



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 332 294**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07717812 .7**

96 Fecha de presentación : **05.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1973965**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Aditivos ignífugos no halogenados para espuma rígida de poliuretano.**

30 Prioridad: **06.01.2006 US 757064 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2010

73 Titular/es: **Supresta L.L.C.**
420 Saw Mill River Road
Ardsley, New York 10502, US

72 Inventor/es: **Stowell, Jeffrey, K.;**
De Kleine, Lambertus, A. y
Williams, Barbara, A.

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 332 294 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aditivos ignífugos no halogenados para espuma rígida de poliuretano.

5 Antecedentes de la presente invención

1. **Ámbito de la presente invención**

La presente invención se refiere a composiciones ignifugadas para espuma rígida de poliuretano y a un proceso para fabricar espuma rígida de poliuretano ignífuga.

2. **Descripción del estado técnico relacionado**

Los poliuretanos son polímeros obtenidos por la reacción de un isocianato y un material hidroxilado del tipo poliol. Las espumas rígidas de poliuretano se usan en muchos sectores, por ejemplo, en la industria de la refrigeración, como materiales aislantes en la construcción - por ejemplo para unidades de calefacción o para materiales compuestos de resinas sintéticas - como embalaje, y en general para aislamiento industrial. Normalmente las espumas rígidas de poliuretano tienen que ir provistas de agentes ignífugantes, para cumplir los elevados requisitos de protección al fuego deseables en estos sectores y exigidos a veces por la legislación. Por lo tanto se emplean con frecuencia aditivos retardantes de llama para reducir el riesgo y la magnitud de la combustión de las espumas de poliuretano. Para tal finalidad se conoce una gran variedad de agentes ignífugos, comercialmente disponibles. No obstante, a menudo hay problemas técnicos importantes y objeciones de tipo toxicológico que limitan el empleo de dichos agentes ignífugos.

Los aditivos retardantes de llama empleados normalmente para elaborar espumas de poliuretano ignifugadas suelen contener halógenos. Como ejemplos de retardantes de llama fosforados que se utilizan en la fabricación de poliuretano ignifugado - incluyendo los ésteres fosfóricos halogenados y no halogenados - cabe citar el 2,2-bis(clorometil)trimetilen-bis(bis(2-cloroetil)fosfato), el dimetil-metilfosfonato, el fosfato de trietilo y similares.

En principio se prefieren los sistemas ignífugantes no halogenados por motivos de toxicidad ambiental y también por su mejor comportamiento en cuanto a la densidad y toxicidad de los humos en caso de incendio.

Por tanto hace falta un método efectivo para ignifugar las espumas de poliisocianurato formadas, empleando un retardante de llama eficaz y compatible con el medio ambiente. Se considera que la presente invención satisface esta necesidad.

35 **Resumen de la presente invención**

La presente invención se refiere a una composición ignifugada para espumas de poliuretano - como la definida en la reivindicación 1 - que comprende una cantidad efectiva de un retardante de llama, formado por al menos un aditivo de éster fosfórico con grupos funcionales alquilo y arilo, y que tiene un índice de isocianato de al menos 100 aproximadamente.

La presente invención se refiere asimismo a un proceso para elaborar espuma de poliuretano ignifugada - tal como se define en la reivindicación 9 - que consiste en hacer reaccionar un poliol con un isocianato orgánico en presencia de una cantidad efectiva de un retardante de llama, formado por al menos un aditivo de éster fosfórico con grupos funcionales alquilo y arilo, siendo como mínimo 100, aproximadamente, el índice de los componentes isocianato orgánico y poliol.

Las composiciones de espuma de poliuretano ignifugadas de la presente invención están exentas de halógeno reducen los costes y mejoran las propiedades físicas de las espumas de poliuretano. Como muchos aditivos ignífugantes, especialmente los alquilfenilfosfatos, son plastificantes conocidos, la posibilidad de usar menores cantidades de retardantes de llama produce espumas con mejores propiedades físicas.

Según varios aspectos, características y formas de ejecución, que se hacen evidentes a lo largo de la descripción, la presente invención proporciona una composición de espuma de poliuretano ignífuga que incluye productos de alquilarilfosfato.

Descripción detallada de la presente invención

Se establece una composición ignifugada para espumas de poliuretano, como la definida en la reivindicación 1, que comprende una cantidad efectiva de un retardante de llama, formado por al menos un aditivo de éster fosfórico con grupos funcionales alquilo y arilo, y tiene un índice de isocianato de al menos 100 aproximadamente.

También se establece un proceso para elaborar una composición ignifugada de espumas de poliuretano, como el definido en la reivindicación 9, que consiste en hacer reaccionar un poliol con un isocianato orgánico en presencia de una cantidad efectiva de un retardante de llama formado por al menos un aditivo de éster fosfórico con grupos funcionales alquilo y arilo, siendo al menos 100 aproximadamente el índice de los componentes isocianato orgánico y poliol.

ES 2 332 294 T3

A continuación se describe cada componente de la composición ignifugada para espumas de poliuretano conforme a la presente invención.

5 *Poliisocianato*

Conforme a la presente invención se pueden usar varios isocianatos orgánicos como materiales de partida. Los isocianatos pueden ser tipos alifáticos, alicíclicos y aromáticos ya conocidos, así como mezclas de al menos dos de estos tipos y pueden emplearse individualmente o en combinaciones de dos o más de ellos, ya sea del mismo o distinto tipo. Por tanto se pueden utilizar los isocianatos corrientemente empleados para producir poliuretanos. Como ejemplos no excluyentes de isocianatos adecuados para usar en la presente invención cabe citar diisocianatos aromáticos tales como 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato, tolilendiisocianato crudo, difenilmetandiisocianato y difenilmetandiisocianato crudo; triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4''-trifenilmetan-triisocianato y 2,2',6-tolilendiisocianato; tetraisocianatos aromáticos tales como el 4,4'-dimetildifenilmetan-2,2',5,5'-tetraisocianato; isocianatos alifáticos tales como el hexametileno-1,6-diisocianato; isocianatos alicíclicos tales como el difenilmetandiisocianato hidrogenado; y otros diisocianatos tales como m-fenilendiisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato y 3,3'-dimetildifenilmetan-4,4'-diisocianato. Entre los diversos isocianatos que pueden utilizarse los preferidos son 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato, tolilendiisocianato crudo, difenilmetandiisocianato, difenilmetandiisocianato crudo, hexametileno-1,6-diisocianato y difenilmetandiisocianato hidrogenado.

En una forma de ejecución de la presente invención, los isocianatos para usar en la presente invención son productos poliméricos de difenilmetandiisocianato. Estos isocianatos se designan normalmente como tipos de MDI y están disponibles en el comercio con funcionalidades de 2,0 hasta 3,2.

En una forma de ejecución de la presente invención los componentes isocianato orgánico y polioliol se combinan en una proporción tal, que da lugar a un índice de isocianato comprendido aproximadamente entre 100 y 400. En otra forma de ejecución de la presente invención los componentes isocianato orgánico y polioliol se combinan en una proporción tal, que da lugar a un índice de isocianato comprendido aproximadamente entre 175 y 350. En otra forma más de ejecución de la presente invención los componentes isocianato orgánico y polioliol se combinan en una proporción tal, que da lugar a un índice de isocianato comprendido aproximadamente entre 200 y 300.

35 *Polioliol*

Los polioliolos usados en la práctica de la presente invención pueden ser cualquier compuesto que contenga al menos dos grupos funcionales capaces de reaccionar con isocianatos para preparar un poliisocianurato. Estos grupos funcionales contienen al menos un átomo de hidrógeno activo, tal como está definido por la reacción de Zerewittinoff. El átomo de hidrógeno activo es generalmente un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, y preferentemente es el átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo.

Como polioliolos apropiados entran en consideración, sin limitarse a ellos, compuestos de tipo alifático, sacárido o aromático cuya molécula posee dos o más grupos hidroxilo, y mezclas de los mismos, tales como polioliolos poliéter, polioliolos poliéster y aceite de ricino. Estos polioliolos, que se emplean habitualmente en la producción de poliuretanos, también se pueden usar de manera similar. Los polioliolos empleados pueden ser de peso molecular bajo o elevado. Los ejemplos concretos de polioliolos poliéter, incluyen aquellos compuestos que tienen estructuras de compuestos con hidrógeno activo, tales como alcoholes polihídricos, fenoles polihídricos, aminas o ácidos policarboxílicos, a los que se añaden óxidos de alquileo. Como alcoholes polihídricos apropiados cabe citar alcoholes dihidricos como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol y neopentilglicol; alcoholes trihidricos o polihídricos superiores como pentaeritrita y sacarosa. Como fenoles polihídricos adecuados cabe mencionar pirogalol e hidroquinona; bisfenoles como bisfenol A; productos de condensación de fenol y formaldehído; y otras sustancias similares. Como aminas apropiadas cabe citar amoniaco, alcanolaminas como mono-, di- y trietanolaminas, isopropanol-amina y aminoetilanolamina; alquil-C₁-C₂₂-aminas, alquilen-C₂-C₆-diaminas, polialquilenpoliaminas, aminas aromáticas tales como anilina, fenilendiamina, diaminotolueno, xilendiamina, metilendianilina y difeniléterdiamina, aminas alicíclicas como isoforondiamina y ciclohexilendiamina, aminas heterocíclicas y sustancias similares. Como ácidos policarboxílicos adecuados cabe mencionar los de tipo alifático, tales como el succínico, adípico, sebácico, maleico y el ácido dímico; los de tipo aromático, tales como el ftálico, tereftálico, trimelítico y piromelítico, y similares. Estos compuestos que contienen hidrógeno activo también pueden usarse como mezcla de uno o más de ellos. Como óxidos de alquileo para añadir a los compuestos con hidrógeno activo pueden citarse, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano y análogos. Estos óxidos de alquileo pueden usarse individualmente o como mezclas de dos o más de ellos. En el último caso pueden ser aductos en bloque o productos añadidos aleatoriamente. Como polioliolos poliéster adecuados cabe citar los de condensación, obtenidos por reacción entre alcoholes polihídricos (los alcoholes antes mencionados, trimetilolpropano, glicerina, etc.) y ácidos policarboxílicos (los anteriormente citados, etc.), los obtenidos por polimerización de apertura del anillo de lactonas, PET residual al que se ha añadido aducto de óxido de etileno con nonilfenol, y similares. Entre ellos polioliolos poliéter de tipo alifático, aromático, basados en amina alifática o aromática, en penta-eritrita o en sacarosa; polioliolos poliéster de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos; polioliolos poliéster de lactona, y análogos. Los polioliolos antes citados pueden usarse individualmente o como mezclas de dos o más de ellos.

ES 2 332 294 T3

En una forma de ejecución de la presente invención los polioles pueden tener un índice de hidroxilo comprendido en el intervalo de 25 hasta 600 mg de KOH/g aproximadamente. En otra forma de ejecución de la presente invención los polioles pueden tener un índice de hidroxilo comprendido en el intervalo de 150 hasta 350 mg de KOH/g aproximadamente. En otra forma más de ejecución de la presente invención los polioles pueden tener un índice de hidroxilo comprendido en el intervalo de 175 hasta 300 mg de KOH/g aproximadamente.

Las cantidades de polioles empleadas pueden variar, pero en general caerán en el intervalo del 10 al 50 por ciento en peso aproximadamente, según una forma de ejecución de la presente invención. Según otra forma de ejecución de la presente invención el contenido de polioles variará entre 15 y 40 por ciento en peso aproximadamente, respecto al peso total de la composición de espuma de poliuretano ignifugada. Según otra forma más de ejecución de la presente invención el contenido de polioles oscilará entre 20 y 30 por ciento en peso aproximadamente.

Los polioles poliéter para usar en la presente invención se pueden producir, por ejemplo, mediante una reacción de adición de un óxido de alquileno, tal como óxido de etileno u óxido de propileno, a un material de partida que es un compuesto con al menos dos grupos hidroxilo, tal como un alcohol polihídrico del tipo etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita, una amina tal como etilendiamina, o una alcanolamina tal como etanolamina o dietanol-amina, por ejemplo, usando un método publicado en "Polyurethane Handbook" [*Manual de poliuretanos*] editado por Gunter Oertel (1985), Hanser Publishers (Alemania), p. 42-53.

Los polioles poliéster para usar en la presente invención son los que pueden obtenerse por la reacción de un ácido dibásico con glicol, tal como se expone en el "Polyurethane Resin Handbook" [*Manual de resinas de poliuretano*] editado por Keiji Iwata (primera edición publicada en 1987), THE NIKKAN KOGYO SHIMBUN, LTD., p. 117.

Los polioles poliméricos para usar en la presente invención pueden ser los que pueden obtenerse haciendo reaccionar el polioliol poliéter arriba citado con un monómero insaturado tal como butadieno, acrilonitrilo o estireno, en presencia de un catalizador de polimerización radicalaria.

Catalizador

Los catalizadores de la presente invención incluyen la combinación de amina terciaria estándar y los catalizadores organometálicos de poliuretano. Para producir la espuma de poliuretano se puede usar cualquiera de los muchos catalizadores de poliuretano. Los niveles típicos están comprendidos aproximadamente entre 0,001 y 5 por ciento respecto al peso de la mezcla reactiva. Son corrientes los niveles de 0,001 a 2 partes por cien aproximadamente. Las proporciones relativas son bien conocidas de los expertos en la materia. Los catalizadores idóneos de amina terciaria usados aquí incluyen: bis-(2,2'-dimetilaminoetil)éter, trimetilamina, N-metilmorfolina, N,N-dietilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetil-etanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, óxido de piridina y análogos. En la presente invención los catalizadores amínicos son normalmente bis(2,2'-dimetilaminoetil)éter y trietilendiamina.

El catalizador organometálico no está particularmente limitado, pues se trata de uno corriente. Por ejemplo entran en consideración el diacetato estannoso, el dioctoato estannoso, el dioleato estannoso, el dilaurato estannoso, el óxido de dibutilestaño, el diacetato de dibutilestaño, el dilaurato de dibutilestaño, el dicloruro de dibutilestaño, el dilaurato de dioctilestaño, el octoato de plomo, el naftenato de plomo, el naftenato de níquel o el naftenato de cobalto.

La sal metálica de un ácido carboxílico puede ser cualquiera de las corrientes. Se puede usar, por ejemplo, una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido carboxílico. El ácido carboxílico puede ser un ácido mono o dicarboxílico alifático tal como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido 2-etilhexanoico o el ácido adípico, o un ácido mono o dicarboxílico aromático tal como el ácido benzoico o el ácido ftálico. Además, como metal para formar el carboxilato puede utilizarse un metal alcalino como litio, sodio o potasio, o un metal alcalinotérreo como calcio o magnesio.

También se pueden emplear otros conocidos catalizadores de poliuretano en combinación con la amina y el catalizador organometálico arriba descrito. Por ejemplo, en el proceso de la presente invención se pueden utilizar bases fuertes como los hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos; sales metálicas ácidas de ácidos fuertes como cloruro férrico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato y cloruro de bismuto, y similares; quelatos de varios metales, como los que se pueden preparar a partir de acetilacetona, benzoflacetona, trifluoroacetilacetona, aceto-acetato de etilo, salicilaldehído, ciclopentanon-2-carboxilato, acetilacetoniimina, bis-acetilacetonalquilendiiminas, salicilaldehídimina y similares con varios metales como Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni o iones como MoO_2^{++} , UO_2^{++} y análogos; alcoholatos y fenolatos de varios metales como $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_2$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ y similares, donde R es alquilo o arilo, y los productos de reacción de alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialquilamino)alcoholes, como los bien conocidos quelatos de titanio obtenidos por medio de este u otros procesos equivalentes.

Agente propelente

En la preparación del poliuretano de la presente invención se puede utilizar un agente propelente. Estos agentes incluyen, sin exclusión, los de tipo hidrocarbonado, como los hidrocarburos saturados lineales o ramificados, p.ej. butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, n- e isopentano y mezclas de pentano de grado técnico, n- e isohexanos y n- e isoheptanos. En combinación con uno o más agentes propelentes hidrocarbonados se pueden emplear agentes propelentes de otro tipo, los cuales pueden dividirse en agentes propelentes de acción química, que reaccionan químicamente con el isocianato u otros ingredientes de la formulación, desprendiendo un gas para la espumación, y en agentes propelentes de acción física, que son gaseosos a las temperaturas de espumación exotérmica o a menor temperatura, sin necesidad de reaccionar químicamente con los ingredientes de la espuma para proporcionar un gas propelente. La acepción agentes propelentes de acción física incluye aquellos gases térmicamente inestables que se descomponen a temperaturas altas. Ejemplos preferentes de agentes propelentes de acción química son aquellos que reaccionan con el isocianato, desprendiendo un gas como el CO₂. Como agentes propelentes adecuados de acción química cabe citar, sin limitarse a ellos, agua, ácidos mono- y policarboxílicos con un peso molecular de 46 a 300, sales de estos ácidos y alcoholes terciarios.

Se puede emplear agua como coagente propelente junto con el agente propelente hidrocarbonado. El agua reacciona con el isocianato orgánico, desprendiendo CO₂, que es el verdadero agente propelente. Sin embargo, como el agua consume grupos isocianato, debería aportarse un exceso equivalente de moles de isocianato para compensar los isocianatos consumidos.

Los ácidos orgánicos carboxílicos empleados como agentes propelentes de acción química incluyen, sin exclusión, ácidos mono- y policarboxílicos alifáticos, p.ej. ácidos dicarboxílicos. En la presente invención también pueden usarse otros ácidos mono- y policarboxílicos.

Como ácidos carboxílicos adecuados cabe mencionar los ácidos monocarboxílicos sustituidos o sin sustituir, p.ej. los ácidos fórmico, acético, propiónico, 2-cloropropiónico, 3-cloropropiónico, 2,2-dicloropropiónico, hexanoico, 2-etil-hexanoico, ciclohexanoico, dodecanoico, palmítico, esteárico, oleico, 3-mercaptopropiónico, glicólico, 3-hidroxipropiónico, láctico, ricinoleico, 2-aminopropiónico, benzoico, 4-metil-benzoico, salicílico y antranílico, y ácidos policarboxílicos sustituidos o sin sustituir, ácidos dicarboxílicos, p.ej. los ácidos oxálico, malónico, succínico, fumárico, maleico, glutárico, adípico, sebácico, dodecanodioico, tartárico, ftálico, isoftálico y cítrico.

Las sales de los ácidos carboxílicos se forman normalmente con aminas terciarias, p.ej. con trietilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, trietilendiamina o hidracina. Las sales de amina terciaria del ácido fórmico pueden usarse como agentes propelentes de acción química que reaccionarán con el isocianato orgánico. Las sales se pueden agregar tal cual o pueden formarse *in situ* por reacción entre cualquier amina terciaria (catalizador o polioliol) y ácido fórmico contenido en la mezcla del polioliol poliéster.

Las espumas de la presente invención se preparan generalmente empleando una mezcla de agua y agentes propelentes hidrocarbonados de acción física, como por ejemplo butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, pentano, n- e isopentano, n- e isohexanos y n- e isoheptano, alquenos tales como 1-penteno, 2-metilbuteno, 3-metilbuteno y 1-hexeno, y cicloalcanos como ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano. Preferiblemente se usa n-pentano o isopentano, o sus mezclas.

Las cantidades totales y relativas de los agentes propelentes dependerán de la densidad deseada para la espuma, del tipo de agente propelente hidrocarbonado y de la cantidad y el tipo de agentes propelentes adicionales empleados. Las aplicaciones de espuma rígida tienen usualmente densidades en subida libre de 20 kg/m³ (1,25 libras por pie cúbico) a 40 kg/m³ aproximadamente (2,50 libras por pie cúbico, preferiblemente de 20 kg/m³ (1,25 libras por pie cúbico) a 35 kg/m³ aproximadamente (2,18 libras por pie cúbico), y densidades globales de moldeo de 24 kg/m³ (1,50 libras por pie cúbico) a 32 kg/m³ aproximadamente (2,00 libras por pie cúbico).

Compuestos ignífugos no halogenados a base de ésteres fosfato

En la composición ignífuga no halogenada para espumas de poliuretano de la presente invención se usan aditivos retardantes de llama del tipo éster fosforoso. Los aditivos retardantes de llama de la composición ignífuga para espumas de poliuretano es aquí un compuesto de éster fosforoso exento de halógenos, fundamentalmente no reactivo con isocianatos, es decir, que no poseen ningún grupo con hidrógeno activo, como los grupos hidroxilo, mercapto, amino y ácido carboxilo.

Los aditivos retardantes de llama tipo éster fosforoso y libres de halógeno de la presente invención tienen la fórmula siguiente:



donde n es igual a 1 o 2, R₁ es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y R₂ es un grupo fenilo. En un aspecto de la presente invención los ésteres de fosfato retardantes de llama tienen la fórmula general (R₁O)_nP(O)(OR₂)_{3-n} en que R₁ es un grupo n-butilo o isobutilo y R₂ es un grupo fenilo.

En una forma de ejecución de la presente invención los ésteres de fosfato retardantes de llama incluyen: fosfato de dietil-fenilo, fosfato de etil-difenilo, fosfato de di-n-propil-fenilo, fosfato de n-propil-difenilo, fosfato de di-n-butil-fenilo, fosfato de n-butil-difenilo, fosfato de di-isobutil-fenilo, fosfato de isobutil-difenilo, fosfato de di-n-pentil-fenilo, fosfato de n-pentil-difenilo, fosfato de di-n-hexil-fenilo, fosfato de n-hexil-difenilo, y mezclas de ellos.

En una forma de ejecución de la presente invención los ésteres de alquil-fenil-fosfato retardantes de llama de la composición ignífuga de espumas de poliuretano son mezclas de fosfato de n-butil-difenilo, fosfato de di-n-butil-difenilo y fosfato de trifenilo. En otra forma de ejecución de la presente invención los ésteres de alquil-fenil-fosfato retardantes de llama de la composición ignífuga de espumas de poli-uretano son mezclas de fosfato de isobutil-fenilo, fosfato de diisobutil-fenilo y fosfato de trifenilo. En otra forma más de ejecución de la presente invención los ésteres de alquil-fenil-fosfato retardantes de llama de la composición ignífuga de espumas de poliuretano son mezclas de fosfato de di-n-butil-fenilo, fosfato de n-butil-difenilo y fosfato de tributilo. En otra forma más de ejecución de la presente invención los ésteres de alquil-fenil-fosfato retardantes de llama de la composición ignífuga de espumas de poliuretano son mezclas de fosfato de diisobutil-fenilo, fosfato de isobutil-difenilo y fosfato de triisobutilo.

Los ésteres de alquil-fenil-fosfato ignifugantes de la presente invención se pueden usar solos o mezclados entre sí. Por razones económicas y productivas los ésteres de alquil-fenil-fosfato de la presente invención se emplean a menudo en forma de mezclas, sin que ello afecte de manera importante a las prestaciones del producto.

Normalmente las composiciones ignífugas de poliuretano de la presente invención tienen un bajo contenido de agente ignífugo fosforoso. Los ésteres fosforosos útiles como retardantes de llama contendrán al menos 9 por ciento en peso de fósforo aproximadamente. En una forma de ejecución de la presente invención la cantidad total de ésteres de alquil-fenil-fosfato usados como aditivo retardante de llama en la espuma de poliuretano ignífuga estará generalmente comprendida entre 1 y 6 por ciento en peso aproximadamente, sobre el peso total de la composición de la espuma de poliuretano ignifugada. En otra forma de ejecución la cantidad total de los ésteres de alquil-fenil-fosfato usados como aditivo retardante de llama en la espuma de poliuretano ignífuga estará comprendida entre 2 y 4 por ciento en peso aproximadamente, sobre el peso total de la composición de la espuma de poliuretano ignifugada.

Como aditivo retardante de llama, los ésteres de alquil-fenil-fosfato pueden añadirse al medio de reacción en que se forma la espuma de poliuretano ignifugada, con preferencia a su componente polioliol, bien sucesivamente en cualquier orden o en forma de una mezcla.

En la presente invención, espuma rígida de poliuretano ignifugada significa una espuma termoestable que posee una estructura de celda cerrada, tal como describe Gunter Oertel en "Polyurethane Handbook" [*Manual de poliuretanos*] (1985), editado por Hanser Publishers (Alemania), p. 234-313, o Keiji Iwata en "Polyurethane Resin Handbook" [*Manual de resinas de poliuretano*] (1987), Nikkan Kogyo Shinbunsha, p. 224-283. Las propiedades físicas de la espuma rígida de poliuretano no tienen una limitación especial. No obstante la densidad suele ser de 10 kg/m³ (0,62 libras por pie cúbico) a 100 kg/m³ (6,24 libras por pie cúbico) y la resistencia a la compresión está comprendida en el intervalo de 50 a 1.000 kPa.

Tensioactivo

Se puede usar un tensioactivo como estabilizador de la espuma, si el caso lo requiere. Los que aquí se contemplan son tensioactivos convencionales de silicona orgánica, como los de tipo no iónico, por ejemplo un copolímero orgánico de siloxano-polioxilquileno o un copolímero de silicona-sebo o una mezcla de ambos. La cantidad de un tensioactivo de este tipo suele ser de 0,1 hasta 10 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol.

Agente reticulante

Si el caso lo requiere se puede incorporar un agente de reticulación o un alargador de cadena. El agente reticulante o el alargador de cadena puede ser un alcohol polihídrico de bajo peso molecular, como el etilenglicol, 1,4-butanodiol o la glicerina, un polioliol amínico de bajo peso molecular, como la dietanolamina o la trietanolamina, o una poliamina como etilendiamina, xililendiamina o metilen-bis-orto-cloroanilina.

Los aditivos ignífugos tipo éster alquil-fenil-fosfato de la presente invención o sus mezclas se pueden usar junto con otros aditivos empleados corrientemente en composiciones de espuma de poliuretano, tales como catalizadores, tensioactivos, reticulantes, colorantes, cargas, etc. Asimismo, los aditivos ignífugos tipo éster alquil-fenil-fosfato de la presente invención o sus mezclas se pueden usar en otras clases de composiciones poliméricas destinadas a producir polímeros sintéticos como los de tipo termoplástico, incluyendo poli-uretanos.

El método de la presente invención se lleva a cabo homogenizando y agitando rápidamente una mezcla líquida que contiene los materiales de partida antes citados, inyectándola luego en un recipiente o molde adecuado, donde se espuma y adquiere la forma. La mezcla y la agitación puede efectuarse por medio de un agitador común o de una máquina exclusiva de espumación de poliuretano. Como tal puede usarse una máquina de alta o baja presión o una máquina de proyección.

Ejemplos

Los productos aislantes de espuma de poliisocianurato se emplean como materiales de construcción tanto en estructuras de tipo residencial como comercial, para aislamiento térmico en sistemas de tejados y paredes. El cumplimiento y la conformidad con las ordenanzas de control de edificación se basa en normas generalmente aceptadas en la práctica de la construcción. La norma DIN 4102 (del Instituto alemán de normalización) se refiere al comportamiento frente al fuego de los materiales y componentes de construcción, y define de manera tangible la terminología de protección antiincendios, p.ej. combustible e incombustible. La norma DIN 4102 clasifica los materiales de construcción en clases de materiales y componentes no combustibles, p.ej. A, A1 y A2, y combustibles, p.ej. B1, B2 y B3. Los ejemplos 1-30 se ensayaron conforme a los requisitos de la norma DIN 4102, tal como describe Jürgen Troitzch en "Plastics Flammability Handbook" [*Manual de inflamabilidad de plásticos*], (2004), Principios, reglamentos, ensayos y homologaciones, 3ª edición (capítulo 10.9, Alemania), p. 311-318.

En la tabla 1 se indican los resultados de ensayo de los ejemplos 1-14 conforme a la norma DIN 4102. Los ejemplos 1-14 corresponden a composiciones de espuma rígida de poliuretano preparadas con un poliol (Terate 2541, un poliol poliéster de KoSa Company) que lleva Fyrol® PCF (tris(cloropropil)fosfato de Supresta, Nueva York, USA). En la tabla 2 se muestran los resultados de ensayo de los ejemplos 15-22 según la norma DIN 4102. Los ejemplos 15-22 representan composiciones de espuma rígida de poliuretano preparadas con un poliol que contiene Fyrol® PCF. En la tabla 3 se indican los resultados de ensayo de los ejemplos 23-30 según la norma DIN 4102. Los ejemplos 23-30 corresponden a composiciones de espuma rígida de poli-uretano preparadas con un poliol exento de agentes ignífugos adicionales (Stepanpol® PS-2352, poliol poliéster aromático, índice de OH 240 mg KOH/g de Stepan Company).

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 1 Polioli que contiene PCF

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Kosa Terate (OH=234)	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes
Firol® PCF	15 partes	20 partes												
Producto de di-n-butil-fenil-fosfato			15 partes	20 partes										
Producto de n-butil-difenil-fosfato					15 partes	20 partes								
Producto de diisobutil-fenil-fosfato							15 partes	20 partes						
Producto de isobutil-di-fenil-fosfato									15 partes	20 partes				
Producto de dihexil-fenil-fosfato											15 partes	20 partes		
Producto de hexil-difenil-fosfato													15 partes	20 partes
Pentano	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes

(continuación)

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Agua	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes
Polycat 8 ¹	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes
Dabco TMR-30 ²	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte
Tegostab B8455 ³	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte
Kosmos 64 ⁴	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes
MDI ⁵ (índice 250) (g)	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0
Tiempo de subida (s)	54	58	59	60	64	68	59	66	62	63	66	67	60	62
Densidad	32,9	34,0	30,7	33,3	31,7	34,2	33,0	32,5	32,4	33,6	32,8	34,3	32,9	32,9
Ensayo B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B2	B3	B2/B3
Altura media de llama (cm)	11,8	11,8	14,7	12,7	11,7	12,0	12,7	11,7	12,3	13,0	15,7	14,2	15,7	15,0

¹Polycat 8 (amina terciaria de Air Products And·Chemicals. Inc.)
²Dabco TMR-30 (catalizador, tris-2,4,6-dimetilaminometilfenol ~90%, de Air Products and Chemicals. Inc.)
³Tegostab B8512 (tensioactivo, poliéter polidimetilsiloxano, de Degussa Goldschmidt Chemical)
⁴Kosmos 64 (catalizador, acetato potásico, de Degussa)
⁵MDI (polimetilen-polifenilisocianato, de Dow Chemical Company)

ES 2 332 294 T3

TABLA 2

Poliol que contiene PCF

Ejemplos	15	16	17	18	19	20	21	22
Kosa Terate 2541 (OH=234)	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes
Firol® PCF	4 partes	6 partes						
Fosfato de trietilo			4 partes	6 partes				
Producto de di-n-butil- fenil- fosfato					4 partes	6 partes		
Producto de n-butil- difenil- fosfato							4 partes	6 partes
Pentano	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes
Agua	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes
Polycat 8	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes
Dabco TMR- 30	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte
Tegostab B8455	1,0 parte	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes
Kosmos 64	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes
MDI (índice 250) (g)	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0	237,0
Tiempo de subida (s)	-	53	47	-	-	50	51	54
Densidad	28,7	28,6	27,3	27,8	27,7	27,4	28,2	28,5
Ensayo B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2
Altura me-	13,0	13,5	13,0	14,0	14,2	14,0	14,0	14,2

ES 2 332 294 T3

dia de llama (cm)								
-------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

5

TABLA 3

Poliol exento de PCF

10

Ejemplos	23	24	25	26	27	28	29	30
Stepanpol® PS-2352	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes
Firol® PCF	10 partes	15 partes						
Fosfato de trietilo			10 partes	15 partes				
Producto de di-n-butil-fenil-fosfato					10 partes	15 partes		
Producto de n-butil-difenil-fosfato							10 partes	15 partes
Pentano	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes	13,0 partes
Agua	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes	2,5 partes
Polycat 8	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes
Dabco TMR-30	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte	1,0 parte
Tegostab B8455	1,5 parte	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes
Kosmos 64	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes
MDI (índice 250) (g)	238,0	238,0	238,0	238,0	238,0	238,0	238,0	238,0
Tiempo de subida (s)	62	65	63	64	66	62	63	64

65

ES 2 332 294 T3

Densidad	30,2	29,7	29,8	29,1	30,1	30,0	29,3	29,4
Ensayo B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2
Altura media de llama (cm)	11,5	11,7	10,5	10,5	13,3	13,3	14,0	12,5

Los ejemplos 31-33 se prepararon con la formulación indicada en la tabla 4 y se analizaron mediante un ensayo a escala de laboratorio que mide el aporte de gases de pirólisis, el perfil de temperatura y las dimensiones de las muestras de espuma, tal como describen Williams, B., Alessio, G.R. y Levchik, S.V. en Development of a Bench-scale and Micro-scale Tests to Correlate with FM 4450 Calorimeter Test [*Desarrollo de ensayos a escala de laboratorio y a escala micro para correlacionarlos con el ensayo calorimétrico FM 4450*], en Poly-rethanes 2005 Technical Conference And Trade Fair, Houston, TX, 2005, p. 409-414.

TABLA 4

Stepanpol (índice de OH 240 mg KOH/g)	100,0
Retardante de llama	13,0
Pel-Cat 9540A ⁶	2,90
Pel-Cat 9529 ⁷	0,30
Polycat-5 ⁸	0,40
Tegostab B8512	2,00
Agua	0,50
n-Pentano	22,00
MDI ⁹ (equivalente 136, funcionalidad 3,0)	190,8
Índice	275
⁶ Pel-Cat 9540A (octoato potásico de Pelron Company)	
⁷ Pel-Cat 9529 (acetato potásico de Pelron Company)	
⁸ Polycat-5 (catalizador de hinchado, pentametil-dietilentriamina de Air Products and Chemicals, Inc.)	
⁹ MDI PAPI 580N (polimetilen-polifenilisocianato de Dow Chemical Company)	

El ejemplo 31 se preparó con Fyrol[®] PCF, el ejemplo 32 se preparó con dibutil-fenil-fosfato (bajos niveles de tributil-fenil-fosfato, pudiendo haber butil-difenil-fosfato), el ejemplo 33 se preparó con butil-difenil-fosfato (bajos niveles de dibutil-fenil-fosfato, pudiendo haber fosfato de trifenilo). La densidad de la espuma en los ejemplos 31-33 fue de 28-29 kg/m³ (1,75-1,80 libras por pie cúbico). En la tabla 5 se indica el porcentaje en peso de cloruro y fósforo de los ejemplos 31, 32 y 33, respectivamente.

ES 2 332 294 T3

TABLA 5

	% P	% Cl
Ejemplo 31: Fyrol [®] PCF - producto comercial	9,5	32,5
Ejemplo 32: dibutil-fenil-fosfato	10,8	-
Ejemplo 33: butil-difenil-fosfato	10,2	-

Las muestras de los ejemplos 31-33 se colocaron durante 10 minutos sobre una placa precalentada a 1100°F, midiendo los perfiles de temperatura, el calor total desprendido, la pérdida de peso y la expansión de las espumas. Las mediciones de grado de expansión (contracción), pérdida de peso y calor total desprendido (al incinerar los gases de las muestras) se indican en la tabla 6.

En la tabla 6 figuran los resultados del ensayo sobre placa caliente, para los ejemplos 31-33.

TABLA 6

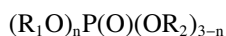
Aditivo ignífugo	Temp. máx.	% expansión	% pérdida de peso	Calor total
Ejemplo 31: Fyrol [®] PCF	145°C	-25%	31%	138
Ejemplo 32: dibutil-fenil-fosfato	156°C	-31%	30%	139
Ejemplo 33: butil-difenil-fosfato	151°C	-12%	29%	141

Tal como indican estos datos un grupo selecto de ésteres de alquil-aril-fosfato, como los que contienen al menos un grupo alquilo de 1 hasta 6 carbonos y un grupo arilo tal como fenilo, proporcionan una ignifugación comparable a la de los aditivos retardantes de llama más usados del mercado (p.ej. Fyrol[®] PCF). Aunque pueden utilizarse mezclas de productos de éster fosfato con grupos alquilo de 6 carbonos, los productos que llevan la cadena alquílica más corta resultan en general más eficientes.

ES 2 332 294 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición ignífuga para espuma de poliuretano que contiene una cantidad efectiva de al menos un aditivo retardantes de llama del tipo éster fosfato, correspondiente a la fórmula general:



10 donde n es igual a 1 o 2, R₁ es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y R₂ es un grupo fenilo, teniendo dicha espuma un índice de isocianato de al menos 100.

15 2. La composición ignífuga para espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en que el éster fosfato se elige del grupo constituido por fosfato de dietil-fenilo, fosfato de etil-difenilo, fosfato de di-n-propil-fenilo, fosfato de n-propil-difenilo, fosfato de di-n-butyl-fenilo, fosfato de n-butyl-difenilo, fosfato de di-isobutyl-fenilo, fosfato de isobutyl-difenilo, fosfato de di-n-pentil-fenilo, fosfato de n-pentil-difenilo, fosfato de di-n-hexil-fenilo, fosfato de n-hexil-difenilo.

20 3. La composición ignífuga para espuma de poliuretano de la reivindicación 2, en que el éster fosfato se elige del grupo formado por (a) una mezcla de fosfato de n-butyl-difenilo, fosfato de di-n-butyl-difenilo, fosfato de trifenilo; (b) una mezcla de fosfato de isobutyl-fenilo, fosfato de diisobutyl-fenilo, fosfato de trifenilo; (c) una mezcla de fosfato de di-n-butyl-fenilo, fosfato de n-butyl-difenilo, fosfato de tributilo; y (d) una mezcla de fosfato de diisobutyl-fenilo, fosfato de isobutyl-difenilo, fosfato de triisobutilo.

25 4. La composición ignífuga para espuma de poliuretano de la reivindicación 1, cuyo contenido de éster fosfato presente en la composición formadora de dicha espuma es aproximadamente del 1 al 6 por ciento en peso, preferiblemente del 2 al 4 por ciento en peso, respecto al peso total de los componentes de la espuma de poliuretano.

30 5. La composición ignífuga para espuma de poliuretano de la reivindicación 1, cuya densidad es inferior, aproximadamente, a 40 kg/m³ (2,50 libras por pie cúbico).

6. La composición ignífuga para espuma de poliuretano de la reivindicación 5, cuya densidad es superior, aproximadamente, a 20 kg/m³ (2,50 libras por pie cúbico).

35 7. La composición ignífuga para espuma de poliuretano de la reivindicación 1, cuyo índice es de al menos 200 aproximadamente.

40 8. La composición ignífuga para espuma de poliuretano de la reivindicación 1, que además lleva, al menos, un componente adicional elegido del grupo constituido por poliisocianato, polioliol, catalizador, agente propelente, tensioactivo y agente de reticulación.

45 9. Un proceso para elaborar una composición ignífuga para espuma de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que consiste en hacer reaccionar un polioliol con un isocianato orgánico en presencia de una cantidad efectiva del aditivo retardante de llama tipo éster fosfato definido en la reivindicación 1, siendo el índice de los componentes isocianato orgánico y polioliol igual a 100, aproximadamente.

50

55

60

65