



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 306**

51 Int. Cl.:
C08L 75/04 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/15 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04753615 .6**
86 Fecha de presentación : **28.05.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1756224**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54

Título: **Poliuretanos retardantes de llama y los aditivos correspondientes.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73

Titular/es: **ALBEMARLE CORPORATION**
451 Florida Street
Baton Rouge, Louisiana 70801-1765, US

72

Inventor/es: **Sjerps, Rinus**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 293 306 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).

ES 2 293 306 T3

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos retardantes de llama y los aditivos correspondientes.

5 **Campo técnico**

Esta invención se relaciona con espumas de poliuretano rígido retardantes de llama, y con nuevas composiciones aditivas, que puedan ser utilizadas en la formación de tales espumas.

10 **Antecedentes**

La espuma de poliuretano rígido se procesa utilizando un proceso de moldeo o proceso de rocío. El proceso de moldeo se utiliza generalmente para la producción de espuma en bloque, laminación continua en doble banda (DBL), y producción en panel discontinuo (DCP).

15 La espuma en bloque es producida por medio de métodos conocidos de producción discontinua o de producción continua de sección transversal aproximadamente rectangular rígida. Si es necesario para productos especializados, la espuma en bloque se corta después de la producción en la forma requerida, y se pegan típicamente entre sí como revestimientos para elaborar el producto especialmente terminado. Tales productos encuentran uso en la industria de la construcción, en el aislamiento de camiones, y en la forma de armazones medias para aislamiento de tubería.

20 La laminación de doble banda es un proceso de producción de panel continuo con ambos lados laminados con todo tipo de materiales de revestimiento rígido y flexible. La parte central de la espuma de poliuretano se coloca en sándwich entre esos revestimientos y se aplica como revestimiento para pisos, paredes y techos. Los paneles en sándwich con un revestimiento de metal rígido son elementos estructurales de construcción y se pueden aplicar como elementos de construcción en techos y paredes tal como paneles para cuartos fríos, puertas para garaje, camiones refrigerados, y para usos similares. Los paneles en sándwich con revestimientos rígidos no metálicos, por ejemplo, placas de yeso o madera, son utilizados en la elaboración de casas prefabricadas u otras estructuras de construcción.

25 Cualquiera que no esté familiarizado con el arte de la formación de poliuretanos, poliisocianuratos, o polímeros relacionados que desee detalles adicionales ya conocidos por aquellos ordinariamente capacitados en el arte de la producción de espumas de poliuretano, espumas de poliisocianurato, o espumas de poliisocianurato modificadas con poliuretano pueden referirse por ejemplo a las Patentes Estadounidenses Nos. 3.954.684; 4.209.609; 5.356.943; 5.563.180 y 6.121.338, y las referencias citadas allí.

30 Ha habido una transición en el tipo de agentes de soplado en la última década desde los CFC hasta los HFC de acuerdo al Protocolo de Montreal debido al agotamiento potencial del ozono (ODP) por causa de los CFC. Para los países en los cuales se eliminó el uso de los CFC, esta conversión involucró típicamente moverse del CFC-11 al HCFC 141b. Sin embargo, la industria debe hacer una conversión pronto de los HCFC hasta una nueva generación de agentes de soplado que eviten el OPD y con bajo potencial de calentamiento global (GWP). Agentes alternativos de soplado son de HFC e hidrocarburos.

35 En la práctica, las compañías comercializadoras de valor agregado preparan mezclas listas para ser utilizadas de todos los ingredientes excepto el(los) isocianato(s). Los ingredientes típicos involucrados son polioles, alargadores de cadena y/o entrelazadores, agua como agente auxiliar de soplado, retardantes de llama, catalizadores y tensoactivos.

40 La resistencia al fuego es una propiedad importante de los materiales de construcción. Los compuestos de bromo, cloro y fósforo o mezclas de los mismos han sido utilizados efectivamente para cumplir con los estándares aplicables de seguridad contra el fuego. Sin embargo, además de la alta efectividad como retardantes de llama, se desea proveer composiciones líquidas retardantes de llama que tengan baja viscosidad que puedan ser fácilmente incorporados en los diferentes tipos de procesos utilizados en la fabricación de espumas de poliuretano rígido. Además, tales composiciones necesitan tener buena estabilidad durante el almacenamiento, y con el propósito de ser aceptadas en el mercado, tales composiciones necesitan ser muy rentables para el usuario.

45 Un objetivo de esta invención es entonces la de proveer composiciones efectivas líquidas retardantes de llama con viscosidad relativamente baja que tengan buena estabilidad durante el almacenamiento y que puedan ser fácilmente mezcladas con los otros ingredientes para obtener un sistema útil para la producción de una espuma de poliuretano rígido retardante de llama. Otro objetivo es el de proveer una composición retardante de llama que sea particularmente útil para una laminación de banda doble que provea un buen desarrollo de dureza.

50 **Breve resumen de la invención**

55 Los objetivos anteriores se pueden lograr exitosamente proveyendo en una modalidad de esta invención una composición aditiva líquida retardante de llama no viscosa que fluya libremente que contenga o esté formada por una mezcla de componentes que comprenda

- 60 A) al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico donde el halógeno es cloro o bromo o ambos, preferiblemente es al menos un retardante reactivo de llama que contiene bromo orgánico; y

ES 2 293 306 T3

B) al menos un aditivo líquido donde el aditivo está compuesto de al menos un poliepóxido alifático y preferiblemente está compuesto de al menos un diepóxido alifático.

5 Mientras que la composición aditiva es un líquido que fluye libremente, puede ser de cualquier viscosidad adecuada. Típicamente, sin embargo, las composiciones aditivas de esta invención tienen una viscosidad Brookfield a 25°C aproximadamente de 10.000 centipoises (cps) o menor, preferiblemente 5.000 cps o menor, más preferiblemente 1000 o menor, y más preferiblemente tal viscosidad es aproximadamente de 500 centipoises o menor.

10 Como es bien sabido en el estado del arte, un retardante de llama reactivo es uno en el cual el compuesto contiene al menos un grupo funcional, y usualmente más de un grupo funcional, que está disponible para reaccionar con, y es capaz de reaccionar con, otros componentes que forman polímeros durante la polimerización de modo que el polímero resultante contiene al retardante de llama en forma químicamente enlazada en el polímero que está siendo formado. Los grupos hidroxilo terminales sirven como un ejemplo de tales grupos funcionales reactivos.

15 Entre las diferentes modalidades preferidas de esta invención está una composición aditiva líquida retardante de llama no viscosa que fluye libremente que comprende o está formada por mezcla de los componentes que contienen:

20 A) al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico donde el halógeno es cloro o bromo o ambos, preferiblemente es al menos un retardante reactivo de llama que contiene bromo orgánico;

B) al menos un aditivo líquido donde el aditivo está compuesto de al menos un poliepóxido alifático y preferiblemente está compuesto de al menos un diepóxido alifático; y

25 C) al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico, el cual preferiblemente es C1) al menos un éster de fosfato orgánico o C2) al menos un éster de fosfonato orgánico, y el cual más preferiblemente es al menos un éster de fosfato orgánico y C2) al menos un éster de fosfonato orgánico.

30 Aunque se pueden utilizar diferentes proporciones de estos componentes, los componentes A9, B), y C) (cuando C) es diferente a una combinación de C1) y C2)) preferiblemente están presentes en, o se utilizan en la formación de la composición de aditivo en, una proporción en peso de A):B):C) en el rango aproximadamente de 85:2:13 hasta aproximadamente 30:15:55, más preferiblemente en el rango aproximadamente de 80:4:16 hasta aproximadamente 50:16:34, siendo especialmente preferida una proporción aproximadamente de 74,5:6:19,5.

35 Una modalidad particularmente preferida es la composición aditiva líquida retardante de llama no viscosa que fluye libremente que comprende o está formada por mezcla de los componentes que contienen:

40 A) al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico donde el halógeno es cloro o bromo o ambos, preferiblemente es al menos un retardante reactivo de llama que contiene bromo orgánico;

B) al menos un aditivo líquido donde el aditivo está compuesto de al menos un poliepóxido alifático y preferiblemente está compuesto de al menos un diepóxido alifático; y

45 C1) al menos un éster de fosfato orgánico; y

C2) al menos un éster de fosfonato orgánico.

50 Aquí nuevamente, se pueden utilizar diferentes proporciones de estos componentes. Sin embargo, los componentes A), B), C1) y C2) preferiblemente están presentes en, o se utilizan en la formación de la composición adhesiva en, una proporción en peso de A):B):C1):C2) en el rango aproximadamente de 85:2:12:1 hasta aproximadamente 30:15:45:10, más preferiblemente en el rango de aproximadamente de 80:4:14:2 hasta aproximadamente 50:16:26:8, siendo especialmente preferida una proporción aproximadamente de 74,5:6:16,5:3.

55 Con el propósito de ganar aceptación general en el mercado, es deseable que el retardante de llama para una espuma de poliuretano rígido tenga la capacidad de pasar la prueba francesa muy estricta de inflamabilidad N FP 92-501 M-1. Una característica de esta invención es que las composiciones especialmente preferidas de esta invención son capaces de pasar la prueba de inflamabilidad M-1. En realidad, se ha encontrado que aún cuando las muestras de poliuretano de espuma rígida han sido sopladas utilizando un agente de soplado excepcionalmente inflamable tal como el n-pentano, la incorporación dentro de la fórmula del poliuretano de una composición aditiva especialmente preferida de retardante de llama de esta invención le permite a las muestras pasar la prueba de inflamabilidad M-1.

60 También es deseable que un retardante de llama para espuma rígida de poliuretano tenga la capacidad de pasar la prueba alemana de inflamabilidad menos severa DIN 4102 B2. La incorporación dentro de la formulación del poliuretano de diferentes composiciones aditivas retardantes de llama adecuadamente proporcionadas especialmente preferidas de esta invención le permite a las muestras pasar la prueba de inflamabilidad DIN 4102 B2.

ES 2 293 306 T3

Aún otra modalidad de esta invención es una composición retardante de llama que comprende un poliuretano rígido, un poliisocianurato rígido, una espuma de poliuretano rígido, o una espuma de poliisocianurato rígido, cada uno de los cuales se forma a partir de los componentes que constan de:

- 5 A) al menos un poliisocianato orgánico;
- B) al menos un compuesto reactivo de isocianato; y
- 10 C) una composición aditiva líquida retardante de llama no viscosa que fluye libremente de esta invención como se describe aquí, cuya composición retardante de llama puede resultar de la inclusión de los componentes A) y B); o de los componentes A), B), y C); o de los componentes A), B), C1), y/o C2) (en cada caso más otros componentes opcionales) como componentes separados dentro de la composición que forma al poliuretano pero preferiblemente, al menos los componentes A) y B) (y, si se utiliza C), tanto si C) es C1 y/o C2 o es algún retardante de llama que contiene fósforo orgánico) son utilizados como una composición
- 15 aditiva preformada de esta invención.

Cuando la composición retardante de llama es una espuma, también se utiliza el componente d) que es al menos un agente de soplado.

- 20 La anterior modalidad y otras modalidades y características de esta invención serán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción y las consiguientes reivindicaciones.

Descripción más detallada de la invención

- 25 Los componentes utilizados en la formación de los aditivos retardantes de llama de esta invención a partir de los cuales se forman las espumas de poliuretano rígido retardantes de llama de esta invención comprenden:

- 30 A) al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico donde el halógeno es cloro o bromo o ambos, cuyo retardante de llama es preferiblemente un retardante reactivo de llama que contiene bromo; y
- B) al menos un aditivo líquido donde el aditivo es un poliepóxido alifático y preferiblemente un diepóxido; y opcionalmente pero preferiblemente
- 35 C) al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico, el cual es más preferiblemente donde C) está compuesto de:
 - C1) un éster de fosfato orgánico, y
 - 40 C2) un éster de fosfonato orgánico.

El(Los) aditivo(s) líquido(s) del componente B) provee(n) un desarrollo mejorado de dureza en las espumas que son de llama retardada de acuerdo con esta invención.

- 45 Componente A)

Retardantes reactivos de llama

- 50 Se conocen diferentes retardantes reactivos de llama que contienen halógeno orgánico y que están disponibles en el mercado. Entre los retardantes reactivos de llama previamente conocidos preferidos que contiene halógeno orgánico para uso en la formación de los aditivos de esta invención están aquellos retardantes de llama de bromo reactivo como el retardante de llama SAYTEX[®] RB-79 (que tiene una estructura nominal de un éster mezclado de anhídrido tetrabromoftálico con dietilén glicol y propilén glicol; Albemarle Corporation), tetrabromobisfenol-A, tetraclorobisfenol-A, alcohol tribromoneopentilo y/o derivados de los mismos, dibromobutenodiol y/o derivados del mismo, y
- 55 dibromoneopentil glicol y/o derivados del mismo.

Dos tipos adicionales de los retardantes reactivos de llama que contienen bromo orgánico ara los usos en esta invención son también:

- 60 I) una formulación retardante de llama compuesta de (1) al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico, (b) un poliol alifático, y (c) un epóxico, y (2) al menos un diéster alifático de un ácido dicarboxílico de alcano, con tal de que la formulación tenga una viscosidad a 25°C aproximadamente de 20.000 cps o menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente el 40% en peso, y preferiblemente aproximadamente por encima del
- 65 43% en peso; o
- II) una formulación de un retardante de llama compuesta de (1) al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico, (b) un poliol

ES 2 293 306 T3

alifático, y (c) un epóxico, y (2) al menos un diéster alifático de un ácido dicarboxílico de alcano, en donde el contenido de bromo de dicha formulación está por encima del 40% en peso y en donde dicha formulación comprende además (X) al menos un mono o polihalohidrocarburo líquido en el cual el contenido de halógeno es de uno o más átomos de cloro y/o de bromo por molécula; (Y) al menos un polihalocarburo en el cual el contenido de halógeno se compone de átomos de cloro y/o de bromo; (Z) tanto (X) como (Y), con tal de que cada (X), (Y), y (Z) tengan una viscosidad aproximadamente menor a 100 cps a 25°C, en una cantidad tal que la viscosidad de la formulación resultante está por debajo de 20.000 a 25°C y es menor a la viscosidad de la misma formulación desprovista de (X), (Y), y (Z), y tal que el contenido de bromo, excluyendo (X), (Y), y (Z), es de al menos el 40%, y preferiblemente aproximadamente por encima del 43% en peso.

Un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo como se describe en (1) de cada I) y II) anterior, se obtiene comercialmente con Albemarle Corporation como el retardante de llama SAYTEX® RB-79 que tiene la estructura nominal de un éster mixto de anhídrido tetrabromoftálico con etilén glicol y propilén glicol. Como se indicó anteriormente, el retardante de llama SAYTEX® RB-79 es por si mismo un retardante reactivo de llama.

Las formulaciones anteriores del retardante de llama de baja viscosidad de I) y II) están completamente descritas en la Solicitud Estadounidense de Patente No. 10/651.823, presentada el 29 de agosto de 2.003.

Existen cuatro grupos de retardantes reactivos de llama que contienen bromo orgánico previamente desconocidos públicamente para uso en esta invención que serán descritos ahora.

Grupo 1

Un grupo de estas nuevas formulaciones de retardantes de llama está compuesta de (1) al menos un retardante de llama de poliol que contiene bromo elaborado a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico, (b) un poliol alifático, y (c) un epóxido, y (2) al menos un diéster alifático de un ácido dicarboxílico de alcano, con la condición de que la formulación tenga una viscosidad a 25°C de aproximadamente 20.000 cps o menor, preferiblemente aproximadamente 15.000 cps o menor, más preferiblemente aproximadamente 10.000 cps o menor, y aún más preferiblemente 6.000 cps o menor, y un contenido de bromo de aproximadamente al menos 40% en peso y preferiblemente por encima del 43% en peso. Deseablemente el número de hidroxilo de la formulación está en el rango aproximadamente desde 90 hasta aproximadamente 220. Además, típicamente la formulación tendrá un número ácido no superior aproximadamente a 0,5 mg de KOH/g de formulación, y preferiblemente no superior aproximadamente a 0,2 mg de KOH/g de formulación.

Los grupos del éster alifático del componente (2) anterior, que puede ser el mismo o diferente, son grupos alifáticos C_{1-10} que pueden ser de cadena recta o de cadena ramificada. También, estos grupos alifáticos pueden ser saturados o insaturados, especialmente con uno o más enlaces olefínicos. Se prefiere el uso de ésteres que tienen grupos éster alifáticos de cadena recta, y más preferidos son los ésteres que tienen grupos éster alquilo de cadena recta. Mientras que la fracción de alcano puede contener hasta 10 átomos de carbono, se prefieren los ésteres dialifáticos de ácidos dicarboxílicos saturados C_2 hasta C_6 .

Un grupo particularmente preferido de ésteres de ácido dicarboxílico de cadena recta completamente saturada está compuesto de un éster único o una combinación de ésteres representada por la fórmula: $R^2-OOC-R^1-COO-R^3$ en donde R^1 es $-(CH_2)_w-$; R^2 es $-(CH_2)_x-CH_3$; y R^3 es $-(CH_2)_y-CH_3$; y en la cual w es un número desde 2 hasta 4, y cada x y y es, independientemente, un número desde 0 hasta 5. Más preferido es un éster único o una combinación de ésteres de esta fórmula en donde R^2 y R^3 son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, o isobutilo y especialmente donde tales grupos alquilo C_{1-4} son el mismo. Aún más preferidos son los ésteres dimetilicos del ácido succínico o del ácido glutárico o del ácido adípico, o cualquier mezcla de dos de ellos o de los tres.

Los retardantes de llama de poliol de (1) pueden elaborarse a partir de una variedad de polioles alifáticos y epóxidos. Entre los polioles alifáticos adecuados están incluidos, por ejemplo, etilén glicol, propilén glicol, los butilén glicoles isoméricos, dietilén glicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, trietilén glicol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, tetraetilén glicol, dipentaeritritol, sorbitol, sacarosa, y alfa-metilglicósido. Se pueden utilizar si se desea mezclas de dos o más de tales polioles alifáticos. Típicamente, el(los) poliol(es) alifático(s) utilizado(s) contendrá(n) aproximadamente hasta 18 átomos de carbono por molécula.

Los ejemplos no limitantes de epóxidos que pueden ser utilizados en la producción de los retardantes de llama de poliol de (1) incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorohidrina, epibromohidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,2-pentileno, óxido de 2,3-pentileno, y cualquiera de los diversos óxidos de hexileno, óxidos de heptileno, óxidos de octileno, 1,2-epoxi dodecano, óxido de estireno, y similares. Se pueden utilizar mezclas de dos o más de tales epóxidos. Típicamente, el(los) epóxido(s) utilizado(s) puede(n) contener hasta aproximadamente 12 átomos de carbono por molécula.

En la preparación de los retardantes de llama de poliol de (1) se emplea típicamente una reacción de dos etapas. En la primera etapa, el anhídrido tetrabromoftálico reacciona con un poliol alifático. Se introduce un catalizador adecuado en la mezcla de reacción. Entre los catalizadores adecuados están, por ejemplo, óxido de magnesio, acetato de sodio, acetato de potasio, carbonato de sodio, y carbonato de potasio. Las trialkilaminas son también catalizadores

ES 2 293 306 T3

adecuados. Si se desea, se puede emplear un solvente inerte tal como un hidrocarburo líquido inerte en la primera etapa. En la segunda etapa, se introduce el epóxido o la mezcla de epóxidos en la mezcla del producto de la reacción formada en la primera etapa.

5 En la formación de los retardantes de llama de poliol de (1) se pueden utilizar diferentes proporciones de los reactivos. Típicamente, estas proporciones se expresan en términos de equivalentes. Un peso equivalente de anhídrido tetrabromoftálico es la mitad de su peso molecular. Un peso equivalente de un poliol alifático es su peso molecular dividido por el número de grupos hidroxilo reactivos. Un peso equivalente de un monoepóxido es la mitad de su peso molecular. Una proporción típica de reactivos es un equivalente de anhídrido tetrabromoftálico por 0,5-10 equivalentes de poliol alifático por 0,5-20 equivalentes de epóxido. Una proporción más preferida de reactivos es un equivalente de anhídrido tetrabromoftálico por 0,75-2,0 equivalentes de poliol por 1-10 equivalentes de epóxido. Las proporciones más preferidas son un equivalente de anhídrido tetrabromoftálico con 0,9-1,5 equivalentes de poliol alifático y 1-5 equivalentes de epóxido. Las temperaturas utilizadas en las dos etapas de la reacción caerán típicamente dentro del rango aproximadamente de 100 hasta aproximadamente 150°C.

15 Los detalles adicionales concernientes a la preparación de los retardantes de llama de poliol de (1) se pueden encontrar, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses Nos. 3.455.886, 4.144.395, 4.564.697, y 5.332.859.

20 El otro componente utilizado en la formulación de este primer grupo de nuevos retardantes de llama es al menos un diéster alifático líquido de cadena recta de un ácido dicarboxílico de alcano de cadena recta. Los ejemplos no limitantes de tales diésteres incluyen dimetiloxalato, dietiloxalato, di-n-propiloxalato, di-n-butiloxalato, diisopropiloxalato, diisobutiloxalato, dipentiloxalato, metiletiloxalato, metilbutiloxalato, dimetilmalonato, dietilmalonato, di-n-propilmalonato, di-n-butilmalonato, diisopropilmalonato, diisobutilmalonato, dipentilmalonato, metiletilmalonato, metilbutilmalonato, dimetilsuccinato, dietilsuccinato, di-n-propilsuccinato, di-n-butilsuccinato, diisopropilsuccinato, diisobutilsuccinato, dipentilsuccinato, metiletilsuccinato, metilbutilsuccinato, dimetilglutarato, dietilglutarato, di-n-propilglutarato, di-n-butilglutarato, diisopropilglutarato, diisobutilglutarato, dipentilglutarato, metiletilglutarato, metilbutilglutarato, dimetiladipato, dietiladipato, di-n-propiladipato, di-n-butiladipato, diisopropiladipato, diisobutiladipato, dipentiladipato, metiletiladipato, metilbutiladipato, y análogos de diésteres alifáticos líquidos de cadena recta de ácidos dicarboxílicos de alcano de cadena recta. Se prefieren como componentes de (2) de esta modalidad las mezclas de tales ésteres, especialmente las mezclas de ésteres de dimetilo. Unos pocos ejemplos no limitantes de tales mezclas preferidas incluyen 55-65% en peso de dimetilglutarato, 10-25% en peso de dimetiladipato, y 15-25% en peso de % en peso de dimetilsuccinato; 72-77% en peso de dimetilglutarato y 20-28% en peso de dimetiladipato; 85-95% en peso de dimetiladipato y 5-15% en peso de dimetilglutarato; 65-69% en peso de dimetilglutarato y 31-35% en peso de dimetilsuccinato; 55-70% en peso de diisobutilglutarato, 10-20% en peso de diisobutiladipato, y 20-30% en peso de diisobutilsuccinato. Las mezclas de este tipo se encuentran disponibles como artículos de comercio de la DuPont Company.

30 La cantidad de componente (2) utilizada con el componente (1) es una cantidad suficiente para reducir la viscosidad Brookfield de la formulación resultante hasta un nivel convenientemente bajo de aproximadamente 20.000 cps o menor a 25°C mientras se mantiene el contenido de bromo de la formulación en un nivel aproximadamente de al menos 40% en peso. Preferiblemente la formulación resultante tiene una viscosidad Brookfield de aproximadamente 15.000 cps o menor, más preferiblemente aproximadamente de 10.000 cps o menor, y lo más preferible aproximadamente de 6.000 cps o menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente 40% en peso y preferiblemente aproximadamente por encima de 43% en peso. Deseablemente, el número de hidroxilo de la formulación está en el rango desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 220. Además, la formulación típicamente tendrá un número ácido de no más de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g de formulación, y preferiblemente aproximadamente no más de 0,2 mg de KOH/g de formulación.

40 Para formar las formulaciones se debe utilizar un equipo de mezcla adecuado tal como un tanque con agitación. Preferiblemente, la mezcla se lleva a cabo con agitación bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno y con la aplicación de energía térmica suficiente para elevar la temperatura de la mezcla que está siendo formada aproximadamente entre 50 y aproximadamente 100°C. El orden de adición de los componentes no es crítico y por lo tanto se puede introducir cualquier componente dentro del equipo de mezcla antes que el otro, o se pueden introducir ambos componentes en forma concurrente dentro del equipo de mezcla. El tiempo utilizado en la etapa de mezcla y la velocidad de agitación deben ser suficientes para producir una formulación homogénea.

55 Grupo 2

60 En este Grupo 2, las formulaciones del nuevo retardante de llama se componen de (1) al menos un diol que contiene bromo formado a partir de (a) anhídrido tetrabromoftálico; (b) dietilén glicol; (c) al menos un alcano diol alfa-omega, o al menos un alcano diol alfa-omega y al menos un monoal alifático; y (d) al menos un óxido de alquileo; y (2) al menos un diéster alifático de cadena recta de un ácido dicarboxílico de alcano de cadena recta, con la condición de que la formulación tenga una viscosidad a 25°C de aproximadamente 20.000 cps o menor, preferiblemente aproximadamente 15.000 cps o menor, más preferiblemente aproximadamente 10.000 cps o menor, y aún más preferiblemente aproximadamente 6.000 cps o menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente 40% en peso y preferiblemente aproximadamente por encima del 43% en peso. Deseablemente, el número de hidroxilo de la formulación está en el rango aproximadamente desde 90 hasta aproximadamente 220. Además, típicamente la formulación tendrá un número ácido no superior aproximadamente a 0,5 mg de KOH/g de formulación, y preferiblemente no superior aproximadamente a 0,2 mg de KOH/g de formulación.

ES 2 293 306 T3

En este Grupo 2, el procedimiento y los materiales utilizados son como se describe en conexión con el Grupo 1 anterior excepto que el componente (1) es uno o una mezcla de componentes nuevos. Además, mientras la formulación puede ser formada mezclando los componentes de este Grupo 2 después de la formación del componente (1), es deseable utilizar al componente (2) como un solvente inerte para la preparación del nuevo compuesto o mezcla de nuevos compuestos para que el producto final resultante del proceso contenga ya al componente deseado (2). Por lo tanto, la cantidad de componente (2) utilizada como solvente puede ser ajustada con relación a los reactivos utilizados en la formación del nuevo compuesto de tal manera que las proporciones de los componentes (1) y (2) en el producto terminado correspondan a las proporciones deseadas de la formulación. Por otro lado, la cantidad de componente (2) usada como solvente en la preparación del(los) nuevo(s) compuesto(s) puede ser menor que la deseada en la formulación resultante. En este caso, se debe añadir una cantidad adicional de componente (2) al producto formado en el proceso para llevar el nivel del componente (2) en la formulación resultante hasta la proporción deseada. Contrariamente, en la preparación del nuevo compuesto de esta invención, se puede utilizar una cantidad en exceso del componente (2) como solvente para la reacción que produce al(los) nuevo(s) compuesto(s) con lo cual el producto de reacción resultante contendrá más del componente (2) con relación al componente (1) que el deseado. En este caso, tal exceso del componente (2) puede ser removido del producto de reacción resultante por medio de destilación a presión reducida de modo que el producto terminado de este Grupo 2 contiene la cantidad deseada de componente (2) con relación a componente (1).

Los nuevos compuestos retardantes de llama utilizados en la formación de las formulaciones del retardante de llama de baja viscosidad de este Grupo 2 de retardantes de llamas son dioles que contiene bromo formados a partir de:

- a) anhídrido tetra bromoftálico;
- b) dietilén glicol;
- c) uno de los siguientes:
 - 1) al menos un alcano diol alfa-omega; o
 - 2) al menos un alcano diol alfa-omega y al menos un monool alifático;
- d) al menos un óxido de alquileo, con la condición que los compuestos tengan un viscosidad Brookfield a 25°C de aproximadamente 60.000 cps o menor, preferiblemente aproximadamente 40.000 cps o menor, más preferiblemente aproximadamente 25.000 cps o menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente 43% en peso y preferiblemente aproximadamente por encima de 45% en peso.

Los nuevos compuestos retardantes de llama utilizados en la formación de las formulaciones del retardante de llama de baja viscosidad de este Grupo 2 se forman típicamente por medio de una reacción de dos etapas. En la primera etapa, se ponen en contacto (i) anhídrido tetrabromoftálico, y (ii) dietilén glicol, (iii) al menos un alcano diol alfa-omega, o al menos un alcano diol alfa-omega y al menos un monool alifático en proporciones aproximadamente desde 0,1 hasta aproximadamente 1,1 moles de (ii) por mol de (i), y aproximadamente desde 0,1 hasta aproximadamente 1,1 moles de (iii) por mol de (i) de tal manera que haya un total aproximadamente desde 0,5 hasta aproximadamente 1,8 moles de (ii) y (iii) por mol de (i). En este sentido, cuando se utiliza una combinación de al menos un alcano diol alfa-omega y al menos un monool alifático, como (iii), se puede(n) utilizar el(los) alcano diol(es) alfa-omega y el(los) monool(es) alifático(s) en cualquier proporción entre ellos.

Esta primera etapa de reacción se lleva a cabo típicamente aproximadamente a presión atmosférica y a una temperatura en el rango aproximadamente entre 110°C y aproximadamente 140°C, y preferiblemente en el rango aproximadamente desde 120 hasta aproximadamente 130°C.

Se pueden utilizar diferentes alcano dioles alfa-omega para llevar a cabo esta primera etapa de reacción. Por lo tanto, se puede hacer uso de alcano dioles tales como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, y sus homólogos superiores. Preferiblemente, el(los) alcano diol(es) alfa-omega utilizado(s) contendrá(n) en el rango desde 2 hasta aproximadamente hasta 8 átomos de carbono por molécula, y más preferiblemente en el rango desde 2 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono por molécula.

Si uno o más monooles alifáticos son utilizados en la primera etapa de la reacción, el monool alifático puede ser de cadena recta o de cadena ramificada y pueden ser saturados o insaturados, y si son insaturados, preferiblemente, olefínicamente insaturados. Además, la porción alifática de los monooles puede contener uno o más átomos de oxígeno de tipo éter. Los ejemplos no limitantes de tales monooles alifáticos incluyen metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, monometiléter de dietilén glicol, alcohol alílico, 3-butenol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, isodecil alcohol, y similares. Típicamente, el monool alifático contendrá en el rango de 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono por molécula. Preferiblemente, el(los) monool(es) alifático(s) utilizado(s) contendrá(n) en el rango de 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono por molécula.

En la segunda etapa, se pone en contacto al producto de la reacción anterior con al menos un óxido de alquileo. Para los propósitos de esta invención, y a menos que se especifique expresamente lo contrario, el término "óxido de

ES 2 293 306 T3

alquileno” incluye óxidos de haloalquileno. Por lo tanto, se puede hacer uso de óxidos de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorohidrina, epibromohidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxipentano, 2,3-epoxipentano, 1,2-epoxihexano, 2,3-epoxihexano, 3,4-epoxihexano, y sus homólogos superiores. Las mezclas de dos o más de tales óxidos de alquileno se pueden emplear si se desea.

5 El (Los) óxido(s) de alquileno utilizado(s) típicamente contendrán en el rango de 2 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono por molécula. Los óxidos de alquileno preferidos contendrán en el rango de 2 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono por molécula. Las proporciones utilizadas son tales que existen en el rango de aproximadamente 1,2 hasta aproximadamente 1,9 moles de uno o más óxidos de alquileno por molécula de anhídrido tetrabromoftálico
10 utilizado en la primera etapa de la reacción, y de tal forma que el número ácido (como el determinado por medio de titulación con hidróxido de sodio acuoso y como el expresado en términos de hidróxido de potasio) es menor a 0,4 y preferiblemente menor a 0,2 miligramos de KOH por gramo de producto no diluido. Esta segunda etapa de reacción se lleva a cabo típicamente a una temperatura en el rango desde aproximadamente 110 hasta aproximadamente 140°C, y preferiblemente en el rango aproximadamente desde 120 hasta aproximadamente 130°C bajo presiones en el rango de
15 aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 psi, y preferiblemente en el rango aproximadamente desde 20 hasta aproximadamente 50 psi.

En la selección del alcano diol alfa-omega y, si se utiliza en monoool alifático, el peso molecular de tal(es) compuesto(s) y la proporción utilizada del(de los) mismo(s) en la reacción tiende a ser inversamente proporcional. Por ejemplo, cuando se utiliza uno o más alcano dioles alfa-omega de peso molecular más alto solo como el(los) reactivo(s)
20 (iii) anterior(es), la proporción de los mismos se debe mantener relativamente baja dentro de los rangos anteriormente especificados con el propósito de garantizar que el producto final reunirá los parámetros de contenido de bromo. Consideraciones similares aplican cuando se utilizan uno o más monooles alifáticos de peso molecular superior junto con uno o más alcano dioles alfa-omega de peso molecular superior.

Aunque típicamente innecesario, una o ambas de las dos etapas de reacción anteriores pueden ser llevadas a cabo en presencia de un solvente inerte tal como un hidrocarburo líquido inerte. Sin embargo, si se utiliza tal hidrocarburo solvente, es deseable remover el solvente por ejemplo por inflamación o por destilación hasta completar la reacción.

30 Grupos 3 y 4

Los retardantes de llama particularmente preferidos son formulaciones como las anteriores descritas en relación con el Grupo 1 o el Grupo 2 con los cuales se mezclan (X) al menos un mono o polihalohidrocarburo líquido en el cual el contenido de halógeno es de uno o más átomos de cloro y/o de bromo por molécula; (Y) al menos un polihalocarbuo en el cual el contenido de halógeno se compone de átomos de cloro y/o de bromo; o (Z) tanto (X) como (Y),
35 con la condición de que cada (X), (Y), y (Z) tienen una viscosidad de al menos 100 cps a 25°C. Estas formulaciones de los Grupos 3 y 4 tienen típicamente una viscosidad a 25°C de aproximadamente 20.000 cps o menor, preferiblemente aproximadamente 10.000 cps o menor, más preferiblemente aproximadamente 6.000 cps o menor, y aún más preferiblemente 4.000 cps o menor, y un contenido de bromo de aproximadamente al menos 40% en peso y preferiblemente aproximadamente por encima del 43% en peso. Deseablemente, el número de hidroxilo de la formulación está en el
40 rango desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 220. Además, la formulación típicamente tendrá un número ácido de no más de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g de formulación, y preferiblemente aproximadamente no más de 0,2 mg de KOH/g de formulación.

Los ejemplos no limitantes de monohalohidrocarburos líquidos y polihalohidrocarburos que se pueden utilizar en la formación de formulaciones de Grupos 3 y 4 incluyen cloruro de n-propilo, bromuro de n-propilo, cloruro de isopropilo, bromuro de isopropilo, cloruro de butilo, bromuro de butilo, cloruro de isobutilo, bromuro de isobutilo, homólogos superiores de estos monohaluros de alquilo, cloruro de metileno, bromoclorometano, bromuro de metileno, dicloruro de etileno, dibromuro de etileno, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloroformo, clorobenceno, bromobenceno, cloruro de ciclohexilo, bromuro de ciclohexilo, y halohidrocarburos análogos en los cuales el contenido de halógeno es o cloro o bromo, o ambos. Los ejemplos no limitantes de polihalocarbuos que pueden ser utilizados incluyen tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, percloroetileno, y similares. Se prefieren los monohalohidrocarburos y los polihalohidrocarburos líquidos que están desprovistos de insaturación.

La cantidad de mono o de polihalohidrocarburo(s) líquido(s) y/o de (los) polihalocarbuo(s) utilizados en la formación de las formulaciones de estos Grupos 3 y 4 puede variar mientras que la viscosidad de la formulación resultante es aproximadamente de 20.000 cps o menor y el contenido de bromo de la formulación resultante es al menos aproximadamente del 40% en peso. Generalmente hablando, la cantidad requerida de mono o polihalohidrocarburo(s) líquido(s) y/o de polihalocarbuo(s) líquido(s) caerá típicamente dentro del rango aproximadamente de 0,1 hasta aproximadamente 15% en peso con base en el peso total de la formulación. Sin embargo, es posible apartarse de este rango siempre que considere necesario o aconsejable para lograr los parámetros de viscosidad y de contenido de deseados, y estén contemplados dentro del alcance de esta invención.

Los procedimientos de mezcla, el equipo de mezclado, y las condiciones para la combinación o la mezcla (incluidas las temperaturas) son los mismos que se describieron anteriormente.

Diferentes composiciones reactivas retardantes de llama patentadas comercialmente disponibles que contienen bromo que son adecuadas para ser utilizadas en la práctica de esta invención son el retardante de llama SAYTEX®

ES 2 293 306 T3

RB-8000 (un diol aromático estable altamente reactivo que contiene bromo, que tiene todos los hidroxilos primarios y elaborado a partir de anhídrido tetrabromoftálico; Albemarle Corporation); el retardante de llama SAYTEX® RB-9130 y el retardante de llama SAYTEX® RB-9170 (dioles reactivos para espumas de poliisocianurato y poliuretano rígidos que tienen un alto contenido de bromo aromático, alta reactividad, resistencia al abrazamiento, y baja viscosidad). Las propiedades típicas de estos productos de acuerdo a la identificación dada por el fabricante se exponen en la Tabla A.

TABLA A

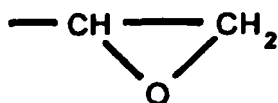
Propiedades Típicas	RB-8000	RB-9130	RB-9170
Apariencia/forma	ámbar/líquida	ámbar/líquida	ámbar/líquida
Viscosidad (cps a 25°C)	40.000-60.000	4.000-6.000	2.000-4.000
Halógeno (% en peso)	45	43	43
Gravedad Específica	18	1,75	1,75
Densidad Bruta, lb/gal (kg/m ³)	15,02 (1800)	14,6 (1750)	14,6 (1750)
Numero de Hidroxilo	220-250	120-140	160-180
Número de Acidez (mg de KOH/g)	0,50 máx.	0,50 máx.	0,50 máx.
Agua (% en peso) máximo	0,20	0,20	0,20
Solubilidad (% en peso, 25°C)			
n-pentano	1,9	2,6	2,4
Ciclopentano	3,6	5,5	5,4
HCFC 245fa	--	10,0	10,0

Los retardantes reactivos de llama adecuados de polioliol que contienen bromo, formados a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico con (b) un polioliol alifático para formar un éster de ácido, seguido por la reacción de dicho éster de ácido con (c) óxido de etileno u óxido de propileno, o ambos, incluyen a algunos de los productos comercialmente disponibles descritos aquí.

Componente B)

Polióxidos alifáticos y diepóxidos alifáticos

El término "poliepóxidos" como se lo utiliza aquí es genérico y por lo tanto incluye al término "diepóxidos". Los poliepóxidos alifáticos utilizados como componente B) en las composiciones de esta invención pueden ser descritos en general por medio de la fórmula $R(Ep)_n$ en donde R es una fracción alifática de cadena recta o de cadena ramificada que consiste de átomos de carbono, hidrógeno, y opcionalmente, átomos de oxígeno de éter y/o de epoxi; Ep es un grupo epoxi terminal:



y n es un número entero o fraccionario en el rango aproximadamente entre 2 y aproximadamente 6, y preferiblemente en el rango aproximadamente entre 2 y aproximadamente 4. Un número fraccionario existe cuando se utilizan dos o más poliepóxidos alifáticos como componente B) en las composiciones de esta invención. Cuando n es un número entero se utiliza ya sea un poliepóxido único o una mezcla de dos o más poliepóxidos en la cual el número promedio de los grupos epoxi terminales se promedia numéricamente hasta un número entero.

Los diepóxidos alifáticos, que son un grupo preferido de poliepóxidos alifáticos, se describen por medio de la fórmula anterior en donde n es dos. Se pueden utilizar uno o más de tales diepóxidos alifáticos en la formación de las composiciones del retardante de llama de esta invención.

Los ejemplos no limitantes de poliepóxidos alifáticos que pueden ser utilizados incluyen 1,4-butanodiol diglicidil éter, 1,2,5,6-diepoxiciclooctano, 1,2,7,8-dienoxioctano, dietilén glicol diglicidil éter, dipropilén glicol diglicidil éter, dibutilén glicol diglicidil éter, 1,2,5,6,9,10-triepoxiciclododecatrieno, trimetilolpropano triglicidil éter, pentaeritritol tetraglicidil éter, y análogos, y homólogos de los mismos.

Los poliepóxidos alifáticos preferidos son los diepóxidos alifáticos. De estos, los diepóxidos alifáticos más preferidos son composiciones tales como los artículos que se encuentran en el comercio que típicamente están en la

ES 2 293 306 T3

forma de resinas. Entre tales diepóxidos alifáticos más preferidos están la resina epóxica D.E.R. 732 y la resina epóxica D.E.R. 736 (The Dow Chemical Company). Las propiedades típicas de estas resinas epóxicas líquidas (que se basan en diepóxidos de poliglicol) son expuestas en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

Resina	Peso de Equivalentes de Epóxido	Rango de Viscosidad (cps @25°C)	Color Max. (APHA)	Punto de Inflamación, °F*	Gravedad Específica, 25/25°C	Peso (lbs/gal) @25°C
D.E.R. 732	305-335	55-100	125	310	1,06	8,9
D.E.R. 736	175-205	30-60	125	320	1,14	9,5

*Pensky-Martens de Copa Cerrada

La adición de los poliepóxidos alifáticos o los diepóxidos alifáticos preferidos para la composición precursora que forma espuma incrementa el desarrollo de dureza de la espuma. Esta característica de estos poliepóxidos alifáticos y diepóxidos alifáticos fue encontrada por sorpresa y la química detrás de este fenómeno es desconocida para el inventor. El desarrollo de dureza es de importancia particular para los paneles continuos producidos en sándwich ya que esta propiedad se relaciona con la economía de la producción. Además, las composiciones aditivas líquidas retardantes de llama de esta invención, ya sea que los componentes de las mismas se utilicen individualmente y/o en subcombinaciones, o en una composición aditiva preformada única ("empacada"), hacen posible satisfacer la necesidad por paneles en sándwich que cumplan con los estándares nacionales o europeos de inflamabilidad. Además, tales composiciones aditivas de esta invención permiten la formación de composiciones poliméricas de espuma rígida de esta invención que exhiben el desarrollo de una dureza mejorada. Por lo tanto, esta invención hace posible el logro de estas propiedades útiles por medio del uso de las combinaciones aditivas de esta invención que, cuando se preforman, están en la forma de una composición única compuesta o producida por la mezcla de al menos los componentes A) y B), preferiblemente con la inclusión dentro de ellas también del componente C).

Componente C)

Retardantes de llama que contienen fósforo

Además del(los) retardante(s) reactivo(s) de llama que contiene(n) halógeno, y del poliepóxido alifático y/o del diepóxido alifático, se puede utilizar al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico en las composiciones de esta invención. Preferiblemente el componente C), el retardante de llama que contiene fósforo orgánico, es C1) al menos un éster de fosfato orgánico o C2) al menos un éster de fosfonato orgánico. Típicamente, los ésteres de fosfato orgánico son de la fórmula $(RO)_3P=O$, y los ésteres de fosfonato orgánico son de la fórmula $(R)(RO)_2P=O$. En estas fórmulas, R típicamente es, independientemente, un grupo hidrocarbilo, un grupo monoclorohidrocarbilo, un grupo policlorohidrocarbilo, un grupo monobromohidrocarbilo, o un grupo polibromohidrocarbilo. Unos pocos ejemplos no limitantes de tales compuestos incluyen trimetilfosfato, trietilfosfato, triisopropilfosfato, tributilfosfato, tritolilfosfato, di(fenil)(tolil)fosfato, tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloroisopropil)fosfato, tris(2-bromoetil)fosfato, tris(2-bromoisopropil)fosfato, dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, tris(dicloropropil)fosfato, y retardantes de llama de fósforo orgánico similares. Aparte de estos retardantes de llama que contienen fósforo, se pueden utilizar otros retardantes de llama orgánicos o inorgánicos tales como el fósforo rojo, el polifosfato de amonio, y la melamina.

Una cantidad de retardantes de llama adecuados que contienen fósforo orgánico están disponibles como artículos del comercio. Dos de tales retardantes preferidos de llama son el tris(2-cloroisopropil)fosfato (el retardante de llama ANTIBLAZE® TMCP; Albemarle Corporation) y el dietiletanofosfonato (el retardante de llama ANTIBLAZE V490; Albemarle Corporation) que son muy útiles en las modalidades de esta invención en las cuales se incorpora al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico en una composición de esta invención. Un retardante de llama comercialmente disponible que contiene un diéster reactivo que contiene bromo/diol éter de anhídrido tetrabromoftálico, descrito como un éster mezclado de anhídrido tetrabromoftálico con dietilén glicol y polietilén glicol, en una mezcla con un éster líquido de fosfato es el retardante de llama SAYTEX® RB-7980 disponible con Albemarle Corporation.

Proporciones de los componentes A), B) y C)

Como se observó anteriormente, las composiciones aditivas de esta invención y el contenido de retardante de llama de las composiciones de poliuretano de esta invención están compuestas o formadas de al menos los componentes A) y B) que son: A) al menos un retardante de llama reactivo que contiene halógeno orgánico donde el halógeno es cloro o bromo o ambos, y B) al menos un aditivo líquido donde el aditivo es un poliepóxido y preferiblemente un diepóxido. Opcionalmente, pero preferiblemente, las composiciones de esta invención también contienen o están formados del componente C) que es al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico. Los preferidos para ser usados como componente C) son C1), que es al menos un éster de fosfato orgánico o C2), que es al menos un éster de fosfonato orgánico. Todas las composiciones anteriores tienen típicamente una viscosidad Brookfield a 25°C aproximadamente

ES 2 293 306 T3

de 10.000 centipoises (cps) o menor, preferiblemente 5.000 cps o menor, más preferiblemente 1000 cps o menor, y si C) es C1) al menos un éster de fosfato orgánico o C2) al menos un éster de fosfonato orgánico o una mezcla de ambos, o el algún otro retardante de llama que contiene fósforo orgánico-utilizados en relación uno con el otro pueden variar considerablemente dependiendo de las identidades de los componentes A) y B) y de otros componentes utilizados y el valor Brookfield real a 25°C deseado en cualquier situación dada. Por lo tanto, los componentes anteriores de las composiciones de esta invención son usualmente (pero no necesariamente) proporcionados para producir una composición resultante retardante de llama que logrará la viscosidad Brookfield deseada a 25°C tal como aquellas descritas anteriormente. En cualquier caso en donde tales proporciones no son ya conocidas, unos pocos experimentos sencillos con los componentes seleccionados deben permitir fácilmente la selección de proporciones de los componentes que lograrán la viscosidad Brookfield deseada.

Como se observó anteriormente, esta invención hace posible proveer composiciones poliméricas que pasan la prueba de inflamabilidad N FP 92-501 M-1. Esto se puede lograr por ejemplo, por medio de la utilización de los componentes A), B), C1) y C2) en proporciones correspondientes respectivamente a una proporción en peso de A):B):C1):C2) en el rango aproximadamente de 85:2:12:1 hasta aproximadamente 30:15:45:10.

Como se observó también anteriormente, esta invención hace posible proveer composiciones poliméricas que pasan la prueba de inflamabilidad DIN 4102 B2. Por ejemplo, esto se puede lograr con composiciones en donde los componentes A), B), C1) y C2) están presentes en, o se utilizan en la formación de la composición aditiva en una proporción en peso de A):B):C1):C2) en el rango aproximadamente de 47:2:50:1 hasta aproximadamente 20:30:30:20, preferiblemente en el rango aproximadamente de 45:4:48:3 hasta aproximadamente 25:20:35:15, más preferiblemente en el rango aproximadamente de 42:8:45:6 hasta aproximadamente 35:15:40:12, siendo especialmente preferida una proporción aproximadamente de 39,5:10:41,5:9.

Por medio del uso de procedimientos experimentales descritos aquí anteriormente, se considera probable que las composiciones compuestas de los componentes A), B) y C), en las proporciones adecuadas, en donde C) es diferente a una combinación de C1) y C2), resultará en composiciones poliméricas que pasarán al menos una de las pruebas anteriores de inflamabilidad.

30 *Formación del polímero*

Para la preparación de los poliuretanos y de los poliisocianuratos, incluyendo a las espumas rígidas, de esta invención se utilizan polioles individuales o mezclas de polioles con valores de hidroxilo en el rango desde 150 hasta 850 mg de KOH/g, y preferiblemente en el rango desde 200 hasta 600 mg de KOH/g, y funciones hidroxilo en el rango desde 2 hasta 8 y preferiblemente en el rango desde 3 hasta 8. Los polioles adecuados que reúnen estos criterios han sido totalmente descritos en la literatura, e incluyen productos de reacción de (a) óxido de alquileo tal como el óxido de propileno y/o el óxido de etileno, con (b) iniciadores que están en el rango desde 2 hasta 8 átomos activos de hidrógeno por molécula. Los iniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, dioles (por ejemplo, dietilén glicol, bisfenol-A), poliésteres (por ejemplo, tereftalato de polietileno), trioles (por ejemplo, glicerina), resinas novolac, etilendiamina, pentaeritrol, sorbitol, y sacarosa. Otros polioles que pueden ser utilizados incluyen poliésteres preparados por medio de la reacción de condensación de proporciones adecuadas de glicoles y de polioles de función superior con ácidos dicarboxílico o policarboxílico. Los polioles de poliéter pueden ser mezclados con tipos de poliéster. Otros polioles incluyen politioéteres terminados en hidroxilo, poliamidas, poliésteramidas, policarbonatos, poliacetales y polisiloxanos.

Los poliisocianatos orgánicos que pueden ser utilizados para uso en la práctica de esta invención incluyen a cualquiera de aquellos conocidos en el arte para la preparación de poliuretano rígido, y en particular a los poliisocianatos aromáticos tales como el diisocianato de difenilmetano en la forma de sus isómeros 2,4-, 2,2- ó 4,4- y mezclas de los mismos, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos conocidos en el arte como MDI "crudo" o polimérico (poliisocianatos de polimetilén polifenileno) que tienen una función isocianato superior a 2, diisocianato de tolueno en la forma de sus isómeros 2,4- y 2,6-, y mezclas de los mismos, diisocianato de 1,5-naftaleno y 1,4-bencendiisocianato. Otros poliisocianatos orgánicos que pueden ser utilizados incluyen a los diisocianatos alifáticos tales como el diisocianato de isoforona, 1,6-hexandiisocianato y 4,4-diciclohexilmetanodiisocianato.

Para fabricar las espumas, se hacen reaccionar los poliisocianatos orgánicos y/o los poliisocianatos orgánicos modificados con compuestos con átomos de hidrógeno reactivos de isocianato y opcionalmente alargadores de cadena o entrelazadores en cantidades tales que la proporción equivalente de grupos isocianato versus la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes están en el rango desde 0,85 hasta 30:1 y preferiblemente en el rango desde 0,95 hasta 4:1.

Los poliuretanos y las espumas de poliuretano rígido se pueden preparar con o sin alargadores de cadena o entrelazadores. Las propiedades mecánicas se pueden modificar por medio del uso de estos compuestos químicos en la preparación de los poliuretanos y de las espumas rígidas de esta invención. Los alargadores de cadena y/o los entrelazadores que pueden ser utilizados son dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 250 y particularmente entre 50 y 200. Los dioles que pueden ser utilizados son los tipos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, por ejemplo, etilén glicol, dietilén glicol, dipropilén glicol, y 1,4-butanodiol. Los trioles que pueden ser utilizados incluyen, por ejemplo, trimetilolpropano y glicerina.

ES 2 293 306 T3

5 Cuando se utilizan alargadores de cadena y/o entrelazadores para preparar las espumas, normalmente se aplican en una carga de 0 a 20 por ciento en peso y preferiblemente desde 2 hasta 10 en porcentaje en peso con relación al peso de los polioles. Los compuestos químicos que han sido ampliamente utilizados como agentes de soplado en la producción de espuma de poliuretano son los clorofluorocarbonados completamente halogenados, y en particular el triclorofluorometano (CFC-11). La conductividad térmica excepcionalmente baja de estos agentes de soplado, y en particular del CFC-11, ha permitido la preparación de espumas rígidas que tienen propiedades de aislamiento muy efectivas. Si se desea, tales agentes de soplado pueden ser utilizados en la práctica de esta invención a menos que esté prohibido su uso por la ley. Como se observó anteriormente, la preocupación reciente sobre el potencial de los clorofluorocarbonados de causar el agotamiento del ozono en la atmósfera va conducido a la urgente necesidad de desarrollar sistemas de reacción en los cuales los agentes de soplado clorofluorocarbonados se reemplazan por materiales alternativos que son ambientalmente aceptables y que producen también espumas que tienen las propiedades necesarias para muchas de las aplicaciones en las cuales se utilizan ellos. Inicialmente, las alternativas más promisorias parecían ser los clorofluorocarbonados que contenían hidrógeno (HCFC) tales como, por ejemplo, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b). Sin embargo, los HCFC también tienen algún potencial de agotamiento del ozono. Existe por lo tanto una fuerte presión por encontrar sustitutos para los HCFC así como para los CFC. Sin embargo, tales agentes de soplado pueden ser utilizados en la práctica de esta invención hasta el grado en que su uso no esté prohibido por la ley.

20 Los agentes de soplado alternativos que son actualmente considerados como promisorios debido a que contienen cloro que no agota la capa de ozono son los hidrocarburos parcialmente fluorados (HFC) y los hidrocarburos (HC), y estos agentes de soplado pueden ser utilizados en la práctica de esta invención. El agua también puede ser utilizada como una agente de soplado solo o como un agente de soplado conjunto en combinación con los agentes de soplado HCFC, HFC o HC. El agua reaccionará con los grupos isocianato y formará estructuras de urea y liberará óxido de carbono.

25 Para producir espuma de poliuretano, se incluye una cantidad para producción de espuma del(de los) agente(s) de soplado en la mezcla de reacción antes de que se haya formado el polímero. Estas espumas tiene una densidad en el rango entre 20 kg/m³ y 100 kg/m³ y preferiblemente entre 25 kg/m³ y 80 kg/m³ y más preferiblemente 30 kg/m³ y 45 kg/m³. La cantidad de agente de soplado determinará fundamentalmente la densidad de esas espumas. La cantidad caerá típicamente en el rango de 1 hasta 10 por ciento en peso con base en el peso total de la mezcla de reacción que está siendo espumada.

30 Los catalizadores para las aplicaciones de espuma se pueden categorizar como catalizadores de gel, catalizadores de soplado, catalizadores balanceados de gel/soplado y catalizadores de trimerización. Los catalizadores de gel promueven la reacción entre los átomos reactivos de hidrógeno, particularmente de los grupos hidroxilo, y los poliisocianatos modificados. Los catalizadores de soplado promueven la reacción del hidrógeno reactivo del agua y el poliisocianato modificado. Los catalizadores adecuados son aminas terciarias, que pueden ser utilizados como un catalizador solo. Los ejemplos de aminas terciarias adecuadas como catalizadores de soplado incluye, por ejemplo, bis(dimetilaminoetil)éter y pentametildietilentriamina. Los ejemplos de catalizadores de gel incluyen 1,4-diaza(2,2,2) biciclooctano; tetrametildipropilentiaina; tris(dimetilaminopropil) hidrotiazina. Los ejemplos de catalizadores balanceados incluyen dimetilciclohexilamina, pentametildipropilentiaina y tris(dimetilaminopropil)hidrotiazina. Los catalizadores son usualmente utilizados en cantidades entre 0,001 y 2 partes en peso por 100 parte en peso de la mezcla de polioli.

45 Se pueden utilizar tensoactivos en la formulación si se desea. Ellos sirven como una sustancia activa de superficie con el propósito de mejorar la compatibilidad de los diferentes componentes de la formulación y para controlar la estructura de la celda. Los ejemplos de tensoactivos adecuados son emulsificantes tales como las sales de sodio de los sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos; sales de ácido graso con aminas, por ejemplo, oleato de dietilamina y estearato de dietanolamina; sales de ácido sulfónico, por ejemplo, sales de metal alcalino o de amonio del ácido dodecylbencenodisulfónico y de ácido ricinoléico; estabilizadores de espuma tales como los copolímeros de siloxano oxialquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados y aceite de ricino. Estas sustancias activas de superficie son usualmente utilizadas en cantidades entre 0,01 y 5 partes en peso con base en 100 partes en peso de mezcla de polioli.

55 El hidrocarburo líquido C₁₋₄ de baja viscosidad y/o los diluyentes de halohidrocarburo en los cuales el contenido de halógeno es de 1-4 átomos de bromo y/o de cloro pueden también ser incluidos en las composiciones de esta invención, dado que ellos se utilizan en pequeñas cantidades, por ejemplo, menos del 2% en peso y preferiblemente menos del 1% en peso del peso total de la composición aditiva de esta invención. Los ejemplos no limitantes incluyen bromoclorometano, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, dibromuro de etileno, cloruro de isopropilo, bromuro de n-butilo, bromuro de sec-butilo, cloruro de n-butilo, cloruro de sec-butilo, cloroformo, percloroetileno, metil cloroformo, y tetracloruro de carbono.

Proporciones de las composiciones de retardante de llama

65 El poliuretano rígido y las espumas de poliisocianurato contienen una cantidad de retardante de llama de los aditivos de esta invención. Típicamente, las composiciones aditivas de esta invención se utilizan en cantidades que proveen una concentración bromo en el polímero en el rango aproximadamente dese 1 hasta aproximadamente 30% en peso con base en el peso total del polímero y los aditivos de esta invención, pero excluyendo el peso de cualquier revestimiento, laminación, o recubrimientos sobre el polímero o la espuma. Preferiblemente tal concentración total de

ES 2 293 306 T3

bromo está en el rango desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20% en peso y más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 15% en peso con base en el peso total del polímero y los aditivos de esta invención, pero excluyendo el peso de cualquier revestimiento, laminación, o recubrimientos sobre el polímero o la espuma. Más preferiblemente la cantidad utilizada de los retardantes de llama de esta invención es al menos suficiente para reunir los requerimientos del presente retardante de llama del Procedimiento de la Prueba N FP 92-501 M1 o del procedimiento de la prueba DIN 4102 B2, o de ambos procedimientos.

Formas de emplear A) y B), con o sin C), en la formación de los polímeros retardantes de llama

En la formación de los poliuretanos rígidos retardantes de llama, las espumas de poliuretano rígido, los poliisocianuratos rígidos, y las espumas de poliisocianurato rígido de esta invención se emplea preferiblemente una composición aditiva líquida preformada retardante de llama no viscosa que fluye libremente de esta invención como se describe aquí. El uso de tal composición aditiva preformada es ventajoso porque su baja viscosidad Brookfield típica facilita la mezcla y la formación de una mezcla más uniforme a partir de la cual se produce el polímero o la espuma polimérica. El uso de tal mezcla preformada también minimiza la probabilidad de errores de mezclado y en general, simplifica la operación de formación del polímero. Sin embargo, está dentro del alcance de esta invención introducir al menos los componentes A) y B), y si se utiliza, C), si C) es C1) y/o C2), o es algún otro retardante de llama que contiene fósforo orgánico, como componentes separados o parcialmente combinados dentro de las respectivas composiciones formadoras de polímero y formadoras de la espuma del polímero. En forma similar, se prefiere que cualquier otro componente opcional de las composiciones aditivas de esta invención esté, o cualquier otro de los componentes opcionales de las composiciones aditivas de esta invención estén, ya incluidos en la composición aditiva preformada, cuando se utiliza tal composición en la formación de una composición formadora de polímero o formadora de espuma de polímero. Sin embargo, Tal(es) componente(s) opcional(es) se puede(n) utilizar en la formación de una composición formadora de polímero o formadora de espuma de polímero en forma separada o como una o más subcombinaciones tal como con cualquier componente A) o componente B) o componente C) (si se utiliza) y/o como una subcombinación de dos o más de tales aditivos opcionales con o sin uno de los Componentes A) o B) o C) (si se utiliza), cuando se forman las respectivas composiciones formadoras de polímero y formadoras de espuma de polímero. Cuando se mezclan los componentes A) y B) y opcionalmente C) separadamente en la formación de una composición formadora de polímero o formadora de espuma de polímero, las cantidades de los mismos pueden variar mientras la composición formadora de polímero o formadora de espuma de polímero pueda ser convertida en un producto adecuado que tenga las propiedades físicas deseadas, ya que el suministro de un producto aditivo de baja viscosidad no es probablemente una preocupación primaria para el operador en un caso tal.

Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Estos Ejemplos no pretenden limitar, y no deben ser considerados como limitantes, del alcance genérico de esta invención.

Los materiales utilizados en los Ejemplos incluyen a los siguientes:

Componente A): Un diéster que contiene bromo/diol de anhídrido tetrabromoftálico (retardante de llama SAYTEX RB-79; Albemarle Corporation); tribromoneopentil alcohol (TBNPA); CAS No. 36483-57-5.

Componente B): Un diepóxido líquido de poliglicol (D.E.R. 736P; The Dow Chemical Company).

Componente C1): Tris(2-cloroisopropil)fosfato (Antiblaze[®] TMCP Albemarle Corporation).

Componente C2): Dietiletanofosfonato (Antiblaze[®] V490; Albemarle Corporation). Polioli: Poliéter polioli con base en sorbitol que tiene un número de OH de 490 mg de KOH/g, y una viscosidad de 25.000 mPas.s a 25°C.

Isocianato Polimérico: MDI universal con funcionalidad promedio y mayor reactividad, con un contenido de NCO de 31,2%, y una viscosidad de 200 mPas.s a 25°C.

Estabilizador de Espuma: Tensoactivo del copolímero polisiloxano-poliéter no hidrolizable (DABCO[®] DC 5580, Air Products and Chemicals, Inc.)

Catalizador: Dimetilciclohexilamina (POLYCAT[®] 8; Air Products and Chemicals Inc.)

Ejemplo 1-3

Las composiciones de poliuretano retardante de llama de esta invención se formaron a partir de los componentes y en las proporciones enlistadas en la Tabla 2. También se presentan en la Tabla los resultados sobre la dureza de espuma de las espumas de poliuretano producidas a partir de las respectivas composiciones del retardante de llama de esta invención. El desarrollo de dureza sobre la superficie de las espumas preparadas se midió por medio del reporte de la fuerza cuando se empujó un rodillo con un diámetro de 25 milímetros dentro de la espuma a una velocidad de 100 milímetros/minuto hasta alcanzar una profundidad de 10 milímetros. Deseablemente, la fuerza requerida debe ser superior a una dureza de 30 N, 2,5 minutos después de que se mezclan los componentes y se inicia por lo tanto la polimerización.

ES 2 293 306 T3

TABLA 2

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Polyol	100	100	100
Retardante de llama SAYTEX RB79	20,6	32	239
Retardante de llama TBNPA	25,6	20	0,00
Retardante de llama Antiblaze TMCP	31,8	33,6	53
Retardante de llama Antiblaze V490	6,8	7,2	9,4
D.E.R. 736P	5,2	8	18,8
Agua	3	3,2	6,9
Catalizador	4,8	5,1	6,9
Estabilizador	2,3	2,4	6,9
n-Pentano	12,1	12,8	22
Índice PMDI	120	120	117
DIN 4102 B2 (cm)	12,3 -	12,3	10
Valoración N FP 501-92 M	no probado	no probado	M1
Dureza (N). Minutos transcurridos			
2,5	34	31	33
3	50	46	39
4	73	68	60
5	88	96	76
6	114	109	91

Ejemplo 4

Una composición aditiva se forma a partir de los siguientes componentes en las proporciones especificadas:

- A) Un éster mezclado de anhídrido tetrabromoftálico con dietilén glicol y propilén glicol (retardante de llama SAYTEX RB-79; Albemarle Corporation) - 40,05% en peso
- B) Un diepóxido líquido de poliglicol (D.E.R. 736; The Dow Chemical Company) -10% en peso
- C) Tris(2-cloroisopropil)fosfato (Antiblaze® TMCP Albemarle Corporation) -49% en peso. Otro) Cloruro de isopropilo - 0,95% en peso.

Ejemplo 5

Se hizo una comparación entre una composición de una espuma de poliuretano rígido retardante de llama de esta invención que contenía los componentes A) y B) y una composición correspondiente que contenía al componente A) pero sin el uso del componente B). Los componentes utilizados en la formación de estas composiciones de espuma polimérico y los resultados sobre el desarrollo de pureza determinados como se describe en los Ejemplos 1-3 se exponen en la Tabla 3.

ES 2 293 306 T3

TABLA 3

Componentes	Composición de una Espuma que no es de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención
Polyol (Dow Vor 370)	30% en peso	30% en peso
Polyol Oxid TR-681	30% en peso	30% en peso
Retardante de llama RB-79 (Componente A)	40% en peso	32% en peso
D.E.R. 736 (Componente B)	ninguna	8% en peso
Tensoactivo (Gold B8443)	2,9% en peso	2,9% en peso
Catalizador (Pmdeta, P-5, P-974)	0,4% en peso	0,4% en peso
Catalizador (TMR-2 P-9715)	2,6% en peso	2,6% en peso
Agua	1,1% en peso	1,1% en peso
Ciclopentano	23,5% en peso	23,5% en peso
Compresión, psi		
3,5 minutos	9,4	13,7
4 minutos	9,4	13,4
5 minutos	9,9	13,2
6 minutos	11,8	18,5
7 minutos	12,1	19,4
Pico, Tiempo	7	7
Carga	12,1	19,4
PSI envejecido	23,6	21,4
Pared de la celda	694	786
Celdas/pulgada	160	132

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5 utilizando una espuma de poliuretano elaborada a partir de un juego diferente de componentes. Los componentes utilizados y las proporciones de los mismos, y los resultados de la fuerza de compresión se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

Componentes	Composición de una Espuma que no es de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención
Polyol (Dow Vor 370)	30% en peso	30% en peso	30% en peso	30% en peso	30% en peso
Polyol Oxid TR-681	30% en peso	30% en peso	30% en peso	30% en peso	30% en peso
Retardante de llama RB-79 (Componente A)	18% en peso	10,8% en peso	12,6% en peso	14,4% en peso	16,2% en peso

ES 2 293 306 T3

TABLA 4 (continuación)

Componentes	Composición de una Espuma que no es de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención	Composición de una Espuma de esta Invención
D.E.R. 736 (Componente B)	ninguna	16% en peso	12% en peso	8% en peso	4% en peso
Triscloroisopropil-fosfato (Componente C)	22% en peso	13,2% en peso	15,4% en peso	17,6% en peso	19,8% en peso
Catalizador (PCat Mix)	7% en peso	7% en peso	7% en peso	7% en peso	7% en peso
Cilcopentano	23,5% en peso	23,5% en peso	23,5% en peso	23,5% en peso	23,5% en peso
Compresión, psi					
3,5 minutos	12,7	13,6	13,4	13,6	11,6
4 minutos	11,8	13,6	11,9	11,6	11,3
5 minutos	12,8	16,2	11,7	12,4	11,3
6 minutos	16,4	16,5	15,9	16,6	15,9
7 minutos	16,8	15,4	16,2	17,0	17,0
Pico, Tiempo	7	6	7	7	7
Carga	16,8	16,5	16,2	17	17
PSI envejecido	17,2	14,8	11,9	13,8	13,5
Pared de la celda	758	764	-	-	812
Celdas/pulgada	152	152	-	-	130

Ejemplo 7

Una composición aditiva de esta composición se forma a partir de los siguientes componentes en las proporciones especificadas:

- A) Un éster mezclado de anhídrido tetrabromoftálico con dietilén glicol y propilén glicol (retardante de llama SAYTEX RB-79; Albemarle Corporation) - 39,5% en peso
- B) Un diepóxido líquido de poliglicol (D.E.R. 736; The Dow Chemical Company) -10,0% en peso
- C) Tris(2-cloroisopropil)fosfato (Antiblaze® TMCP Albemarle Corporation) - 41,5% en peso.
- D) Dietiletanofosfonato (retardante de llama Antiblaze V490; Albemarle Corporation) - 9% en peso.

Esta composición aditiva de retardante de llama tiene una viscosidad de aproximadamente 160 cP a 25°C.

ES 2 293 306 T3

Ejemplo 8

Una composición aditiva de esta composición se forma a partir de los siguientes componentes en las proporciones especificadas:

- A) Un éster mezclado de anhídrido tetrabromoftálico con dietilén glicol y propilén glicol (retardante de llama SAYTEX RB-79; Albemarle Corporation) - 74,5% en peso
- B) Un diepóxido líquido de poliglicol (D.E.R. 736; The Dow Chemical Company) - 6,0% en peso
- C) Tris(2-cloroisopropil)fosfato (Antiblaze[®] TMCP Albemarle Corporation) - 16,5% en peso.
- D) Dietiletanofosfonato (retardante de llama Antiblaze V490; Albemarle Corporation) - 6% en peso.

Esta composición aditiva de retardante de llama tiene una viscosidad de aproximadamente 2640 cP a 25°C.

Las composiciones aditivas retardantes de llama de esta invención pueden ser utilizadas en cualquiera de una variedad de poliuretanos (incluidos los polímeros modificados de poliuretano), y en espumas de los mismos, Especialmente en espumas rígidas de los mismos. Ejemplos no limitantes de polímeros y de espumas rígidas en los cuales se pueden utilizar las composiciones aditivas retardantes de llama de esta invención incluyen a los polímeros y a las espumas descritas en las Patentes Estadounidenses Nos. 3.954.684; 4.209.609; 5.350.780; 5.356.943; 5.367.000; 5.563.180; 6.121.338; 6.140.383 y las referencias citadas allí que tratan con tal asunto. Todas estas patentes y referencias se incorporan aquí como referencia como si se expusieran aquí en su totalidad.

Los compuestos citados por su nombre químico o fórmula en cualquier parte de este documento, ya sea citados en singular o en plural, son identificados tal y como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia citada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, o un solvente. No importa que cambios químicos preliminares, si los hay, tienen lugar en la mezcla o en la solución resultante, ya que tales cambios son el resultado natural de poner en contacto a las sustancias especificadas bajo las condiciones citadas de acuerdo con esta divulgación. También, aún cuando las reivindicaciones pueden referirse a sustancias en el tiempo presente (por ejemplo, "comprende" o "es"), se hace referencia a la sustancia que existe en el momento justo antes de ser puesta en contacto, mezclada o combinada primero con una o más de otras sustancias de acuerdo con la presente divulgación.

Excepto que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una" como se los utiliza aquí no pretende limitar, y no debe constituirse como limitante, de la descripción o de una reivindicación para un elemento único al cual se refiere el artículo. En vez de eso, el artículo "un" o "una" como se los utiliza aquí pretende abarcar a uno o más de tales elementos, a menos que el texto expresamente indique lo contrario.

Todos los documentos citados aquí se incorporan como referencia en su totalidad tal y como se exponen completamente en este documento.

Esta invención es susceptible de una variación considerable dentro del espíritu y el alcance de las reivindicaciones anexas.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 3954684 A [0005] [0084]
- US 4144395 A [0032]
- US 4209609 A [0005] [0084]
- US 4564697 A [0032]
- US 5356943 A [0005] [0084]
- US 5332859 A [0032]
- US 5563180 A [0005] [0084]
- US 5350780 A [0084]
- US 6121338 A [0005] [0084]
- US 5367000 A [0084]
- US 65182303 A [0023]
- US 6140383 A [0084]
- US 3455886 A [0032].

ES 2 293 306 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición aditiva líquida retardante de llama no viscosa que fluye libremente compuesta de o formada por medio de la mezcla de los componentes que contienen:

A) al menos un retardante de llama reactivo que contiene halógeno orgánico en el cual el halógeno es bromo, cloro o ambos, y

10 B) un aditivo líquido que se compone de al menos un poliepóxido alifático de la fórmula:



15 en donde R es una fracción alifática de cadena recta o de cadena ramificada que consiste de átomos de carbono, hidrógeno, y opcionalmente, uno o más átomos de oxígeno de éter y/o uno o más átomos de oxígeno de epoxi; Ep es un grupo epoxi terminal; y n es un número entero o fraccionario en el rango entre 2 y aproximadamente 6.

20 2. Una composición aditiva como en la Reivindicación 1 en donde el halógeno de dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico de A) es únicamente bromo.

25 3. Una composición aditiva como en la Reivindicación 1 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de un éster mezclado con una estructura nominal de anhídrido tetrabromoftálico con dietilén glicol y propilén glicol.

30 4. Una composición aditiva como en la Reivindicación 1 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico con (b) un poliol alifático para formar un éster de ácido, seguido por la reacción de dicho éster de ácido con (c) óxido de etileno u óxido de propileno, o ambos.

35 5. Una composición aditiva como en la Reivindicación 1 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de una formulación que consta de (1) al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico, (b) un poliol alifático, y (c) un epóxido, y (2) al menos un diéster alifático de un ácido dicarboxílico de alcano, con la condición de que la formulación tenga una viscosidad Brookfield a 25°C de aproximadamente 20.000 cps o menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente 40% en peso.

40 6. Una composición aditiva como en la Reivindicación 5 en donde dicha formulación comprende además (X) al menos un mono o polihalohidrocarburo líquido en el cual el contenido de halógeno es de uno o más átomos de cloro y/o de bromo por molécula; (Y) al menos un polihalocarburo en el cual el contenido de halógeno se compone de átomos de cloro y/o átomos de bromo; o (Z) ambos (X) y (Y), con la condición de que cada (X), (Y) y (Z) tengan una viscosidad aproximadamente de al menos 100 cps a 25°C, en una cantidad tal que la viscosidad Brookfield de la formulación resultante esté por debajo de 20.000 cps a 25°C y sea menor que la viscosidad de la misma formulación desprovista de (X), (Y), y (Z).

45 7. Una composición aditiva como en la Reivindicación 6 en donde la viscosidad Brookfield de dicha formulación es aproximadamente de 4.000 cps o menor.

50 8. Una composición aditiva como en la Reivindicación 1 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de una formulación que consta de (1) al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico, (b) dietilén glicol, y (c) al menos un alcano diol alfa-omega, o al menos un alcano diol alfa-omega y al menos un monool alifático, y (d) al menos un óxido de alquileo, y (2) al menos un diéster alifático de un ácido dicarboxílico de alcano, con la condición de que la formulación tenga una viscosidad a 25°C de aproximadamente 20.000 cps o menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente 40% en peso.

55 9. Una composición aditiva como en la Reivindicación 8 en donde dicha formulación comprende además (X) al menos un mono o polihalohidrocarburo líquido en el cual el contenido de halógeno es de uno o más átomos de cloro y/o de bromo por molécula; (Y) al menos un polihalocarburo en el cual el contenido de halógeno se compone de átomos de cloro y/o átomos de bromo; o (Z) ambos (X) y (Y), con la condición de que cada (X), (Y) y (Z) tengan una viscosidad Brookfield por debajo de 20.000 cps a 25°C y sea menor que la viscosidad de la misma formulación desprovista de (X), (Y), y (Z).

60 10. Una composición aditiva como en la Reivindicación 9 en donde la viscosidad Brookfield de dicha formulación es aproximadamente de 4.000 cps o menor.

65 11. Una composición aditiva como en cualquiera de las Reivindicaciones 1-10 en donde n es 2.

ES 2 293 306 T3

12. Una composición aditiva como en cualquiera de las Reivindicaciones 1-10 en donde dicha composición aditiva está compuesta o formada por medio de la mezcla juntos de dicha A), dicha B), y también C) que es al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico.

5 13. Una composición aditiva como en la Reivindicación 12 en donde dicho al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico es (i) al menos un éster de fosfato orgánico o (ii) al menos un éster de fosfonato orgánico, o (iii) tanto de (i) como de (ii).

10 14. Una composición retardante de llama que comprende un polímero de poliuretano rígido, un polímero de poliisocianurato rígido, una espuma polimérica de poliuretano rígido, o una espuma polimérica de poliisocianurato rígido, dicho polímero o dicha espuma polimérica formada a partir de los componentes que constan de

A) al menos un poliisocianato orgánico;

15 B) al menos un compuesto reactivo de isocianato;

C) una cantidad de retardante de llama de al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico en el cual el halógeno es bromo, cloro o ambos; y

20 D) un aditivo líquido que se compone de al menos un poliepóxido alifático de la fórmula:



25 en donde R es una fracción alifática de cadena recta o de cadena ramificada que consiste de átomos de carbono, hidrógeno, y opcionalmente, uno o más átomos de oxígeno de éter y/o uno o más átomos de oxígeno de epoxi; Ep es un grupo epoxi terminal; y n es un número entero o fraccionario en el rango entre 2 y aproximadamente 6.

30 15. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 14 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico y dicho aditivo líquido están incluidos como una composición aditiva líquida preformada retardante de llama compuesta de o formada por la mezcla de los componentes juntos compuesta de dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico y dicho aditivo líquido que está compuesto de dicho al menos un poliepóxido alifático, en una composición precursora a partir de la cual se forma dicho polímero de poliuretano rígido, polímero de poliisocianurato rígido, espuma polimérica de poliuretano rígido, o
35 espuma polimérica de poliisocianurato rígido.

16. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 14 en donde el halógeno en dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico es únicamente bromo.

40 17. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 14 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de un éster mezclado con una estructura nominal de anhídrido tetrabromoftálico con dietilén glicol y propilén glicol.

45 18. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 14 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico con (b) un poliol alifático para formar un éster de ácido, seguido por la reacción de dicho éster de ácido con (c) óxido de etileno u óxido de propileno, o ambos.

50 19. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 14 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de una formulación que consta de (1) al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromoftálico, (b) un poliol alifático, y (c) un epóxido, y (2) al menos un diéster alifático de un ácido dicarboxílico de alcano, con la condición de que la formulación tenga una viscosidad Brookfield a 25°C de aproximadamente 20.000
55 cps o menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente 40% en peso.

20. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 19 en donde dicha formulación comprende además (X) al menos un mono o polihalohidrocarburo líquido en el cual el contenido de halógeno es de uno o más átomos de cloro y/o de bromo por molécula; (Y) al menos un polihalocarburo en el cual el contenido de halógeno se compone de átomos de cloro y/o átomos de bromo; o (Z) ambos (X) y (Y), con la condición de que cada (X), (Y) y (Z) tengan una viscosidad aproximadamente de al menos 100 cps a 25°C, en una cantidad tal que la viscosidad Brookfield de la formulación resultante esté por debajo de 20.000 cps a 25°C y sea menor que la viscosidad de la misma formulación desprovista de (X), (Y), y (Z).

65 21. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 20 en donde la viscosidad Brookfield de dicha formulación es aproximadamente de 4.000 cps o menor.

ES 2 293 306 T3

22. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 14 en donde dicho al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico está compuesto de una formulación que consta de (1) al menos un retardante reactivo de llama de poliol que contiene bromo formado a partir de la reacción de (a) anhídrido tetrabromof-
tálico, (b) dietilén glicol, y (c) al menos un alcano diol alfa-omega, o al menos un alcano diol alfa-omega y al menos
5 un monool alifático, y (d) al menos un óxido de alquileo, y (2) al menos un diéster alifático de un ácido dicarboxílico
de alcano, con la condición de que la formulación tenga una viscosidad a 25°C de aproximadamente 20.000 cps o
menor, y un contenido de bromo de al menos aproximadamente 40% en peso.

23. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 22 en donde dicha formulación comprende
10 además (X) al menos un mono o polihalohidrocarburo líquido en el cual el contenido de halógeno es de uno o más
átomos de cloro y/o de bromo por molécula; (Y) al menos un polihalocarburo en el cual el contenido de halógeno se
compone de átomos de cloro y/o átomos de bromo; o (Z) ambos (X) y (Y), con la condición de que cada (X), (Y)
y (Z) tengan una viscosidad aproximadamente de al menos 100 cps a 25°C, en una cantidad tal que la formulación
resultante tenga una viscosidad Brookfield por debajo de 20.000 cps a 25°C y sea menor que la viscosidad de la misma
15 formulación desprovista de (X), (Y), y (Z).

24. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 23 en donde la viscosidad Brookfield de dicha
formulación es aproximadamente de 4.000 cps o menor.

25. Una composición retardante de llama como en cualquiera de las Reivindicaciones 14-24 en donde n es 2.

26. Una composición retardante de llama como en cualquiera de las Reivindicaciones 14-24 en donde dicha com-
posición está compuesta de al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico.

27. Una composición retardante de llama como en la Reivindicación 26 en donde dicho al menos un retardante de
llama que contiene fósforo orgánico es (i) al menos un éster de fosfato orgánico o (ii) al menos un éster de fosfonato
orgánico, o (iii) tanto de (i) como de (ii).

28. Una composición precursora para preparar un polímero de poliuretano rígido, un polímero de poliisocianurato
30 rígido, una espuma polimérica de poliuretano rígido, o una espuma polimérica de poliisocianurato rígido con los
cuales la composición precursora ha sido mezclada individualmente, como una o más subcombinaciones, o como una
composición aditiva preformada de:

A) al menos un retardante reactivo de llama que contiene halógeno orgánico en el cual el halógeno es bromo,
35 cloro o ambos; y

B) un aditivo líquido que se compone de al menos un poliepóxido alifático de la fórmula:



en donde R es una fracción alifática de cadena recta o de cadena ramificada que consiste de átomos de
carbono, hidrógeno, y opcionalmente, uno o más átomos de oxígeno de éter y/o uno o más átomos de
45 oxígeno de epoxi; Ep es un grupo epoxi terminal; y n es un número entero o fraccionario en el rango entre
2 y aproximadamente 6; y opcionalmente

C) al menos un retardante de llama que contiene fósforo orgánico.

29. Un polímero de poliuretano rígido, un polímero de poliisocianurato rígido, una espuma polimérica de poli-
50 retano rígido, o una espuma polimérica de poliisocianurato rígido formados por medio de la polimerización de una
composición precursora como en la Reivindicación 28.

55

60

65