A describe una composición de polímero de espuma que tiene resistencia a la exposición a la llama que comprende un material de cargas inorgánicas tal como trihidrato de alúmina o silicato de sodio en la que la espuma muestra bajos niveles de humo cuando arde la espuma. Sin embargo, las cargas inorgánicas pueden no ser solubles en componentes de poliál, lo que da como resultado una mala dispersión dentro de la matriz de polímero, disminuyendo de este modo las propiedades técnicas.

Otro documento de Patente que describe una carga inorgánica como un reductor de humo tóxico es la Patente EP0010931 en la que se describe el uso de sal de cobalto, cobre, níquel o manganeso de un ácido monocarboxílico alifático o alicíclico. La sal se incluye en la mezcla de reacción normalmente utilizada en la formación de la composición de poliuretano.

25 La Solicitud de Patente US5102919 describe cómo el éster dibásico alifático agregado como aditivo en una formulación de espuma de poliuretano-poliisocianurato, reduce la generación de humo. La formulación de espuma comprende un isocianato aromático orgánico, un poliál, un aditivo retardante de llama no reactivo, un catalizador y la mezcla reductora de humo de ésteres dibásicos alifáticos.

30 De este modo, de lo conocido en la técnica anterior, se deduce que el desarrollo de una espuma de poliuretano que mejore el comportamiento de seguridad pasiva contra incendios al quemarse, sigue siendo de gran interés.

Sumario de la invención

35 Las espumas de poliuretano se forman a partir de la reacción entre compuestos de isocianato y grupos hidroxilo que dan lugar a grupos uretano. El procedimiento incluye dos reacciones. La primera es la reacción entre grupos isocianato y grupos hidroxilo, que forma grupos uretano de cadena principal. La segunda es la reacción entre el grupo isocianato y el agua (conocido como el agente de expansión) que forma ácido carbámico, descomponiéndose en amina y gas de dióxido de carbono en forma de burbujas.

40 Las espumas de poliuretano presentan excelentes características de sellado, amortiguación y control de vibración debido a la baja propiedad de compresión. También son excelentes materiales aislantes, pero ofrecen poca seguridad durante los incendios. La limitación técnica más crítica de las espumas de poliuretano convencionales es su humo extremadamente tóxico cuando arden.

La presente invención tiene como principal objeto proporcionar espumas de poliuretano que muestren una protección pasiva altamente mejorada en caso de incendio. La principal ventaja de la espuma de la presente invención es su reducida inflamabilidad y baja emisión de humos no tóxicos cuando arde.

45 El problema a resolver es evitar los humos extremadamente tóxicos producidos por las espumas de poliuretano utilizadas actualmente. La espuma de la invención evita la rápida combustión y la alta velocidad de propagación del fuego de las espumas de poliuretano convencionales cuando se exponen a las llamas, liberando grandes cantidades de humo que disminuyen el contenido de oxígeno en el área del incendio provocando asfixia durante un incendio.

50 La espuma de la invención reduce drásticamente los componentes tóxicos presentes en los humos, disminuye la cantidad de humo liberado y disminuye la inflamabilidad y la velocidad de propagación del fuego.

Por lo tanto, como primer enfoque, la invención se refiere al uso de isocianato alifático como supresor de humos tóxicos en espuma de poliuretano, en el que el componente de isocianato alifático se incluye en la espuma de poliuretano al reaccionar con al menos un compuesto de polioliol.

El término "componente de isocianato" significa al menos un compuesto de isocianato.

- 5 La expresión "Supresor de humos tóxicos" se refiere al isocianato alifático incluido en la espuma de poliuretano que da como resultado una reducción de humos tóxicos cuando la espuma se expone al fuego en comparación con las espumas de PUR convencionales sin isocianato alifático.

10 El término "isocianato alifático" se refiere a isocianatos no aromáticos, es decir, isocianatos en los que los grupos isocianato están unidos a átomos de carbono saturados. Preferentemente, el compuesto de isocianato empleado contiene dos grupos isocianato, sin embargo, los compuestos de isocianato que contienen más de dos grupos isocianato son adecuados para su uso en la preparación de la espuma de poliuretano. El grupo alifático es una fracción de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificada), ramificada o cíclica (incluyendo policíclica fusionada, con puente y espiro-fusionada) y puede estar completamente saturada o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromática. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alifáticos contienen de 1-40 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-20 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 3-20 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-12 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-4 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-3 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1 o 2 átomos de carbono. Ejemplos de isocianato alifático son: diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de pentametileno (PDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano (H12MDI) y diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI). El isocianato alifático se refiere a monómero, dímero, oligómero y polímeros que contienen dos o más grupos isocianato reactivos.

20 El término polioliol se refiere a un compuesto que tiene al menos dos alcoholes o hidroxilos (-OH). El polioliol puede comprender al menos un grupo amina. Ejemplos de polioliol son: polioles de poliéter funcionales, polioles de poliéster, polioles de polibutadieno, polioles de aceite natural, polioles alifáticos. El grupo alifático es una fracción de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificada), ramificada o cíclica (incluyendo policíclico fusionado, en puente y espiro-fusionado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático.

30 La espuma se puede utilizar como material estructural, material de aislamiento térmico y acústico, así como material de amortiguación en diversos mercados, tales como la construcción, artículos para el hogar, automoción y aeroespacial, proporcionando de este modo una mayor seguridad pasiva contra incendios.

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ayudar a la comprensión de las características de la invención, según una realización práctica preferente de la misma y con objeto de complementar esta descripción, se acompañan como parte integrante de la misma, con carácter ilustrativo y no limitativo, las siguientes figuras:

- 40 La figura 1 muestra un perfil cromatográfico comparativo correspondiente a las muestras analizadas.
- La figura 2 muestra un perfil cromatográfico ampliado entre 2-6 min.
- La figura 3 muestra un espectro de masas del pico a RT 1,39 min (N₂O o CO₂) y su comparación con la biblioteca NIST05.
- 45 La figura 4 muestra un espectro de masas del pico a RT 2,78 min (cianógeno) y su comparación con la biblioteca NIST05.
- La figura 5 muestra un espectro de masas del pico a RT 3,47 min (propeno) y su comparación con la biblioteca NIST05.
- La figura 6 muestra un espectro de masas del pico a RT 4,20 min (cloruro de metilo) y su comparación con la biblioteca NIST05.
- 50 La figura 7 muestra un espectro de masas del pico a RT de 4,35 min (metilacetileno) y su comparación con la biblioteca NIST05.
- La figura 8 muestra un espectro de masas del pico a RT de 4,73 min (propadieno) y su comparación con la biblioteca NIST05.

La figura 9 muestra una prueba de llama de la espuma de la muestra 2 utilizada en el ejemplo 1 (izquierda) frente a la espuma de la muestra 3 utilizada en el ejemplo 1 (derecha).

Descripción detallada de la invención

5 Como se mencionó anteriormente, el enfoque de la presente invención se refiere al uso de isocianato alifático como un supresor tóxico de humos en espuma de poliuretano, en el que el componente de isocianato alifático se incluye en la espuma de poliuretano al reaccionar con al menos un compuesto de polioli.

La espuma de poliuretano tiene una ausencia de retardantes de llama halogenados y cargas inorgánicas y retardantes de llama a base de fosfato.

10 La presente invención también se refiere al uso de isocianato alifático como un supresor tóxico de humos y un retardante de llama en espuma de poliuretano, en el que el componente de isocianato alifático se incluye en la espuma de poliuretano al reaccionar con al menos un compuesto de polioli.

Preferentemente, el componente isocianato se selecciona de uno a cinco compuestos de isocianato y cuando los compuestos son de dos a cinco, estos compuestos son iguales o diferentes.

15 En una realización particular, el poliisocianato alifático se selecciona de: diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de pentametileno (PDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI) y diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI).

Ejemplo 1

En el presente ejemplo se analizaron tres muestras.

20 Muestra 1 (muestra alifática): humos recogidos tras la combustión de espuma de poliuretano obtenida mediante la reacción de compuestos de poliisocianato y polioli alifáticos. El poliisocianato alifático utilizado fue diisocianato de pentametileno (PDI). Los compuestos de polioli fueron poliéter polioli trifuncional basado en glicerol (25 %), poliéter polioli difuncional basado en 1,3-propanodiol (5 %), 1,4-butanodiol (5 %) y trietilendiamina (1 %) como catalizador. También se agregó un 0,2 % de agente de expansión (agua). La proporción de mezcla polioli/iso fue 65/35

25 Muestra 2 (muestra aromática): humos recogidos tras la combustión de espuma de poliuretano obtenida mediante la reacción de isocianato aromático y compuestos de polioli. El poliisocianato aromático utilizado fue diisocianato de difenilmetano. Poliéter polioli trifuncional a base de glicerol (10 %), poliéter polioli difuncional a base de 1,3-propanodiol (30 %), 1,4-butanodiol (10 %) y trietilendiamina (0,5 %) como catalizador. También se agregó un 0,2 % de agente espumante (agua). La proporción de mezcla polioli/iso fue 50/50.

30 Muestra 3: (control): sala de aire del laboratorio donde se realizaron las pruebas de combustión.

Pruebas realizadas: Cribado por GC/MS

Metodología analítica

35 Preparación de la muestra: introducción directa
Determinación analítica: Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS)

Equipo utilizado:

40 Columna: SupelQ-Plot (30 m x 0,32 mm)
Temperatura del inyector: 200 °C
Modo: Split / Proporción de split: 20:1 / Volumen de inyección: 0,6 ml
Programa de temperatura: 30 °C(6min)@10 °C/min hasta 120 °C (1min)
Temperatura de la interfase: 250 °C / Temperatura de la fuente de ionización: 230 °C
Modo de ionización: impacto electrónico, modo SCAN (29-250 amu)
Instrumentación: Cromatógrafo de gases Trace acoplado a un espectrómetro de masas DSQII (Thermo Fisher Scientific)
45 Gas portador: Flujo de helio 1 ml/min

Las figuras 2-3 ilustran que la muestra 2 (muestra aromática) muestra la presencia de picos correspondientes a propileno y propadieno, que son olefinas (por lo tanto extremadamente inflamables y tóxicas per se). Sin embargo, la muestra 1 (muestra alifática) no muestra estos picos, evidencia clara de que la toxicidad del humo es menor al no contener compuestos tan extremadamente inflamables y tóxicos.

50 Los resultados mostrados por el cromatógrafo de gases fueron confirmados por el espectro de masas. Las figuras 3-8 muestran el espectro de masas que confirma:

- 5
- el pico a RT 1,39 min es N₂O;
 - el pico a RT 2,78 min es cianógeno;
 - el pico a RT 3,47 min es propeno;
 - el pico a RT 4,20 min es cloruro de metilo;
 - el pico a RT 4,35 min es Metilacetileno;
 - el pico a RT 4,73 min es propadieno.

Debido a esto, se confirma que la inclusión de poliisocianato alifático en espuma de poliuretano implica que la espuma es menos inflamable y con menor propagación al fuego y también con mucha menos toxicidad en ausencia de olefinas (evidenciado en análisis GC-MS).

- 10
- La figura 9 muestra la espuma de la muestra 2 (izquierda) y la espuma de la muestra 1 (derecha) en combustión. La espuma aromática muestra una gran cantidad de humos oscuros, es decir, humo tóxico e ignición rápida. La espuma de la muestra 1 (derecha) muestra una emisión muy baja de humo blanco (no tóxico) y una ignición retardada.

REIVINDICACIONES

1. Uso de isocianato alifático, como supresor de humos tóxicos en espuma de poliuretano, en el que el componente de isocianato alifático está incluido en la espuma de poliuretano mediante reacción con al menos un compuesto de polioli.
- 5 2. El uso de isocianato alifático como supresor de toxicidad de humos y retardante de llama en espuma de poliuretano, en el que el compuesto de poliisocianato alifático está incluido en la espuma de poliuretano mediante reacción con al menos un compuesto de polioli.
3. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la espuma de poliuretano tiene una ausencia de retardantes de llama halogenados y cargas inorgánicas y retardantes de llama a base de fosfato.
- 10 4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente de isocianato alifático se selecciona de uno a cinco compuestos y cuando los compuestos son de dos a cinco, estos compuestos son iguales o diferentes.
5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliisocianato alifático se selecciona entre: diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de pentametileno (PDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano (H12MDI) y diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI).
- 15

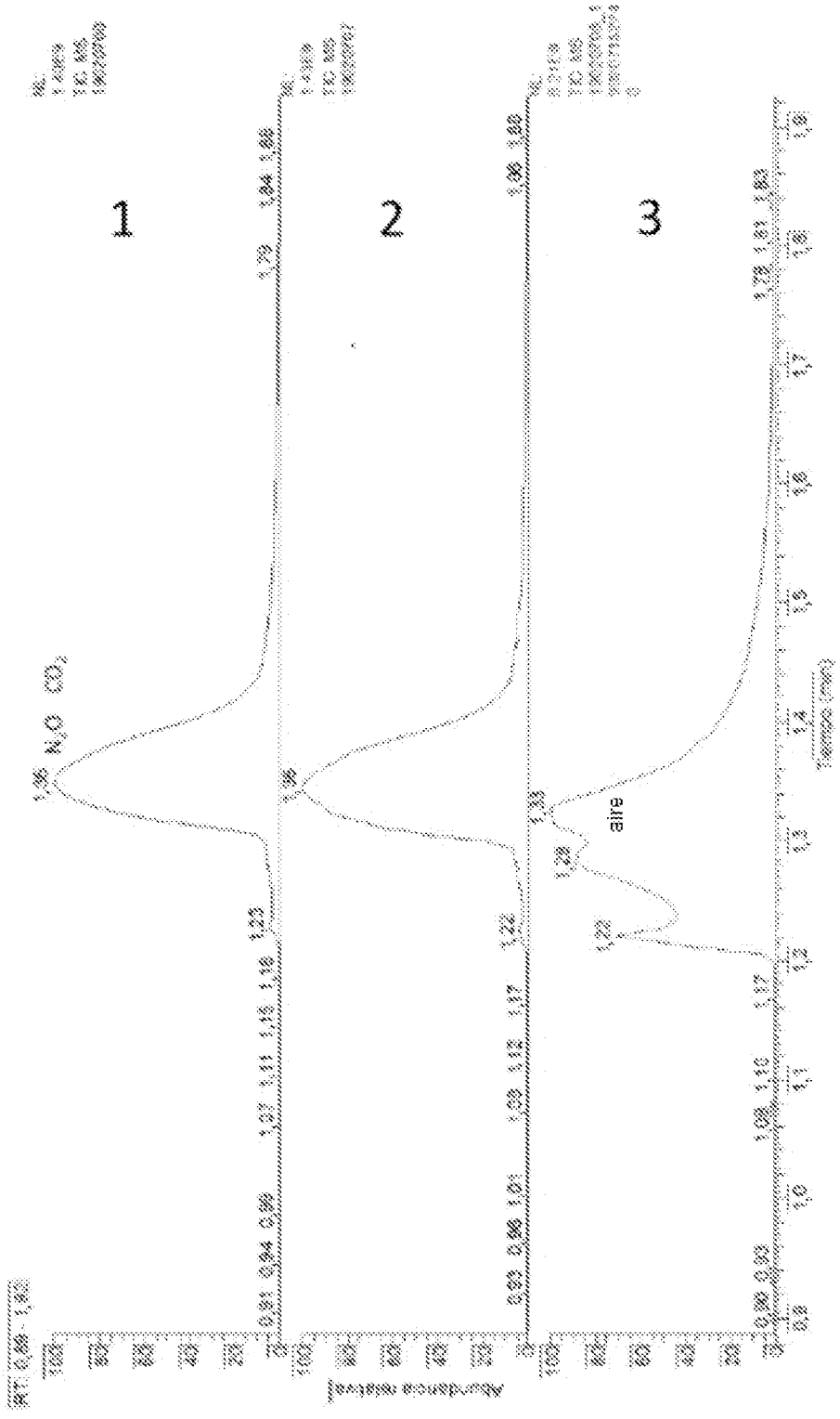


FIG.1

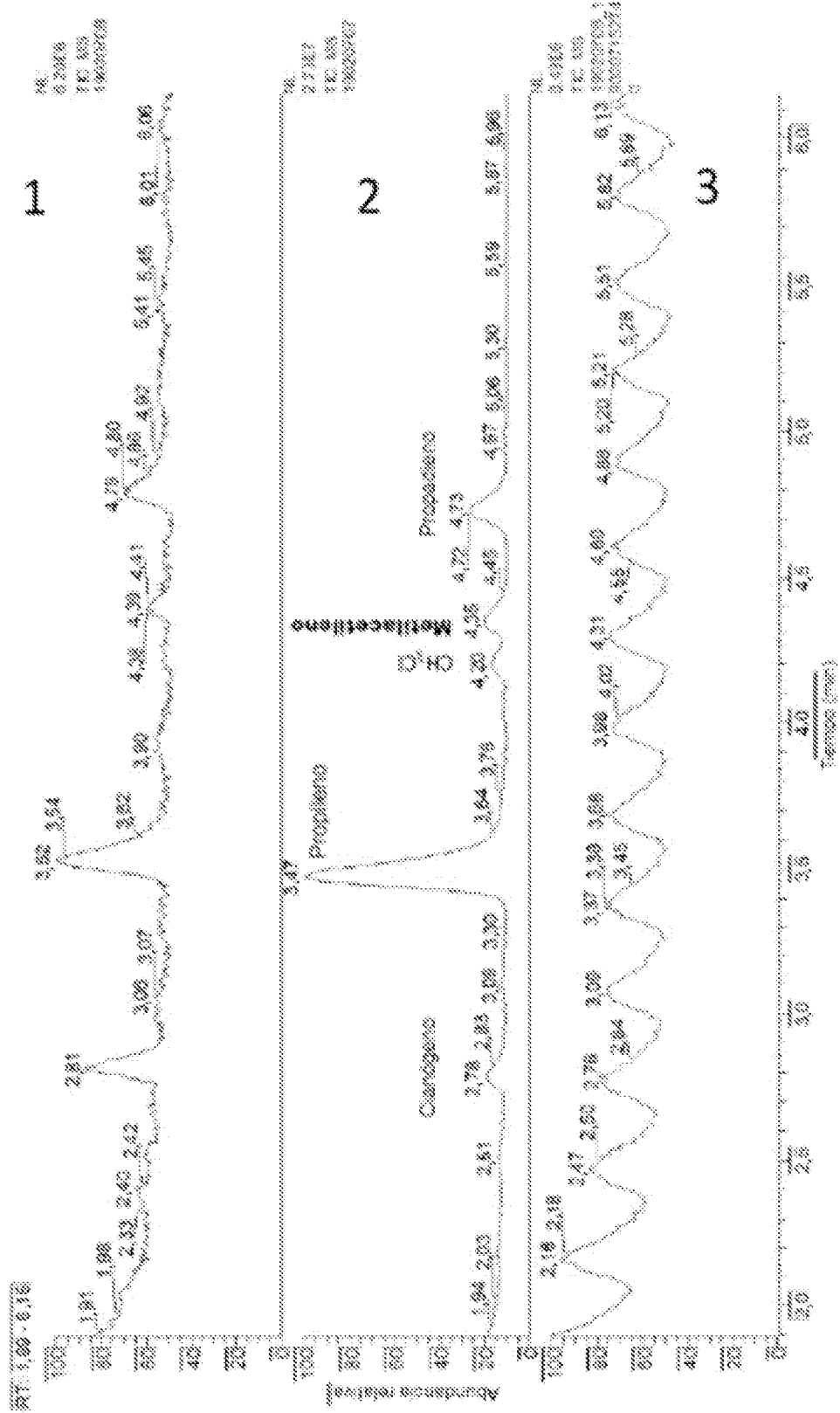


FIG.2

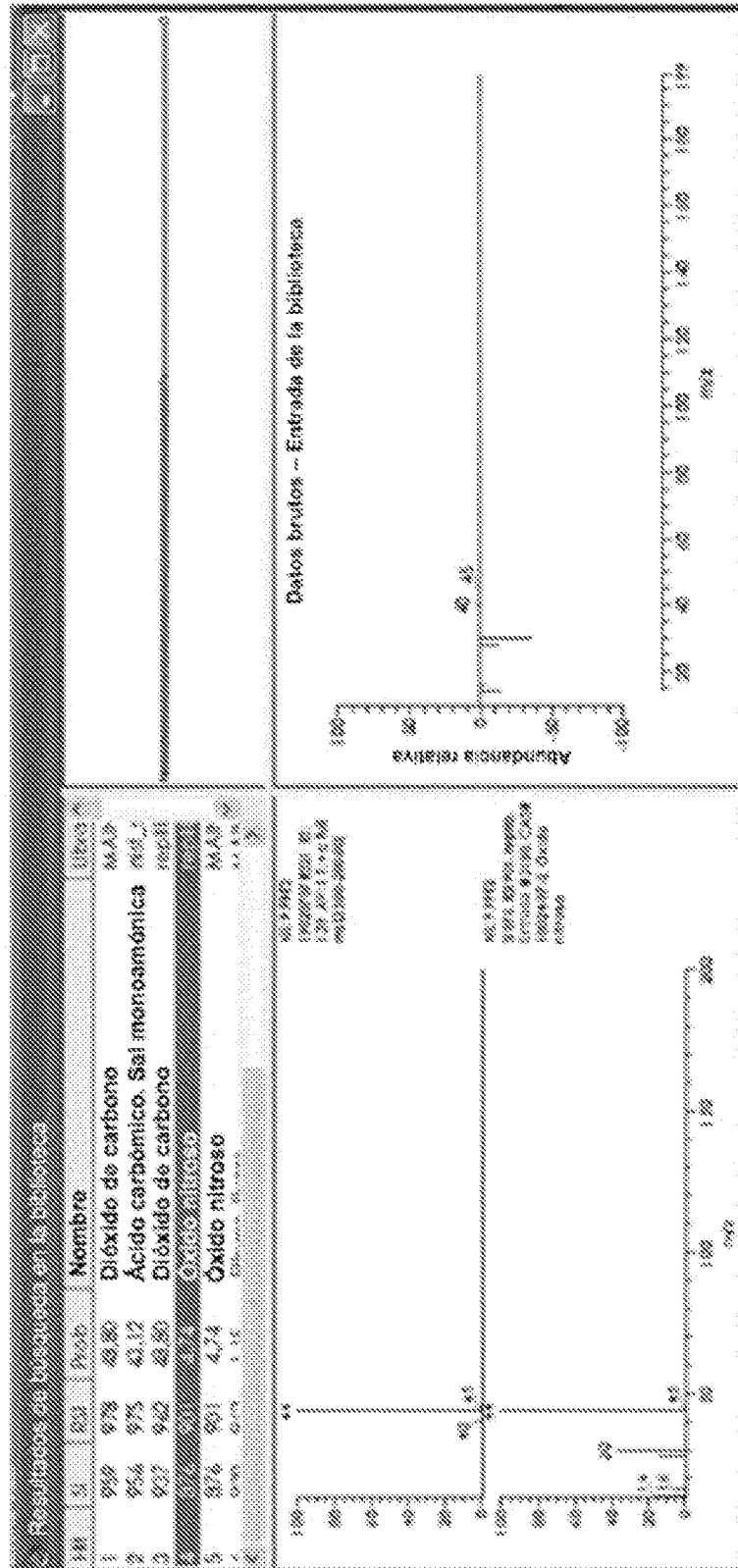


FIG.3

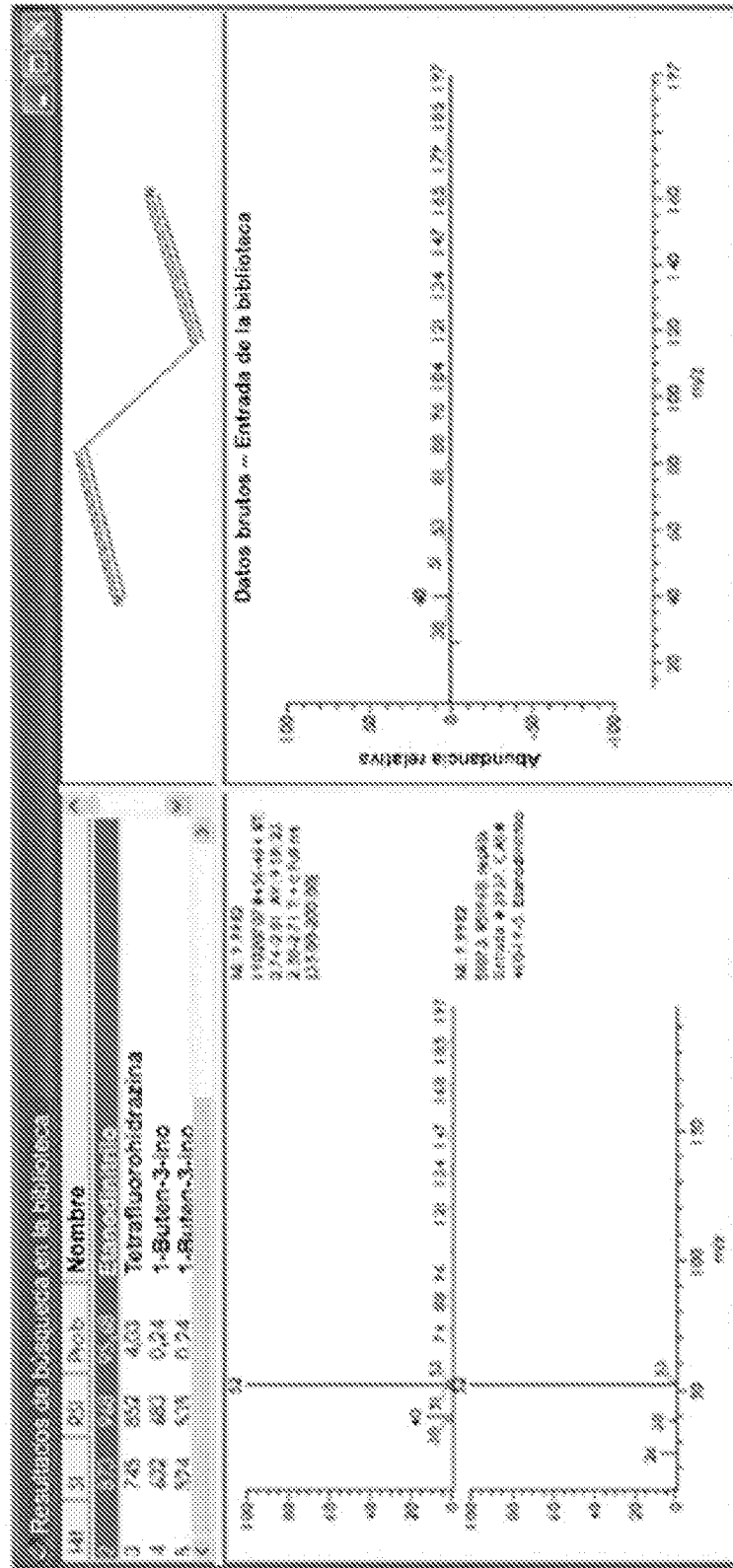


FIG.4

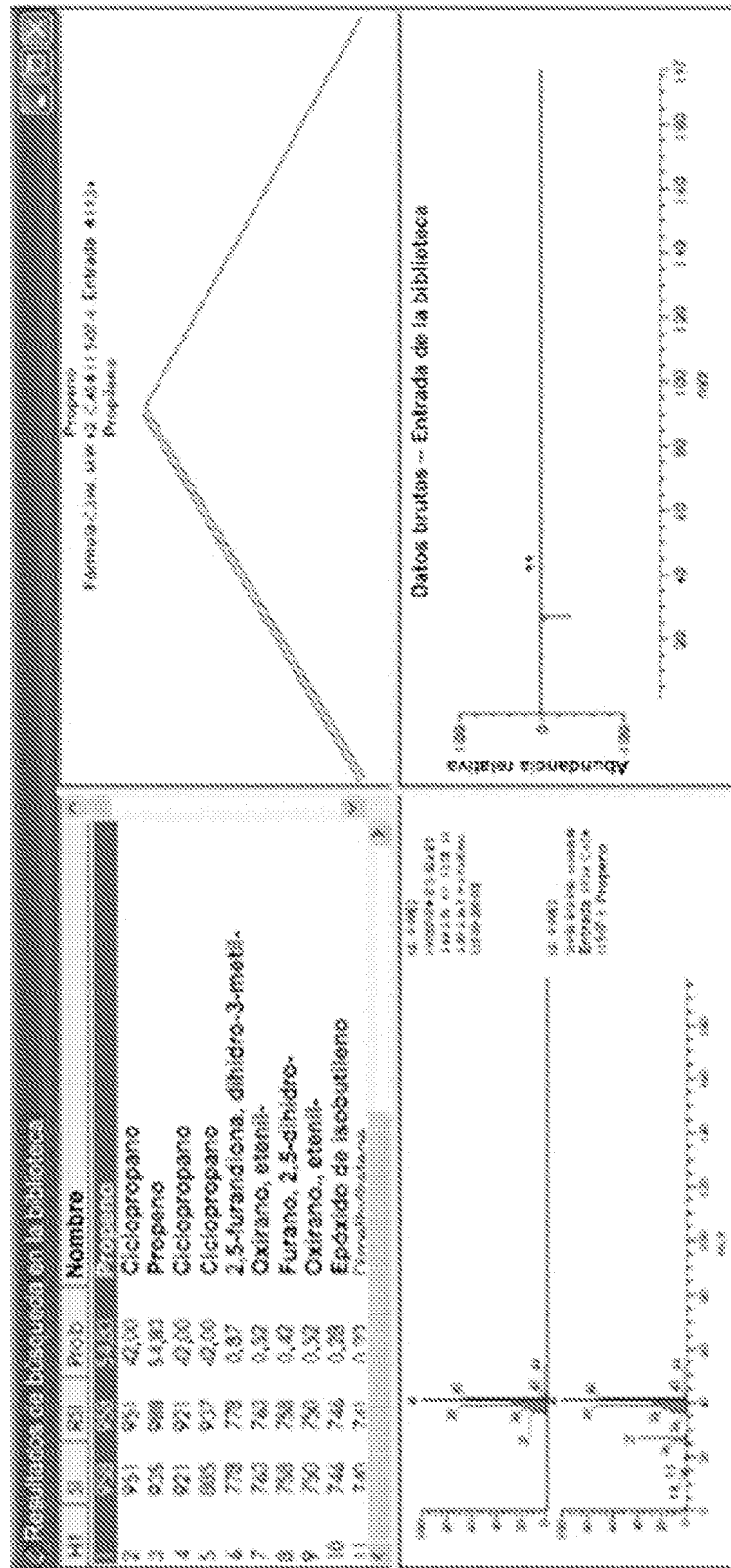


FIG.5

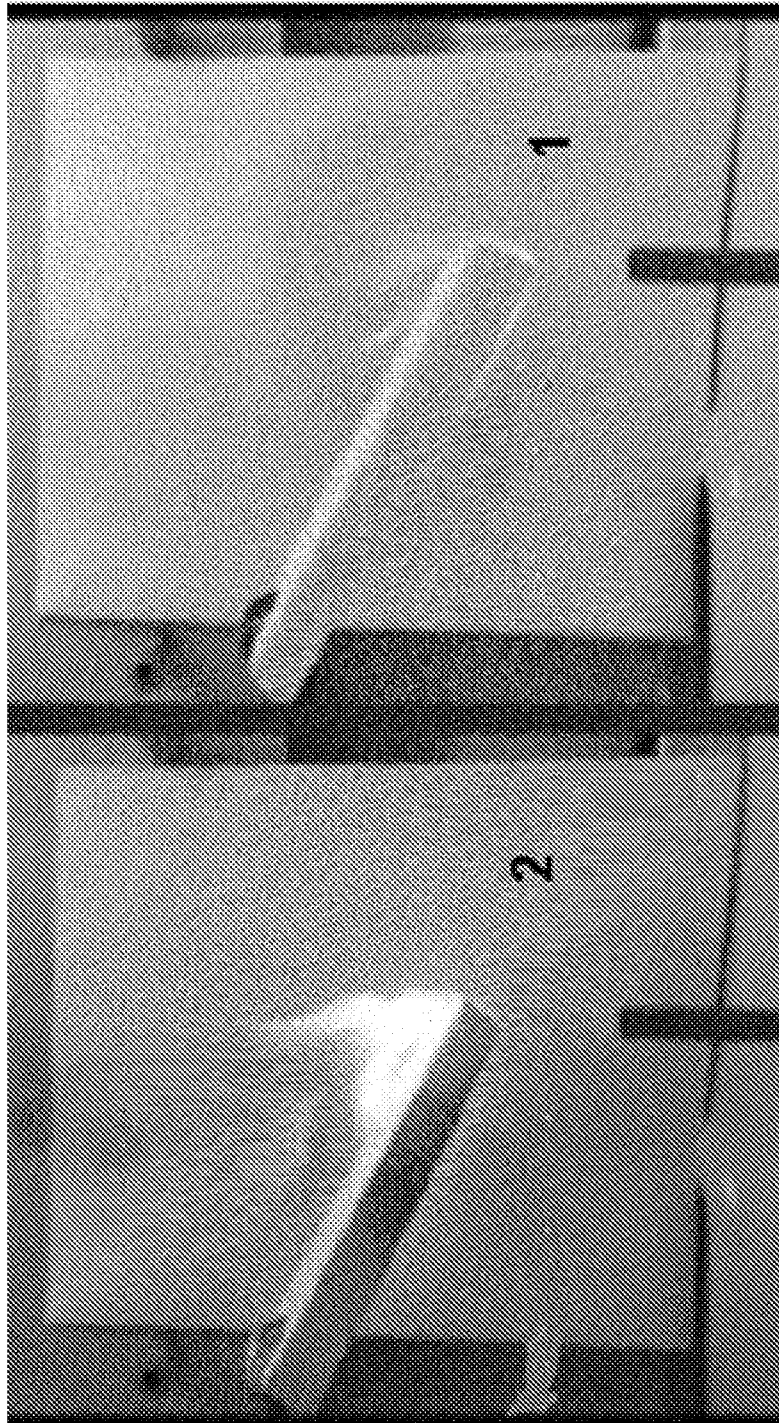


FIG. 9