

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 959**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/EP2012/075138**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.07.2013 WO13102535**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12806414 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.02.2020 EP 2800770**

54 Título: **Espumas ignífugas de poliuretano**

30 Prioridad:

03.01.2012 EP 12150081

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

06.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OTERO MARTINEZ, IRAN;
LOPEZ LOPEZ, JOSE MANUEL y
ANTICH MOROS, FERRAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Espumas ignífugas de poliuretano

Método para la producción de una espuma semirrígida de poliuretano ignífugo o una espuma rígida de poliuretano, con una densidad de 5 a 50 g/L, en el cual se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) compuestos poliméricos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos (c) dado el caso agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento, (d) agente ignífugo, (e) propelente, (f) catalizadores y dado el caso (g) agentes auxiliares y aditivos, para dar una mezcla de reacción y se deja reaccionar esta mezcla de reacción, en la que el agente d) ignífugo contiene grafito expandido y agente ignífugo oligomérico orgánico de fósforo. Además, la presente invención se refiere a una espuma semirrígida de poliuretano ignífugo o una espuma rígida de poliuretano, que puede ser producida según un método de acuerdo con la invención, así como el uso de una así para el aislamiento del sonido en automóviles.

Las espumas de poliuretano son adecuadas para una serie de aplicaciones, como acolchados, aislamientos térmicos, empaques, mandos para automóviles o materiales de construcción. Para muchas de estas aplicaciones es necesaria una protección efectiva contra la llama. Por ello se han descrito los más diferentes agentes ignífugos para poliuretanos. En particular para espumas de poliuretano con una densidad baja es muy importante el uso de agentes protectores contra el fuego, puesto que debido a su elevada superficie estas son particularmente susceptibles al fuego.

De este modo, como agentes ignífugos se usan por ejemplo compuestos halogenados. Los agentes ignífugos halogenados, en particular agentes ignífugos que contienen bromo, son indeseables por razones toxicológicas, ecológicas y regulatorias. Además, los agentes ignífugos halogenados conducen a una elevada densidad del gas de combustión en caso de incendio. Además, en un procesamiento térmico, como en el moldeamiento térmico de espumas de poliuretano que pueden ser moldeadas de modo plástico, puede ocurrir una indeseada liberación de haluros de hidrógeno.

Agentes ignífugos ampliamente difundidos son compuestos que contienen fósforo, incluyendo compuestos orgánicos de fósforo. Los agentes ignífugos orgánicos de fósforo se basan mayormente en ésteres de fosfato, fosfonato o fosfito. Los agentes ignífugos conocidos que contienen fósforo, como trietilfosfato (TEP) o dietilnanofosfonato (DEEP), contribuyen por ejemplo a emisiones de plásticos, por lo cual estos exhiben un olor desagradable. Esto impide el uso de estos agentes ignífugos para la producción de espumas de poliuretano, que deberían ser usadas en espacios cerrados, por ejemplo en el espacio interior de automóviles. Además, muchos de los compuestos conocidos que contienen fósforo influyen de manera negativa la reacción de espuma, en la producción de espumas de poliuretano así como en las propiedades de las espumas, como propiedades mecánicas. De este modo, el uso de estos agentes ignífugos conduce, sobre todo en la producción de espumas de poliuretano de baja densidad con una densidad de 50 g/L y menos, al colapso de la espuma y encogimiento. De ellos, se refiere en particular a tipos de espuma blanda y espumas de celda abierta. También, los agentes ignífugos líquidos conocidos actúan frecuentemente como plastificantes.

Para el mejoramiento de las propiedades de protección contra la llama, así como para la disminución de las desventajas de los agentes ignífugos individuales, se usan frecuentemente mezclas de diferentes agentes ignífugos. Como un componente de estas mezclas ignífugas ha probado ser particularmente eficaz el grafito expandido.

De este modo, el documento DE 19702760 describe la combinación de grafito expandido con diferentes fosfatos halogenados y no halogenados, preferiblemente trialkilfosfatos, en la producción de espumas de poliuretano.

El documento WO 0046283 describe diferentes combinaciones de grafito expandido y compuestos de fósforo, por ejemplo Exolit (polifosfato de amonio), tris(2-cloropropil)fosfato (TCPP) y ésteres generales de fosfonato y fosfato. También el documento WO01025324 describe la combinación de grafito expandido con fosfato, fosfonato u óxido de fosfina, en particular aquellos con sustituyentes aromáticos, para la producción de espumas de poliuretano protegidas contra la llama.

A pesar de los mejoramientos por las combinaciones de grafito expandido con agentes ignífugos a base de fósforo, por lo cual tienen que usarse bajas cantidades de los componentes individuales, las espumas de poliuretano que contienen combinaciones de estos agentes ignífugos, muestran todavía desventajas conocidas como formación de olor. También, estas combinaciones de agentes ignífugos muestran influencia negativa en la reacción de espuma, en particular para espumas de baja densidad con una densidad de 50 g/L y menos, así como en las propiedades mecánicas de la espuma. Finalmente, mejora más también el efecto protector contra el fuego manteniendo la cantidad de agente ignífugo usado.

El documento WO 2002079315 describe aditivos de protección contra la llama, que consisten en una mezcla de inhibidor de la llama, de fósforo orgánico, un estabilizante de benzofurano-2-ona y un aportante de compatibilidad

monomérico de éster de fosfato, para la disminución de las manchas en el núcleo de una espuma de poliuretano, las denominadas "carbonizaciones". Al respecto, como inhibidor de llama de fósforo orgánico puede usarse un agente ignífugo oligomérico de polifosfato.

5 Fue objetivo de la presente invención, mediante el uso de agentes ignífugos, suministrar espumas de poliuretano con baja densidad protegidas contra la llama, que muestren bajas emisiones y con ello baja formación de olor, buenas propiedades mecánicas y un sobresaliente comportamiento frente al fuego. Además, fue objetivo suministrar un método para la producción de tales espumas de poliuretano, que prevenga el encogimiento de la espuma durante su producción.

10 El objetivo de acuerdo con la invención pudo ser logrado mediante espumas semirrígidas de poliuretano ignífugo o espumas rígidas de poliuretano, con una densidad de 5 a 50 g/L, que puede ser producida mediante mezcla de (a) poliisocianato orgánico con (b) compuestos poliméricos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos (c) dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o entrecruzamiento, (d) agente ignífugo, (e) propelente, (f) catalizadores y dado el caso (g) agentes auxiliares y aditivos hasta dar una mezcla de reacción, y dejar reaccionar esta mezcla de reacción, en la que el agente (d) ignífugo contiene grafito expandido y agente
15 ignífugo orgánico de fósforo oligomérico, así como el correspondiente método de producción.

En el marco de la invención, se entiende por espumas de poliuretano, las espumas según DIN 7726. Las espumas de poliuretano ignífugo de acuerdo con la invención, exhiben al respecto una densidad de 5 a 50 g/L, preferido de modo particular 5 a 30 g/L y en particular 5 a 20 g/L. Las espumas semirrígidas de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión para aplastamiento de 10 % según DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de más de 15 a menos
20 de 80 kPa. Las espumas semirrígidas de poliuretano y espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención disponen según DIN ISO 4590 de una apertura de celda de preferiblemente más de 85 %, preferido de modo particular más de 90 %. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 5 se encuentran mayores detalles sobre las espumas semirrígidas de poliuretano y espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención.

25 Las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión para aplastamiento de 10 %, mayor o igual a 80 kPa, preferiblemente mayor o igual a 150 kPa, preferido de modo particular mayor o igual a 180 kPa. Comúnmente la espuma dura de poliuretano dispone según DIN ISO 4590 de un cerramiento de celda mayor a 85%, preferiblemente mayor a 90 %. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 6 se encuentran mayores detalles sobre las espumas
30 duras de poliuretano de acuerdo con la invención.

De la espuma de poliuretano de la invención protegida contra la llama, se prefiere particularmente una espuma curada de poliuretano o espuma semicurada de poliuretano que puede ser moldeada de forma plástica, que es usada preferiblemente para aislamiento del ruido en el espacio interior o en la cavidad del motor en automóviles. Tales espumas curadas de poliuretano o espumas semicuradas de poliuretano que pueden ser moldeadas de forma
35 plástica exhiben una elevada apertura de celda, de preferiblemente más de 50%, preferido de modo particular más de 80 % y en particular más de 90% según DIN ISO 4590. Las espumas curadas de poliuretano o espumas semicuradas de poliuretano que pueden ser moldeadas de forma plástica y su uso como revestimiento interior en automóviles son conocidas y se describen por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 6.5.4.1. o en el documento WO 2009203764.

40 Las espumas curadas de poliuretano o espumas semicuradas de poliuretano de acuerdo con la invención que pueden ser moldeadas de forma plástica, son moldeadas de forma plástica preferiblemente a temperaturas de máquina de 80 a 180 °C, preferido de modo particular de 100 a 150 °C.

Como poliisocianatos a) orgánicos se usan preferiblemente los poliisocianatos aromáticos técnicamente bien accesibles, preferido de modo particular mezclas de difenilmetanodiisocianatos (MDI) y polifenil-
45 polimetilendiisocianatos, denominados MDI crudos, de modo ventajoso con un contenido de monómero MDI de 30 a 65 % en peso, preferido de modo particular de 35 a 60 % en peso y en particular de 35 a 55 % en peso.

Los poliisocianatos a) pueden ser usados en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles mediante reacción de los previamente descritos poliisocianatos (componente (a-1)) en exceso, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente aproximadamente 80 °C, con polioles
50 (componente (a-2)), hasta dar el prepolímero. Para ello se usan preferiblemente los polioles descritos a continuación bajo b). Dado el caso, a la reacción hasta el prepolímero de poliisocianato pueden añadirse aún agentes (a-3) de alargamiento de cadena. Como agentes (a-3) de alargamiento de cadena pueden usarse todos los agentes de alargamiento de cadena descritos a continuación bajo c). Al respecto, preferiblemente se elige la relación de poliisocianatos (a-1) orgánicos a polioles (a-2) y agentes (a-3) de alargamiento de cadena, de modo que el
55 prepolímero de isocianato exhibe un contenido de NCO de 10 a 28 %, preferido de modo particular de 14 a 24 %.

Son adecuados como poliisocianatos a) orgánicos también las modificaciones de MDI crudos que contienen grupos isocianurato, Biuret, carbodiimida y/o preferiblemente uretano. Además, para campos particulares de aplicación puede ser conveniente añadir al MDI crudo, cantidades menores, por ejemplo máximo 10 % en peso, de mezclas de isómeros de toluilendiisocianatos y/o dado el caso 4,4' - y/o 2,4' -MDI modificados con grupos con Biuret, carbodiimida y/o uretano.

Como compuestos poliméricos (b) con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y un peso molecular de por lo menos 500 g/mol, pueden usarse todos los compuestos conocidos para la producción de poliuretano, con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos y un peso molecular de por lo menos 500 g/mol. Estos exhiben por ejemplo una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 400 a 12000. De este modo pueden utilizarse por ejemplo polieterpoliaminas y/o polioles, elegidos de entre el grupo de los polieterpolioles, poliesterpolioles o mezclas de ellos.

Los polioles existentes preferidos para el uso son polieteroles y/o poliesteroles, con pesos moleculares entre 500 y 12000, preferiblemente 500 a 6000, en particular 500 hasta menos de 3000, y preferiblemente una funcionalidad promedio de 2 a 6, preferiblemente 2 a 4.

Los polieteroles que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención, son producidos según métodos conocidos. Por ejemplo pueden producirse mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio o potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y con adición de por lo menos una molécula iniciadora que exhibe 2 a 8, preferiblemente 2 a 6, átomos reactivos de hidrógeno, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio, borofluoruro-eterato entre otros, o tierra activada, como catalizadores. Así mismo pueden producirse polieterpolioles mediante catálisis con cianuro de doble metal, a partir de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo. También pueden usarse como catalizador aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, tributilamina, trimetilamina, dimetiletanolamina, imidazol o dimetilciclohexilamina. Para propósitos especiales de uso pueden incorporarse también iniciadores monofuncionales en la construcción del poliéter.

Son por ejemplo óxidos de alquileo adecuados tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o bien 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezclas.

Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo: agua, diaminas alifáticas y aromáticas, con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, dado el caso sustituidas con alquilo una vez en N, o dos veces en N,N- y N,N', como dado el caso etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o bien 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiamina, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina (TDA) y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano (MDA) y MDA polimérico, sustituidos una y dos veces con alquilo. Como moléculas iniciadoras entran además en consideración: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, y amoníaco. Preferiblemente se usan alcoholes polivalentes, como etanodiol, 1,2- y 2,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano; pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, y mezclas de ellos. Los polieterpolioles pueden ser usados individualmente o en mezcla.

Los poliesteroles son producidos por ejemplo a partir de ácidos alcanodicarboxílicos y alcoholes polivalentes, politioeterpolioles, poliesteramidas, poliacetales que tienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que tienen grupos hidroxilo, preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación. Por ejemplo, en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1 se indican otros polioles posibles.

Los poliesteroles existentes preferidos para el uso pueden ser producidos por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polivalentes. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico y ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser usados individualmente o como mezclas, por ejemplo en forma de una mezcla de ácidos succínico, glutárico y adípico. Para la producción de los poliesteroles puede ser ventajoso dado el caso, en lugar de ácidos dicarboxílicos, usar los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como ésteres de ácidos dicarboxílicos con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcohol, anhídridos de ácidos dicarboxílicos o cloruros de ácidos dicarboxílicos. Son ejemplos de alcoholes polivalentes los glicoles con 2 a 10, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4 butanodiol, 1,5 pentanodiol, 1,6 hexanodiol, 1,10 decanodiol, 2,2-dimetilpropano 1,3 diol, 1,3 propanodiol y dipropilenglicol, trioles con 3 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo glicerina y trimetilolpropano y

como alcohol polivalente pentaeritritol. Dependiendo de las propiedades deseadas, pueden usarse los alcoholes polivalentes solos o dado el caso en mezclas mutuas.

Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento c) pueden usarse sustancias con un peso molecular de preferiblemente menos de 500 g/mol, preferido de modo particular de 60 a 400 g/mol, en las que el agente de alargamiento de cadena exhibe 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y el agente de entrecruzamiento de exhibe 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Estos pueden ser usados individualmente o preferiblemente en forma de mezclas. Preferiblemente se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 500, preferido de modo particular de 60 a 400 y en particular 60 a 350. Entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialquilenos a base de óxido de etileno y/o de óxido de 1,2-propileno de bajo peso molecular que tienen grupos hidroxilo, y los dioles y/o trioles previamente mencionados, como molécula iniciadora. Preferido de modo particular, se usan como agente (c) de entrecruzamiento, óxidos de bajo peso molecular, que tienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/o de óxido de 1,2-propileno, preferido de modo particular etileno e iniciadores trifuncionales, en particular glicerina.

La fracción de agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento c) al peso total de los componentes b) a f) es, en caso de que estén presentes, preferiblemente 1 a 60 % en peso, preferido de modo particular 3 a 40 % en peso y en particular 4 a 15 % en peso.

Cuando las espumas de poliuretano protegidas contra la llama de acuerdo con la invención son espumas curadas de poliuretano o espumas semicuradas de poliuretano que pueden ser moldeadas de modo plástico, como compuestos (b) poliméricos se usan preferiblemente polieteroles con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Preferido de modo particular, estos contienen por lo menos un polioxialquilenpoliol (b1) di- a trifuncional con un número hidroxilo de 20 a 40 y una fracción de grupos hidroxilo primarios mayor a 70 %. Al respecto, el polioxialquilenpoliol (b1) contiene preferiblemente por lo menos 50 % en peso, preferido de modo particular por lo menos 80 % en peso de óxido de propileno.

En particular, para la producción de espumas semicuradas de poliuretano que pueden ser moldeadas de modo plástico, puede usarse aparte del polioxialquilenpoliol (b1) un polioxialquilenpoliol (b2), el cual exhibe una funcionalidad de 2 a 4, un número hidroxilo de 25 a 60, una fracción de grupos OH primarios mayor a 70 %, preferiblemente mayor a 80 %, referida en cada caso a la cantidad total de grupos OH, y un contenido de óxido de etileno de preferiblemente por lo menos 50 % en peso, preferido de modo particular 60 % en peso a 95 %.

Además, para la producción de una espuma curada de poliuretano o espuma semicurada de poliuretano que pueden ser moldeadas de modo plástico, se usa por lo menos un polioxialquilenpoliol (c1) con 2 a 4 funcionalidades, con un número hidroxilo de 150 a 650 y una fracción de grupos hidroxilo primario mayor a 80 %, en la que el polihidroxicompuesto (c1) contiene preferiblemente por lo menos 30 % en peso, preferido de modo particular por lo menos 50 % en peso de óxido de etileno. Preferiblemente, aparte del componente c1, se usa aún otro componente (c2), el cual exhibe una funcionalidad de 3 y un peso molecular de preferiblemente menos de 200 g/mol y preferido de modo particular menos de 150 g/mol.

Al respecto, la fracción de los componentes (b1), (b2), (c1) y (c2), referida al peso total de los componentes (b) y (c) es preferiblemente mayor a 60 % en peso, preferido de modo particular mayor a 80 % en peso y en particular mayor a 90 % en peso. Al respecto, la fracción en peso de los componentes (b1), (b2), (c1) y (c2), referida al peso total de estos componentes está en 25 a 50 % en peso de (b1), 15 a 30 % en peso de (b2), 25 a 50 % en peso de (c1) y 0 a 10 % en peso de (c2).

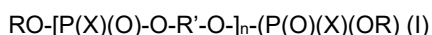
Como agentes ignífugos (d) se usan agentes ignífugos, que contienen grafito expandido y agente oligomérico ignífugo orgánico de fósforo.

El grafito expandido o el grafito que puede ser expandido son conocidos en general. Estos contienen uno o varios agentes que pueden ser expandidos, de modo que bajo las condiciones de un fuego ocurre una expansión considerable. El grafito expandido es producido mediante métodos conocidos. Al respecto, primero se modifica el grafito comúnmente con agentes oxidantes, como nitratos, cromatos, peróxidos o mediante electrólisis, para abrir las capas del cristal y a continuación se depositan en el grafito los nitratos o sulfatos, los cuales bajo las condiciones dadas provocan una expansión.

La cantidad de grafito que puede ser expandido, el cual es usado en las espumas de poliuretano protegidas contra la llama de acuerdo con la invención, es comúnmente inferior a 20 % en peso, referida al peso total de los componentes (a) a (g). Preferiblemente se usa 1 a 15 % en peso, preferido de modo particular 2 a 10 % en peso y en particular 4 a 9 % en peso grafito expandido, referido al peso de los componentes (a) a (g).

El agente ignífugo oligomérico orgánico que tiene fósforo contiene preferiblemente un contenido de fósforo no inferior a 5 % en peso y por lo menos 3 unidades de éster de fosfato. Al respecto "unidades de éster de fósforo" comprende unidades de éster de fosfato y unidades de éster de fosfonato. Con ello los agentes ignífugos oligoméricos orgánicos que tiene fósforo de acuerdo con la invención, comprenden estructuras con unidades puras de fosfonato, con unidades puras de fosfato así como con unidades de fosfonato y fosfato.

El concepto "oligómero" usado aquí significa, que se excluyen los agentes ignífugos orgánicos que tienen fósforo, que exhiben solo una o sólo dos unidades de éster de fósforo. Un agente ignífugo orgánico que tiene fósforo de este tipo es descrito de modo muy general en el documento US 4,382,042. Al respecto, se prefieren agentes ignífugos orgánicos que tienen fósforo, que no contienen ningún átomo de halógeno. Estos oligómeros preferidos orgánicos que tienen fosfato pueden ser producidos mediante reacción de pentóxido de fósforo con el trialkilfosfato elegido, por ejemplo con trietilfosfato, para formar un éster de polifosfato, el cual contiene enlaces P-O-P, que entonces se hacen reaccionar con epóxido, por ejemplo con óxido de etileno, para formar el producto deseado. Este agente ignífugo oligomérico orgánico que tiene fósforo preferido exhibe la fórmula (I):



en la que n representa un número natural de 2 a 25, preferiblemente 2 a 20, X representa independientemente uno de otro -R o -OR, preferiblemente exclusivamente -OR, y R representa independientemente uno de otro un radical orgánico elegido de entre el grupo consistente en alquilo con 1 a 10 átomos de carbono e hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, y R' representa un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono. Al respecto se usan preferiblemente tales agentes ignífugos oligoméricos orgánicos que tienen fósforo, que exhiben diferentes valores para n, en los que preferido de modo particular el valor promedio aritmético para n es 2 a 20.

Los fosfatos oligoméricos preferidos de modo particular comprenden como radicales alquilo y alquileo, grupos etilo y etileno, exhiben una funcionalidad hidroxilo no mayor a 30 mg KOH/g, un número ácido no mayor a aproximadamente 2,5 mg KOH/g y un contenido de fósforo de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 % en peso. Estos son denominados aquí en lo sucesivo "PEEOP" (o "poli(etiletenoxi)fosfato"). Un ejemplo obtenible en el comercio de un agente ignífugo oligomérico orgánico que tiene fósforo es FYROL® 51 de Akzo Nobel Chemicals Inc., el cual es producido con un método de varias etapas a partir de dimetilmetilfosfonato, pentóxido de fósforo, etilenglicol y óxido de etileno. Otro agente ignífugo oligomérico orgánico que tiene fósforo obtenible en el comercio es "FYROL® PNX. Al respecto, es un éster oligomérico de fosfato de la fórmula $\text{RO-[P(OR)(O)-O-R'-O-]}_n\text{-(P(O)(OR))}_2$, en la que el valor del promedio aritmético de n está en el intervalo de aproximadamente 2 a 20, R representa etilo y R' representa etileno. Se prefiere un contenido de fósforo de aproximadamente 19 % en peso y una viscosidad a 25°C de aproximadamente 2000 mPas.

El contenido de agente ignífugo oligomérico orgánico que tiene fósforo, referido al peso total de los componentes (a) a (g) es preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, preferido de modo particular 0,5 a 8 y en particular 1 a 5 % en peso.

Aparte de los agentes ignífugos oligoméricos orgánicos que tienen fósforo y el grafito expandido, pueden usarse agentes ignífugos individuales o varios cualesquiera usados comúnmente para poliuretanos. Estos comprenden fosfatos sustituidos con halógeno, como tricresilfosfato, tris-(2-cloretil)fosfato, tris-(2-cloropropil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato y tetrakis-(2-cloroetil)-etilendifosfato y/o agentes ignífugos inorgánicos, como fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio y/o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melanina.

Preferiblemente los agentes (d) ignífugos no contienen ningún compuesto que exhibe grupos halógeno. Preferido de modo particular, los agentes (d) ignífugos exhiben, aparte del agente ignífugo oligomérico orgánico que tiene fósforo y el grafito expandido, menos de 30 % en peso, preferido de modo particular menos de 10 % en peso referido al peso total del agente (d) ignífugo, de otros agentes ignífugos. En particular los agentes (d) ignífugos no contienen, aparte del agente ignífugo oligomérico orgánico que tiene fósforo y el grafito expandido, ningún otro agente ignífugo.

Como agente (e) propelente se usan preferiblemente propelentes que contienen agua. Como agentes (e) propelentes pueden usarse aparte de agua, aún en general compuestos conocidos con acción química y/o física. Bajo propelentes químicos se entienden compuestos, que mediante reacción con isocianato forman productos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Por propelentes físicos se entienden compuestos que se disuelven o forman emulsión en los materiales de partida de la producción de poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, como Solkane® 365 mfc de la compañía Solvay Fluorides LLC. En una forma preferida de realización se usa como agente (e) propelente, agua como único propelente.

En una forma preferida de realización, el contenido de agua es de 1 a 10 % en peso, preferiblemente 2 a 9 % en

peso, preferido de modo particular 3 a 7 % en peso, referido al peso total de los componentes (b) a (f).

A los catalizadores (f) pertenecen compuestos que aceleran la reacción de los átomos reactivos de hidrógeno, en particular grupos hidroxilo, de los compuestos b) que contienen varios grupos hidroxilo así como del propelente químico, con los poliisocianatos a) orgánicos. Entran en consideración compuestos metálicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etil-hexanoato de estaño(II), laurato de estaño(II) y las sales de dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dibutilestañodiacetato, dibutilestañodilaurato, dibutilestañomaleato, dioctilestañodiacetato así como aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, N-metilimidazol, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexilen-1,6 diamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-[3,3,0]-octano, 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]-octano, y compuestos de alcanolaminas como trietanolamina, tris-isopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Como catalizadores entran en consideración además: tris-(dialquilamino)-s-hexahidrotiacina, en particular tris-(N,N-dimetilamino)-shexahidrotiacina, sales de tetraalquilamonio como por ejemplo N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propil)-formiato, N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propil)-2-etil-hexanoato, hidróxido de tetraalquil-amonio como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido alcalinos como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos como metilato de sodio e isopropilato de potasio, sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos con 1 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales.

Por ejemplo pueden usarse aminas terciarias capaces de reaccionar frente a isocianatos como por ejemplo N,N-dimetilaminopropilamina, bis-(dimetilaminopropil)-amina, N,N-dimetilaminopropil-N'-metil-etanolamina, dimetilaminoetoxietanol, bis-(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, N,N-dimetilaminopropil-dipropanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter, N,N-dimetilaminopropilurea, N-(2-hidroxipropil)-imidazol, N-(2-hidroxietil)-imidazol, N-(2-aminopropil)-imidazol y/o los productos de reacción de acetato de etilo, polieterpolioles y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano como catalizador e), descritos en el documento EP-A 0 629 607.

Como sustancias auxiliares y aditivos (g) pueden usarse estabilizante de espuma, agentes de cierre de celda, sustancias con actividad superficial, retardadores de reacción, estabilizantes contra la influencia del envejecimiento y clima, plastificantes, sustancias con eficacia fungistática y bacteriostática, pigmentos y colorantes así como los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos comunes de por sí conocidos.

Como estabilizantes de espuma se usan preferiblemente estabilizante de espuma a base de silicona. Además, como estabilizantes de espuma pueden usarse copolímeros de siloxano-polioxilquileño, organopolisiloxanos, alcoholes grasos y alquifenoles etoxilados y ésteres de aceite de ricino o bien ácido ricinoleico.

Como agentes de cierre de celda actúan por ejemplo parafinas, polibutadieno, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano.

Como estabilizantes contra la influencia del envejecimiento y el clima se usan mayormente antioxidantes. Estos pueden ser por ejemplo fenoles con impedimento estérico, estabilizantes HALS (estabilizante a la luz de amina con impedimento), triacinas, benzofenonas y los benzotriazoles.

Como sustancias con actividad superficial entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para fomentar la homogenización de los materiales de partida y garantizan una estabilidad de fase de los componentes de polioli por mayores periodos de tiempo. Estos son adecuados también dado el caso, para regular la estructura de la celda. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino, o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina y ácido oleico, dietanolamina y ácido esteárico, dietanolamina y ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas y de amonio de ácidos dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileño y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete y reguladores de celda, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano. Para el mejoramiento del efecto emulsificante, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma, son adecuados además poliacrilatos oligoméricos con radicales polioxilquileño y fluoroalcano, como grupos laterales.

Las sustancias con actividad superficial son usadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 % en peso, referidas al peso total de los compuestos b) con varios grupos hidroxilo.

Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con efecto de refuerzo, pueden añadirse los materiales de relleno, agentes de refuerzo y agentes de carga orgánicos e inorgánicos, comunes, de por sí conocidos. En detalle, se mencionan por ejemplo: materiales inorgánicos de relleno como minerales de silicato en placas, por ejemplo silicatos en placas como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo, zeolitas, talco; óxidos metálicos, como por ejemplo caolín, óxidos de aluminio, silicatos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas como por ejemplo tiza, barita y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio, sulfuro de

zinc así como partículas de vidrio. Como materiales orgánicos de relleno entran en consideración por ejemplo: hollín, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polioles de polioxialqueno modificados poliméricamente.

Por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4 se indican mayores datos sobre el modo de uso y acción de las sustancias auxiliares y aditivos mencionados anteriormente, así como otros ejemplos.

Los poliisocianatos (a) orgánicos, compuestos (b) poliméricos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos (b), agentes (c) de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento, agentes (d) ignífugos, propelentes (e), catalizadores (f) y dado el caso sustancias auxiliares y aditivos (g), se llevan a reacción preferiblemente en tales cantidades que el índice de isocianato está en el intervalo de 60 a 400, preferido de modo particular de 80 a 150. Para la producción de las espumas de poliuretano que pueden ser moldeadas de modo plástico, el índice de isocianato está preferiblemente en 95 a 130, preferido de modo particular 98 - 118.

Al respecto, en el marco de la presente invención se entiende por índice de isocianato la relación estequiométrica de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato, multiplicada por 100. Al respecto, se entiende por grupos reactivos con isocianato, todos los grupos reactivos con isocianato presentes en la mezcla de reacción, incluyendo propelentes químicos, pero no los grupos isocianato en sí mismos.

Las espumas de poliuretano protegidas contra el fuego de acuerdo con la invención son producidas preferiblemente según el método de un disparo, en forma de grandes bloques de espuma de modo continuo en instalaciones de espuma en bloque o de manera discontinua en herramientas abiertas para moldear espuma. Por uso de una cámara de mezcla con varias toberas de alimentación pueden suministrarse individualmente los componentes de partida y mezclarse intensamente en la cámara de mezcla. Ha probado ser particularmente ventajoso, trabajar según el método de los 2 componentes y como el denominado componente A usar una combinación de la mezcla de los compuestos (b) poliméricos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, agentes (c) de alargamiento de cadena y/o entrecruzamiento, agente (d) ignífugo, agente (e) propelente, catalizadores (f) y dado el caso agentes auxiliares y aditivos (g), y usar como los denominados componentes B poliisocianatos (a) orgánicos, dado el caso modificados. Puesto que los componentes A y B tienen muy buena estabilidad al almacenamiento, pueden ser transportados de esta forma de manera muy fácil y sólo requieren ser mezclados de manera intensa antes del procesamiento en las cantidades correspondientes. La mezcla de los componentes constituyentes (a) a (g) o de los componentes (A) y (B) puede ser ejecutada con instalaciones de proceso de alta presión o de baja presión.

Para la producción de las espumas de poliuretano protegidas contra la llama se mezclan los materiales de partida descritos, convenientemente en forma de los componentes A y B, a temperaturas de aproximadamente 15 a 60 °C, preferiblemente 20 a 40 °C y después se deja formar la espuma en la mezcla de reacción en herramientas abiertas, dado el caso con acondicionamiento de temperatura, o en instalaciones de formación de espuma en bloque que trabajan de manera continua.

Las espumas de poliuretano obtenidas poseen, dependiendo de la cantidad usada de agente propelente, densidades de 5 a 50 g/L, preferiblemente de 5 a 30 g/L y preferido de modo particular 5 a 20 g/L. Los productos muestran simultáneamente una muy buena estabilidad a la hidrólisis.

A partir de los bloques obtenidos de espuma de poliuretano puede, en caso de ser necesario, de modo correspondiente a los cuerpos moldeados que van a ser producidos, cortarse bloques dimensionados de espuma y cortar estos en placas de espuma curada de PU con una densidad de 4 a 50 mm, preferiblemente 6 a 30 mm y en particular de 6 a 20 mm. Para esto son adecuados todos los dispositivos de corte técnico comunes, en los que en la práctica se usan preferiblemente instalaciones de corte horizontal con cuchillo circulante de banda.

Las espumas semirrígidas de poliuretano o las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con la invención muestran un comportamiento ventajoso frente al fuego y son estables para el proceso, es decir, ocurre por ejemplo menor encogimiento que con combinaciones comunes de agente ignífugo. En particular las espumas semicuradas de poliuretano o espumas curadas de poliuretano de celda abierta con una baja densidad de preferiblemente menos de 50 g/L, preferido de modo particular 5 a 30 g/L y en particular 5 a 20 g/L son susceptibles al encogimiento en su producción. Al respecto, se muestra de modo sorprendente que estas espumas, por uso del agente ignífugo de acuerdo con la invención, se encogen menos o incluso no lo hacen. Además, las espumas de poliuretano que pueden moldearse de modo plástico de acuerdo con la invención, por procesamiento termoplástico esencialmente no emiten hidrocarburos halogenados.

Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención son adecuadas de manera sobresaliente para el uso en automóviles, en particular en el espacio interior de automóviles, como revestimiento de paredes, puertas y techos o en el espacio del motor. Al respecto, las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención preferidas que pueden ser moldeadas de manera plástica, muestran una absorción sobresaliente de ruido.

ES 2 603 959 T5

A continuación se aclara la invención mediante ejemplos.

Materiales de partida:

Poliol A: Polieterol con un número OH 28 mgKOH/g y una funcionalidad de 2.7, a base de óxido de etileno y óxido de propileno, un contenido de óxido de propileno de 84% y un contenido de óxido de etileno de 14 %

5 Polioli B: Polieterol con un número OH 535 mgKOH/g y una funcionalidad de 3, a base de óxido de etileno

Polioli C: Polieterol con un número OH 42 mgKOH/g, una funcionalidad de 2.7 a base de óxido de etileno

DC 198: DABCO DC198 estabilizador de celda de la compañía Air Products

Kosmos 29: catalizador de la compañía Evonik

Agente inhibidor de la llama

10 Grafito expandido: Grafito que puede expandirse, de la compañía LUH

TEP: Trietilfosfatos de la compañía ICL Industrial Products

Reofos® 50: Triarilfosfato isopropilado de la compañía Chemtura

Fyrol® PNX: ésteres oligoméricos de fosfato de la compañía ICL Industrial Products

15 Isocianato: 60 partes de Lupranat M 20W (MDI poliméricos con contenido de NCO de 31.2) y 40 partes de Lupranat MI (mezcla de 2,4'- y 4,4'-MDI con contenido de NCO de 33,2)

La mezcla A fue preparada mediante combinación de los siguientes componentes:

37.4 TI. Polioli A

35 TI. Polioli B

23 TI. Polioli C

20 4.6 TI. Glicerina

Se produjeron las siguientes recetas en una caja de 125 litros, en las que se ajustó el índice de isocianato a 104:

	V1	V2	V3	V4	B1	B2
Mezcla A	70.7	85.7	80.7	60.7	65.7	60.7
Agua	8	8	8	8	8	8
DC 198	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Kosmos 29	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Agente ignífugo						
Grafito expandido	20	-	-	20	20	20
Reofos 50	-	-	-	10	-	-
Agente ignífugo						
Fyrol PNX	-	5	10	-	5	10
Total	100	100	100	100	100	100
Isocianato						
Isocianato	157	165	163	152	155	152
% en peso P	-	0.3	0.7	0.3	0.3	0.7
Propiedades						
Tiempo inicial (s)	40	40	40	33	38	38
Tiempo de hebra (s)	74	100	99	68	80	84
	V1	V2	V3	V4	B1	B2

ES 2 603 959 T5

Densidad ¹ (g/L)	15.3	15.6	15.0	15.8	16.2	15.7
Dureza de compresión ² (kPa) 40%	29.2	-	-	32.0	33.2	33.1
¹ DIN EN ISO 845 ² DIN EN ISO 3386						

Ensayos, usar trietilfosfato como agente ignífugo, conducidos hasta fuerte encogimiento.

Pruebas de fuego

ISO 3795

	V1	V2	V3	V4	B1	B2
Marca de fuego delante de la línea (mm)	28	254	35	15	11	12
	27	254	30	17	13	10
	29	254	56	19	15	10
	33	254	36	14	12	11
	38	254	27	24	16	8
Valor medio (mm)	31	254	37	18	13	10

5

Prueba California 117

	V1	V2	V3	V4	B1	B2
Longitud destruida (mm)	4	-	-	4	3	2
Tiempo de incandescencia residual (s)	5	-	-	4	0	0
	10	-	-	0	0	0
	>10	-	-	3	0	0
	>10	-	-	7	0	0
	>10	-	-	5	0	0
Valor medio (s)	>10	-	-	4	0	0

Además se sometieron los cuerpos de prueba según los ensayos V1, V4, B1 y B2 a la prueba Volkswagen PV3357. Para ello, se almacenaron horizontalmente las placas de muestra una vez, de modo que ocurrió la inflamación en la superficie y una vez perpendicularmente, de modo que la inflamación ocurrió en los bordes. En la inflamación de la superficie se usa para la inflamación un quemador Bunsen con llama amarilla ardiente y una altura de llama de 100 mm, en la que la separación de la placa de prueba a la abertura de escape del gas del quemador Bunsen es de 90 mm. Para la inflamación de los bordes se usa para la inflamación un quemador Bunsen con llama amarilla ardiente y una altura de llama de 40 mm, en la que la separación de la placa de muestra a la abertura de escape del gas del quemador Bunsen es de 30 mm. Al respecto, se indica como tiempo de quemado la diferencia en tiempo desde la ignición de la muestra hasta su terminación.

	V1	V4	B1	B2
Inflamación del borde - corto plazo (15 segundos)				
Tiempo de quemado (s)	14	15	10	10
Altura de la zona deteriorada (mm)	160	110	100	70
Inflamación del borde - largo plazo (10 minutos)				
	V1	V4	B1	B2

ES 2 603 959 T5

Tiempo de quemado (s)	39	28	26	16
Altura de la zona deteriorada (mm)	170	130	100	100
Inflamación de la superficie -corto plazo (15 segundos)				
Tiempo de quemado (s)	14	14	10	10
Ø de la zona deteriorada (mm)	120	110	65	60
Inflamación de la superficie -largo plazo (10 minutos)				
Tiempo de quemado (s)	15	19	7	8
Ø de la zona deteriorada (mm)	130	90	80	90
Valor medio (mm)	145	110	86	80
Ø : Diámetro				

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una espuma semirrígida de poliuretano ignífugo o una espuma rígida de poliuretano con una densidad de 5 a 50 g/L, en la cual se mezclan

a) poliisocianato orgánico con

5 b) compuestos poliméricos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos

c) dado el caso agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento,

d) agente ignífugo,

e) propelente,

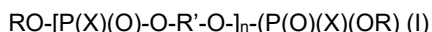
f) catalizadores y dado el caso

10 g) sustancias auxiliares y aditivos

hasta dar una mezcla de reacción y se deja reaccionar esta mezcla de reacción, en la que el agente (d) ignífugo contiene grafito expandido y agente ignífugo orgánico oligomérico que tiene fósforo, el cual exhibe por lo menos tres unidades de ésteres de fósforo.

15 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente ignífugo orgánico oligomérico que tiene fósforo contiene por lo menos 5 % en peso de fósforo, referido al peso total del agente ignífugo orgánico oligomérico que tiene fósforo.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el agente ignífugo orgánico oligomérico que tiene fósforo exhibe la fórmula general (I)



20 en la que n representa un número natural de 2 a 25, -X representa independientemente uno de otro -OR o -R, -R representa independientemente uno de otro un radical orgánico, elegido de entre el grupo consistente en alquilo con 1 a 10 átomos de carbono e hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, y R' representa un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono.

4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque X representa -OR.

25 5. Método según la reivindicación 3 o 4, caracterizado porque -R representa un radical estilo y -R' es y representa un radical etileno.

6. Método según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque el agente ignífugo orgánico oligomérico que tiene fósforo es una mezcla de dos o más compuestos de la fórmula (I), los cuales se diferencian por los distintos valores para n.

30 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la fracción de grafito expandido es de 1 a 15 % en peso y la fracción de agente ignífugo orgánico oligomérico que tiene fósforo es de 0,1 a 10 % en peso, referidas en cada caso al peso total de los componentes (a) a (g).

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los compuestos (b) poliméricos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos, contienen polieteroles.

35 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el poliisocianato (a) orgánico contiene una mezcla de difenilmetanodiisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el agente (e) propelente es agua.

11. Espuma semirrígida de poliuretano ignífugo o espuma rígida de poliuretano, obtenible según un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

40 12. Uso de una espuma semirrígida de poliuretano o espuma rígida de poliuretano según la reivindicación 11 en automóviles, para el aislamiento del sonido de paredes, puertas y techos o en el espacio del motor.