

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 178**

51 Int. Cl.:

C08K 5/53 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2008 E 08799088 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2190915**

54 Título: **Polímeros estirénicos expandidos que contienen aditivos FR de fosfonato aromático**

30 Prioridad:

13.09.2007 US 993595 P

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

29.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WILSON, DAVID, R.;
ROMER, DUANE, RONALD;
KRUPER, WILLIAM, JOHN;
SHANKAR, RAVI, B.;
STOBBY, WILLIAM, GERALD y
WORKU, ANTENEH, Z.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 178 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

Polímeros estirénicos expandidos que contienen aditivos FR de fosfonato aromático

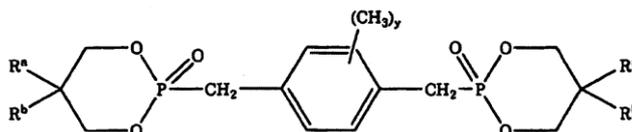
La presente memoria se refiere a aditivos retardantes de llama y de humo para polímeros estirénicos expandidos.

Los aditivos supresores de llama se añaden comúnmente a productos poliméricos usados en aplicaciones de construcción. Se han usado muchos tipos de materiales como aditivos FR (del inglés flame retardant) en diversos tipos de sistemas de polímeros. La selección de un determinado aditivo FR para un sistema de polímero específico a menudo depende del polímero que se use, así como de la forma física que asume el polímero. Aditivos FR que funcionan bien con algunos polímeros a menudo no se comportan adecuadamente cuando se usan en otros sistemas de polímeros.

Del mismo modo, los aditivos FR que funcionan bien en sistemas de polímeros no expandidos a menudo no proporcionan las necesarias propiedades de retardancia de llama cuando se prueban en sistemas de polímeros expandidos. En parte, esto se debe a que los polímeros sólidos y los polímeros expandidos se queman de maneras diferentes. Los mecanismos por los que trabajan los retardantes de llama en particular pueden variar, y en algunos casos, estos mecanismos son eficaces en los polímeros sólidos, pero no en los polímeros expandidos. Por ejemplo, algunos aditivos FR trabajan en sistemas de polímeros sólidos mediante la promoción de la formación de carbón en la superficie que está expuesta a la llama. El carbón crea una barrera que impide que el polímero subyacente sirva de suministro adicional de combustible para la llama, y la llama, privada de combustible, entonces se extingue. Debido a la alta área superficial y a la baja densidad de los polímeros expandidos, éstos no forman carbón fácilmente y por lo tanto esta estrategia generalmente no es efectiva. Además, los polímeros expandidos tienen áreas superficiales muy altas en las cuales el frente de llama puede encontrar combustible. Esto a menudo crea mayores demandas de un aditivo FR.

Se han usado diversos compuestos de fósforo como aditivos FR. Estos incluyen fosfatos orgánicos, fosfonatos y fosforamidas, algunos de los cuales se describen en los documentos de patente de los EE.UU. de números 4.070.336, 4.086.205, 4.255.324, 4.268.459 y 4.278.588, y el documento de patente de número NL 8004920.

Entre los compuestos de fósforo que se han evaluado están ciertos compuestos de bis(fosfonato cíclico) que se corresponden con la estructura:

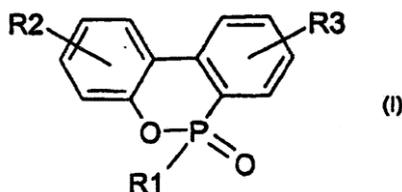


en donde cada R^a es hidrógeno o metilo, R^b es hidrógeno, metilo o etilo, y y es un número entero de 0 a 2, y los grupos fosfonato están unidos a grupos metileno que están en posición para uno con respecto al otro. El documento de patente de los EE.UU. de número 4.268.459 informa de que se evaluaron estos compuestos como aditivos FR en polipropileno celular y poli(tereftalato de etileno). Según esta patente, el polipropileno que contiene 15 % en peso de un compuesto de este tipo es auto-extinguible cuando se evalúa según la norma ASTM D-635. El documento de patente además informa que añadir un 10 % en peso de estos compuestos al poli(tereftalato de etileno) aumenta su índice de oxígeno límite (LOI, del inglés Limiting Oxygen Index) de 19,4 a 23,7-24,0.

Sin embargo, no se han reportado resultados similares cuando se han evaluado esos compuestos de bis(fosfonato cíclico) en otros polímeros. Por ejemplo, el documento de patente NL 8004920 informa de la evaluación de los mismos compuestos en una mezcla 50/50 no celular de óxido de polifenileno y un poliestireno modificado por impacto. Según el documento de patente NL 8004920, la incorporación de 4-6 % del compuesto bis(fosfonato cíclico) en esta mezcla proporciona un material que se clasifica como "libre de combustión" cuando se prueba según el Método de Ensayo Vertical UL-94 3.10-3.15. Por lo tanto, la eficacia de los compuestos de bis(fosfonato cíclico) parece depender del sistema de polímero en particular objeto de investigación, incluso cuando en cada caso no es expandido el polímero.

Las propiedades retardantes de llama de otros compuestos de fósforo también parecen depender del sistema de polímero orgánico en el que se usan. Por ejemplo, en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.278.588, se informa que ciertos compuestos de óxido de fosfina imparten una clasificación V-O ó V-1 (según el ensayo UL-94) a niveles de 4-6 % en peso en mezclas de óxido de polifenileno no celular/poliestireno modificado por impacto. Sin embargo, este documento de patente informa que niveles tan altos como 20 % en peso son ineficaces por sí mismos cuando se mezclan con el poliestireno modificado por impacto (es decir, sin el óxido de polifenileno).

El documento de patente WO/2006/027241 se refiere a espumas de polímero con retardo de llama, libres de halógenos, en particular, a espumas de partículas de poliestirol fabricadas a partir de poliestireno expandido (EPS, del inglés expanded polystyrene) o láminas de espuma de poliestireno extruido (XPS, del inglés extruded polystyrene), que contienen un compuesto de fósforo como agente retardante de llama de fórmula general (I)



5 donde R₁, R₂, y R₃ son independientemente = H, alquilo C₁-C₁₅ sustituido o no sustituido, alqueno C₁-C₁₅ sustituido o no sustituido, ciclo alquilo C₃-C₈ sustituido o no sustituido, arilo C₆-C₁₈ sustituido o no sustituido o arilalquilo C₇-C₃₀ sustituido o no sustituido, o el producto de la hidrólisis o una sal de metal de un compuesto de fósforo de fórmula general (I), y un método para la producción del mismo.

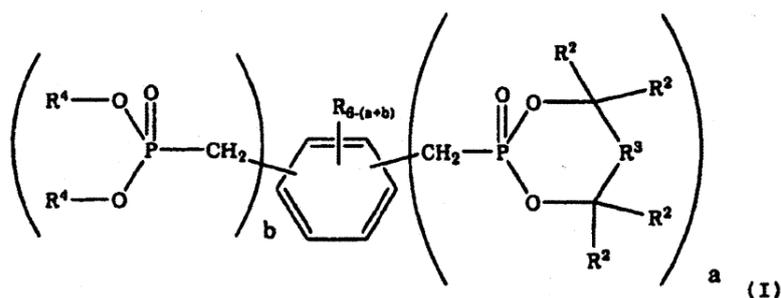
Los compuestos bromados tales como el hexabromociclododecano se usan comúnmente como aditivos retardantes de llama (FR) en polímeros estirénicos expandidos tales como la espuma de poliestireno extruida. El hexabromociclododecano aumenta el índice de oxígeno límite del polímero estirénico expandido, permitiendo que el polímero expandido pase los ensayos estándar de fuego.

10 Debido a que el hexabromociclododecano está bajo presión regulatoria y pública que pueden dar lugar a restricciones en su uso, existe un incentivo para encontrar un reemplazo para él.

Se desea proporcionar un aditivo FR alternativo para polímeros estirénicos expandidos. El aditivo FR debe ser capaz de elevar el LOI del polímero estirénico expandido cuando se incorpore en el polímero a niveles razonablemente bajos. Del mismo modo, el aditivo FR debe ser capaz de conferir buenas propiedades de extinción de fuego al sistema polímero, de nuevo cuando esté presente en niveles razonablemente pequeños.

15 Debido a que en muchos casos lo más conveniente es añadir el aditivo FR a una masa fundida de polímero estirénico, o de lo contrario (o además) que esté presente en posteriores operaciones de procesado en fundido, el aditivo FR debe ser térmicamente estable a la temperatura a la que se procesa el polímero fundido, que a menudo es 220 °C o superior. El aditivo FR debe ser lo suficientemente compatible en el polímero estirénico para permanecer distribuido de manera uniforme en la fase del polímero. El aditivo FR no debe afectar en exceso a las propiedades físicas y reológicas del polímero expandido, a los niveles en los que se usa el aditivo FR. Además, el aditivo FR no debe afectar negativamente al proceso de formación de espuma, tales como causar excesiva nucleación celular o plastificación del polímero. También es preferible que el aditivo FR tenga una baja toxicidad.

25 La presente invención es en un aspecto una composición de polímero expandido con una densidad de desde 16 a 480 kg/m³ (1 a 30 libras/pie³), que comprende al menos un polímero estirénico y de 1 a 20 % en peso, en base al peso de la composición del polímero expandido, de uno o más compuestos de polifosfonato aromático correspondientes a la siguiente estructura I:



en donde a y b son cada uno de 0 a 6, siendo a+b de 2 a 6;

30 cada R es independientemente hidrógeno, alquilo no sustituido con hasta 6 átomos de carbono, o alquilo con hasta 6 átomos de carbono y sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano, -NO₂, -NR₁₂, -C≡N, -OR₁, -C(O)OR₁, o -C(O)NR₁₂ (en donde R₁ es hidrocarbilo o hidrógeno);

35 cada R² es independientemente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano;

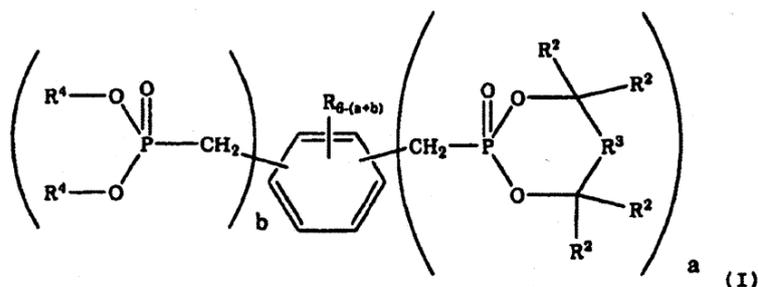
cada R³ es un enlace covalente o un grupo de reticulación divalente, y

5 cada R⁴ es independientemente un alquilo, arilo, alquilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano o grupo arilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano.

10 La invención es en otro aspecto un método para hacer un polímero estirénico expandido, que comprende formar una mezcla fundida, presurizada de un polímero estirénico procesable en fundido que contiene al menos un agente de soplado y de 2 a 6 % en peso del compuesto de polifosfonato aromático de estructura I, y extrudir la mezcla fundida a través de una boquilla a una región de presión reducida de tal manera que la mezcla fundida se expande y el polímero estirénico se enfría para formar un polímero expandido sólido.

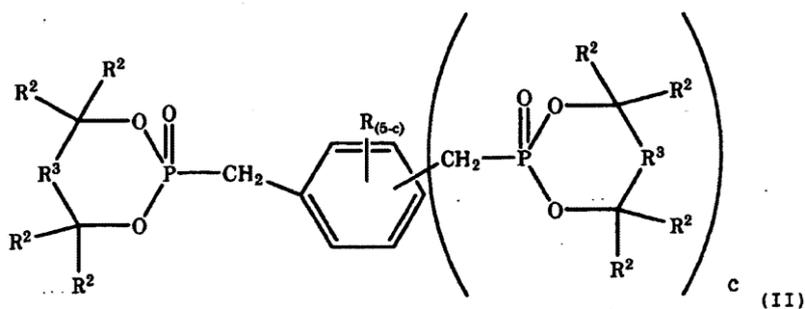
15 Los aditivos de polifosfonato aromático descritos en la presente memoria se han encontrado que son aditivos FR inesperadamente eficaces para polímeros estirénico expandidos, tal como se indica por ciertos ensayos estandarizados. También se ha encontrado que los aditivos de polifosfonato aromático tienen poco efecto perjudicial sobre el procesado de la espuma. Los aditivos FR son particularmente útiles en preparar espumas de polímeros estirénicos extruidos, en los que las temperaturas de extrusión alcanzan 220 °C o más. Los aditivos FR tienden a tener buena estabilidad térmica a temperaturas de más de 220 °C o incluso de más de 250 °C.

Los aditivos FR que son objeto de la presente memoria son polifosfonatos aromáticos que tienen la estructura I:

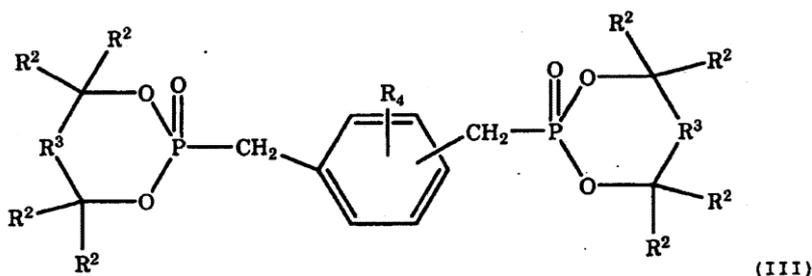


en donde a, b, R, R², R³ y R⁴ son como se han definido anteriormente.

20 En realizaciones en las que b es cero, el polifosfonato aromático está representado por la estructura II



en donde c es 1 a 5 y R, R² y R³ son como se han definido anteriormente, c es preferiblemente de 1 a 3, y es lo más preferiblemente 1. Cuando c es 1, el polifosfonato aromático está representado por la estructura III como sigue:

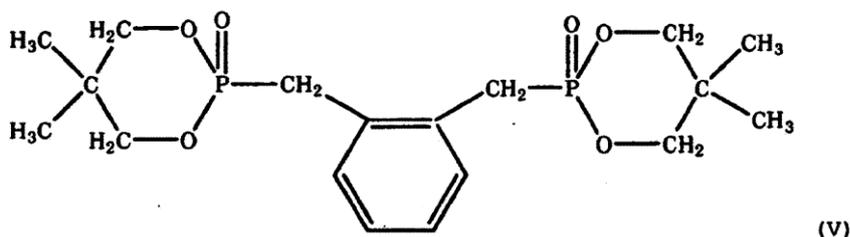
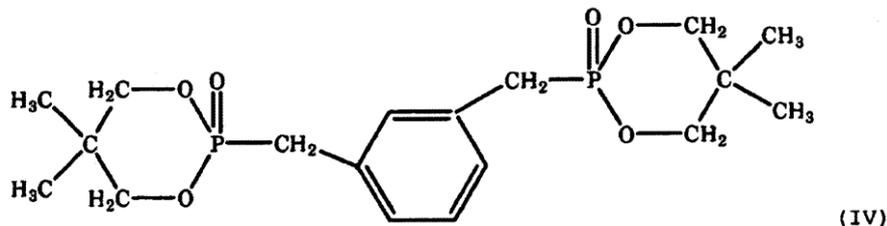


25 en donde R, R² y R³ son como se han definido anteriormente. En la estructura III, los grupos fosfonato de metileno pueden ser para, meta u orto entre sí.

En cada una de las estructuras I-III, cada R es preferiblemente hidrógeno o alquilo no sustituido con hasta 4 átomos de carbono. Cada R es lo más preferiblemente hidrógeno. Cada R² es preferiblemente hidrógeno, y cada R³ es preferiblemente un di-radical alquileo sin hidrógenos en el(los) átomo(s) de carbono unido(s) directamente a los grupos (R²)₂C adyacentes. R³ es más preferiblemente metileno dialquilo-sustituido y lo más preferiblemente dimetilmetileno (propilideno).

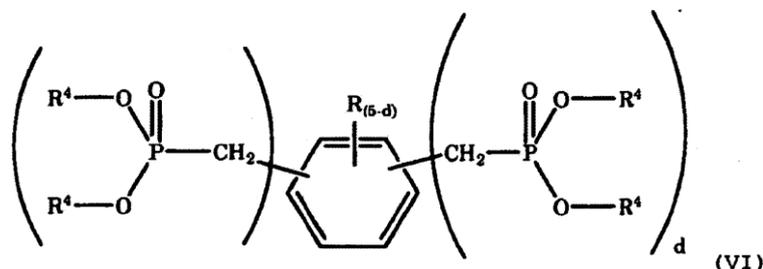
5

Los agentes FR más preferidos incluyen aquellos con estructuras IV y V:

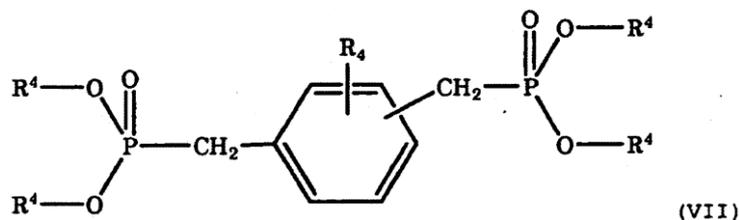


En realizaciones en las que a en la estructura I es cero, el polifosfonato aromático está representado por la estructura VI:

10



en donde d es de 1 a 5 y R y R⁴ son como se han definido anteriormente, d es preferiblemente de 1 a 3, y es lo más preferiblemente 1. Cuando d es uno, el polifosfonato aromático está representado por la estructura VII como sigue:



15 en donde R y R⁴ son como se han definido anteriormente. En la estructura VII, los grupos fosfonato de metileno pueden ser para, meta u orto entre sí.

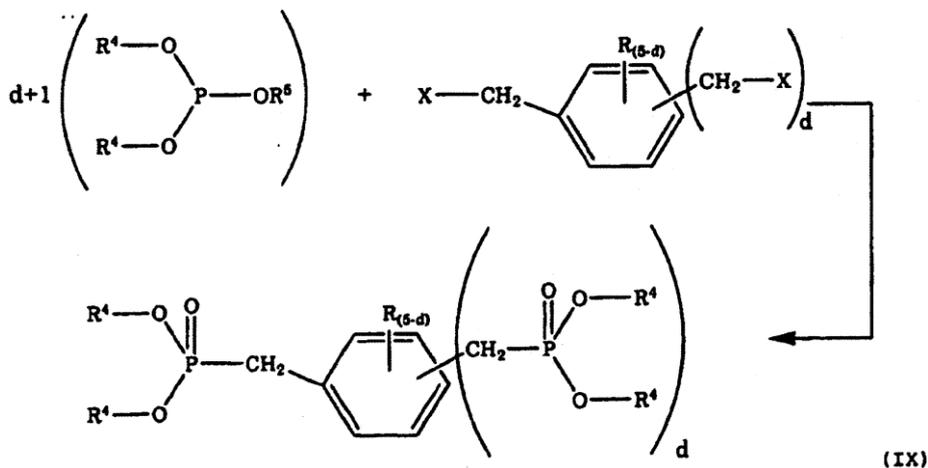
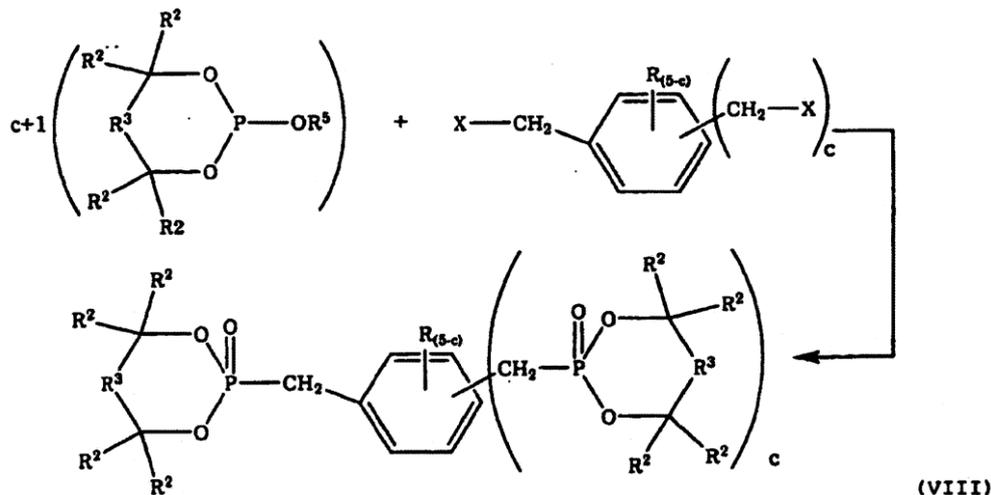
En las estructuras VI y VII, R es preferiblemente hidrógeno o alquilo no sustituido con hasta 4 átomos de carbono, y es lo más preferiblemente hidrógeno. En las estructuras I, VI y VII, R⁴ es preferiblemente alquilo C₁-C₄, fenilo o bencilo.

20 El término "sustituido inertemente", cuando se usa en la presente memoria en relación con los aditivos FR, significa que el grupo sustituyente es uno que no interfiere indeseablemente con las propiedades retardantes de llama del compuesto o reduce indeseablemente su temperatura del 5 % de pérdida de peso. El sustituyente inerte puede ser, por ejemplo, un grupo que contiene oxígeno tal como un éter, éster, carbonilo, hidroxilo, ácido carboxílico, grupo oxirano. El sustituyente inerte puede ser, por ejemplo, un grupo que contiene nitrógeno tal como un grupo amina primaria, secundaria o terciaria, un grupo imina, un grupo amida, o un grupo nitro. El sustituyente inerte puede

25

contener otros heteroátomos tales como azufre, fósforo, silicio (tal como grupos silano o siloxano). El sustituyente inerte no es un halógeno.

- 5 Los aditivos FR se pueden preparar de varias maneras, incluyendo las descritas en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.268.459. Una manera conveniente es hacer reaccionar un éster de alquilo del correspondiente fosfito cíclico con un compuesto de benceno halometil-sustituido. Esta reacción a veces se denomina como una reacción "Arbuzov", y se describe, por ejemplo, en CA. 47, 9900 et seq. Tales reacciones se muestran esquemáticamente en las estructuras VIII y IX:



- 10 en donde c, d, R, R², R³ y R⁴ son como se han descrito anteriormente, R⁵ es un grupo alquilo que es preferiblemente metilo, etilo o isopropilo, y cada X es un halógeno, preferiblemente cloro o bromo. En las reacciones ilustradas en las estructuras VIII y IX, el compuesto de benceno halometil-sustituido es preferiblemente un 1,4-bis(halometil) benceno, un 1,3-bis(halometil) benceno, un 1,2-bis(halometil) benceno, o un 1,4 bis(halometil)- 2,5-dimetilbenceno.

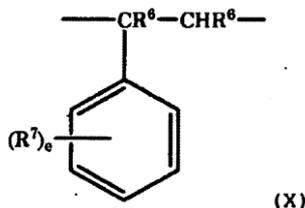
- 15 Los materiales de partida de fosfito cíclico que se usan en la reacción mostrada en la estructura VIII se pueden preparar haciendo reaccionar PCl₃ con un diol (tal como 1,3-propilen glicol o, preferiblemente, neopentil glicol) y un alcohol que se corresponden con un R⁵OH. Esta manera de preparar el material de partida se describe por McConnell et al., J. Org. Chem. Vol. 24, páginas 630-635 (1959), así como en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.268.459.

- 20 Una ruta alternativa para hacer los aditivos FR de la invención es primero hacer reaccionar un fosfito de trialquilo con un compuesto de benceno halometil-sustituido para formar un éster intermedio, y después hacer reaccionar el éster intermedio con, por un lado, un diol (tal como 1,3-propilen glicol o, preferiblemente, neopentil glicol) para formar los grupos fosfonato cíclico, y/o, un mono-alcohol de la forma R⁵OH para formar grupos fosfonatos no cíclicos. Una vez más, el compuesto de benceno halometil-sustituido es preferiblemente 1,4-bis(halometil) benceno, 1,3-bis(halometil) benceno, 1,2-bis(halometil) benceno ó 1,4-bis(halometil)- 2,5-dimetilbenceno. Tal esquema de reacción se describe con respecto a la formación de grupos fosfonato cíclico, en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.268.459.
- 25

Una tercera ruta implica formar un éster de ácido fosfónico, hacer reaccionar el éster con un hidruro de metal alcalino para formar la correspondiente sal del metal alcalino (preferiblemente sal de sodio o de potasio), y después hacer reaccionar la sal resultante del metal alcalino con el compuesto de benceno halometil-sustituido. Como antes, el compuesto de benceno bis(halometil)-sustituido es preferiblemente 1,4-bis(halometil) benceno, 1,3-bis(halometil) benceno, 1,2-bis(halometil) benceno ó 1,4-bis(halometil)- 2,5-dimetilbenceno. Este esquema de reacción se describe con respecto a la formación de grupos fosfonato cíclico, en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.268.459.

Los polifosfonatos aromáticos son útiles como aditivos retardantes de llama para un polímero estirénico expandido. Un polímero estirénico es, para los propósitos de esta invención, un homopolímero o copolímero de estireno o de un monómero de estireno sustituido. Si está sustituido, el monómero de estireno puede estar sustituido en el grupo insaturado etilénicamente (tal como, por ejemplo alfa-metilestireno), y/o ser anillo-sustituido. Los monómeros de estireno de anillo-sustituido incluyen aquellos con halógeno, alcoxilo, nitro o grupos alquilo sustituidos o no sustituidos unidos directamente a un átomo de carbono del anillo aromático. Ejemplos de tales monómeros de estireno de anillo sustituido incluyen 2- ó 4-bromoestireno, 2- ó 4-cloroestireno, 2- ó 4-metoxiestireno, 2- ó 4-nitroestireno, 2- ó 4-metilestireno y 2,4-dimetilestireno. Polímeros de estireno preferidos son polímeros de estireno, alfa-metil-estireno, 4-metil estireno, y mezclas de los mismos.

Además de los homopolímeros de cualquiera de los anteriores monómeros y copolímeros de dos o más de los mismos, los polímeros de estireno de interés incluyen copolímeros de estireno u otro monómero de estireno y uno o más comonómeros, que pueden ser monómeros estirénicos o no estirénicos. También se incluyen las mezclas de un polímero estirénico y de otro polímero. Ejemplos de tales copolímeros incluyen polímeros estireno-acrilonitrilo, resinas estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS, del inglés styrene-acrylonitrile-butadiene), polímeros de poliestireno modificados con caucho tales como poliestireno de alto impacto (HIPS, del inglés high impact polystyrene) y copolímeros aleatorios, de bloques o de injerto de butadieno y de al menos un monómero estirénico. Los copolímeros y las mezclas deben contener al menos 25 por ciento en peso de unidades polimerizadas de monómero estirénico, tales como unidades de repetición con la estructura X



en donde cada R^6 es independientemente hidrógeno, halógeno o alquilo inferior, cada R^7 es independientemente halógeno, alcoxilo, nitro, o grupo alquilo sustituido o no sustituido, y e es de 0 a 5. Los copolímeros y las mezclas contienen preferiblemente de 25 a 100 % en peso de unidades polimerizadas de monómero estirénico, preferiblemente de 35 a 99 % en peso de la misma. Ciertos copolímeros y mezclas pueden contener de 35 a 95 % en peso de unidades polimerizadas de monómero estirénico, o de 35 a 60 % en peso de unidades polimerizadas de monómero estirénico.

El polímero estirénico expandido tiene adecuadamente una densidad de espuma de desde 16 a 480 kg/m³ (1 a 30 libras/pie³), especialmente de 19,2 a 160 kg/m³ (1,2 a 10 libras/pie³) y lo más preferiblemente de 19,2 a 64 kg/m³ (1,2 a 4 libras/pie³). El polímero expandido se puede hacer a través de cualquier proceso adecuado, incluyendo procesos de formación de espuma por extrusión, procesos de formación de espuma por reacción y procesos de perlas expandidas. Los aditivos FR de la invención a menudo son adecuados para la fabricación de espumas extruidas, porque los compuestos en muchos casos tienen suficiente estabilidad térmica, tal como se indica por el ensayo de temperatura del 5 % de pérdida de peso descrito a continuación, para ser introducidos en el proceso de extrusión de espuma mediante el que se hace la espuma. La espuma de poliestireno extruido y la espuma de perlas de poliestireno expandido son polímeros expandidos especialmente preferentes.

Se usa suficiente cantidad del aditivo FR para mejorar el comportamiento del polímero expandido en uno o más ensayos estándar de fuego. Uno de estos ensayos es un ensayo del índice de oxígeno límite (LOI), que evalúa el contenido mínimo de oxígeno en la atmósfera que es necesario para mantener la combustión del polímero. El LOI se determina convenientemente según la norma ASTM D 2863. El polímero expandido que contiene el aditivo FR de la invención tiene preferiblemente un LOI de al menos 2 puntos porcentuales, más preferiblemente al menos 3 puntos porcentuales, más alto que el índice del polímero expandido en ausencia de un aditivo FR. El LOI de la mezcla aditivo FR-polímero estirénico expandido es preferiblemente al menos 20 %, más preferiblemente al menos 23 % y aún más preferiblemente al menos 25 %. Otro ensayo de fuego es una medición del tiempo de extinción, conocido como FP-7, que se determina según el método descrito por A. R. Ingram en *J. Appl. Poly. Sci.* 1964, 8, 2485-2495. Este ensayo mide el tiempo requerido para que se extingan las llamas cuando se expone una muestra de polímero a una llama de ignición en condiciones especificadas, y a continuación se retira la fuente de ignición. En general, los valores FP-7 deben ser tan bajos como sea posible. Para un polímero de poliestireno que contiene el aditivo FR que se describe en la presente memoria, se desea un valor FP-7 de menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 5

segundos, incluso más preferiblemente menos de 2 segundos. En general, estos resultados se pueden obtener cuando el aditivo FR de fósforo constituye de 2 a 6 por ciento en peso del polímero combustible combinado.

En muchos casos es conveniente mezclar el aditivo FR en el polímero estirénico, ya sea antes o durante otra operación de procesamiento de la masa fundida (tal como extrusión, formación de espuma, moldeado, etc.). Debido a esto, el aditivo FR es preferiblemente térmicamente estable a la temperatura a la que se procesa el polímero estirénico en estado fundido. Esta temperatura es típicamente 200 °C o superior y preferiblemente 220 °C o superior.

Un indicador útil de la estabilidad térmica es una temperatura del 5 % de pérdida de peso, que se mide por análisis termo-gravimétrico (TGA, del inglés thermogravimetric analysis) de la siguiente manera: ~10 miligramos del aditivo FR se analizan usando un TA Instruments modelo Hi-Res TGA 2950 o un dispositivo equivalente, con un flujo de 60 mililitros por minuto (mL/min) de nitrógeno gaseoso y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de desde la temperatura ambiente (nominalmente 25 °C) a 600 °C. La pérdida de masa de la muestra se controla durante la etapa de calentamiento, y la temperatura a la que la muestra ha perdido el 5 % de su peso inicial se designa como la temperatura del 5 % de pérdida de peso (5 % WLT, del inglés 5 % weight loss temperature). Este método proporciona una temperatura a la que una muestra experimenta una pérdida de peso acumulada del 5 % en peso, en base al peso inicial de la muestra. El aditivo FR exhibe preferiblemente una 5 % WLT de al menos a la temperatura a la que el polímero combustible ha de ser procesado en estado fundido (para mezclarse con el aditivo FR o para procesar la mezcla en un artículo tal como una espuma, pieza extruida, pieza moldeada, o similar). El aditivo FR debe tener una 5 % WLT de al menos 200 °C, preferiblemente al menos 220 °C, lo más preferiblemente al menos 240 °C, y aún más preferiblemente al menos 250 °C.

También es posible mezclar el aditivo FR con el polímero estirénico usando otros métodos, tales como mezclarlo en una disolución del polímero, mediante la adición del mismo a un proceso de polimerización en suspensión o de polimerización en emulsión, o de otras maneras.

Los polímeros estirénicos expandidos según la invención pueden incluir otros aditivos tales como otros aditivos retardantes de llama, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz ultravioleta, agentes de nucleación, antioxidantes, agentes espumantes, eliminadores de ácidos y agentes colorantes.

Un proceso altamente preferido para hacer la composición de polímero estirénico expandido es mediante un proceso de extrusión de espuma. En este proceso, se forma una mezcla fundida presurizada de un polímero estirénico procesable en estado fundido, al menos un agente de soplado y de 1 a 20 % en peso del compuesto de polifosfonato aromático, y se extrude la mezcla fundida a través de una boquilla hacia una región de presión reducida de tal manera que la mezcla fundida se expande y el polímero estirénico simultáneamente se enfría y se endurece para formar un polímero expandido. El compuesto de polifosfonato aromático puede tener cualquiera de las estructuras I-VII anteriores. Se puede añadir al polímero estirénico de varias maneras, tales como añadiéndolo al polímero fundido en el extrusor, añadiéndolo al polímero en un paso anterior, o mezclándolo en una mezcla maestra con una pequeña cantidad de polímero estirénico (u otro polímero, en el caso de mezclas). Dicha mezcla maestra se puede mezclar en seco con el polímero de estireno y alimentar la mezcla al equipo de extrusión. Alternativamente, la mezcla maestra se puede introducir por separado en el equipo de extrusión, y mezclarse con el polímero estirénico fundido como parte del proceso de extrusión. Durante el proceso de extrusión, la temperatura de la mezcla fundida que contiene el polímero estirénico y el compuesto de polifosfonato aromático típicamente alcanzará al menos 220 °C y puede alcanzar una temperatura de 250 °C o superior.

La mezcla fundida se puede extrudir en espuma de lamina (es decir, con un espesor de 6,35 mm (1/4 pulgada) o menos), se puede extrudir en espuma de tablón o tablero (es decir, con un espesor de más de 6,35 mm (1/4 pulgada), preferiblemente al menos una pulgada (2,5 cm), y típicamente hasta tanto como 30 cm (12 pulgadas)). La mezcla fundida se puede extrudir a través de múltiples orificios para formar hebras, que luego se agrupan y se unen para formar espumas del tipo tableros de hebras. La mezcla fundida también se puede extrudir en otras formas diversas, tales como varillas y similares.

El agente de soplado usado para hacer el polímero estirénico expandido puede incluir hidrocarburos tales como dióxido de carbono, agua y agentes de soplado físico normalmente líquidos con una temperatura de ebullición (a una atmósfera de presión) de no más de 100 °C, preferiblemente no más de 70 °C y más preferiblemente de 30 °C a 60 °C. Ejemplos de tales agentes de soplado físico normalmente líquidos incluyen hidrocarburos de bajo punto de ebullición, hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, fluorocarbonos, éteres de dialquilo, ésteres de diaquilo flúor-sustituido, o una mezcla de dos o más de los mismos. Los agentes de soplado de estos tipos incluyen, por ejemplo, propano, n-butano, isobutano, isobuteno, ciclobutano, isopentano, n-pentano, neo-pentano, ciclopentano, éter de dimetilo, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), clorodifluorometano (HCFC-22), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), metanol, etanol, propanol, isopropanol. Los agentes de soplado físico normalmente líquidos se usan típicamente en cantidades de 0,2 a 1,5 moles de agente de soplado por kilogramo de polímero.

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

Ejemplo de Preparación 1

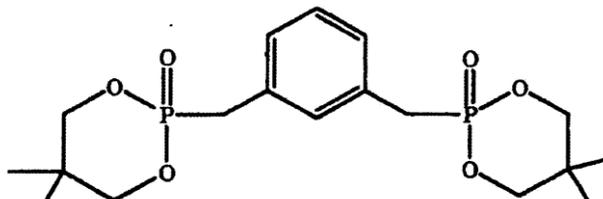
5 Se combinan (Neopentil)isopropilfosfito (20,110 g, 104,6 mmol), α,α' -dibromo-*m*-xileno (13,152 g, 49,83 mmol) y 40 mL de xileno en un matraz Schlenk equipado con una cabeza de destilación que tiene una columna Vigreux con camisa y un termómetro. El sistema se purga, se coloca bajo atmósfera de nitrógeno, y el matraz de reacción se coloca en un baño de cera caliente a 150°C. En unos pocos minutos, se comienza a recoger un destilado a un ritmo muy rápido y se empieza a formar un sólido. Se retira el matraz del baño y el destilado se devuelve al matraz de reacción. El matraz se coloca de nuevo en el baño de cera caliente, de modo que sólo se calientan unos pocos milímetros del matraz. El 2-bromopropano destila lentamente. Se deja enfriar el baño a temperatura ambiente. Se filtra la masa sólida que se ha formado, se lava con 20 mL de xileno, se lava con 20 mL de hexano y se seca para dar el producto 2,2'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido como una mezcla de polvo y trozos cristalinos. El rendimiento es de 11,781 g, 58,75 %. Los espectros NMR de Protón, ^{13}C y ^{31}P sobre el producto muestran las siguientes características:

15 ^1H NMR (299,99 MHz, CDCl_3 , vs TMS) δ : 7,2-7,3 (m, 4H), 4,16 (d de d, 4H, $J = 11,0$ Hz, $J = 7,8$ Hz), 3,72 (d de d, 4H, $J = 14,2$ Hz, $J = 11,2$ Hz), 3,26 (d, 4H, $J = 22,0$ Hz), 0,96 (s, 6H), 0,86 (s, 6H).

^{13}C NMR (75,44 MHz, CDCl_3 , vs TMS) δ : 131,37 (t, $J = 6,4$ Hz), 131,25 (t, $J = 6,4$ Hz), 128,91 (t, $J = 3,4$ Hz), 128,69 (t, $J = 5,0$ Hz), 75,31 (t invertida, $J = 3,4$ Hz), 33,36, 32,49 (t invertida, $J = 3,0$ Hz), 31,57, 21,41, 21,31.

^{31}P NMR (121,44 MHz, CDCl_3 , vs H_3PO_4) δ : 22,18.

20 Los espectros de NMR son consistentes con un producto con la estructura:



Ejemplo de Preparación 2

25 Se combinan (Neopentil)isopropilfosfito (23,50 g, 122,3 mmol), α,α' -dicloro-*m*-xileno (13,7 g, 78,28 mmol) y 20 mL de mesitileno en un matraz Schlenk equipado con una cabeza de destilación que tiene una columna Vigreux con camisa y un termómetro. El sistema se purga, se coloca bajo atmósfera de nitrógeno, y el matraz de reacción se coloca en un baño de cera caliente a 120 °C. La temperatura se aumenta gradualmente a 170°C y se comienza a recoger cloruro de isopropilo. La mezcla de reacción se calienta a 170°C durante la noche. Entonces se incrementa gradualmente la temperatura a 200°C. No se recogen formas sólidas ni más destilado. La mezcla de reacción se enfría a aproximadamente 120°C y se añade un adicional de 10,5 g de (neopentil)isopropilfosfito (34,0 g, 177 mmoles totales). La solución se calienta rápidamente a 180 °C, luego se calienta gradualmente a 200 °C y se mantiene a esa temperatura durante la noche. Después de calentar durante la noche, todavía no se han formado los sólidos, por lo que la mezcla de reacción se calienta a 210°C durante varias horas más. Se deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y la totalidad de la mezcla de reacción se llena con un material cristalino incoloro. Se filtran los sólidos, se lavan una vez con 40 mL de xileno y varias veces con hexano, y se secan para dar el producto cristalino granular incoloro, 2,2'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido. El rendimiento es 18,575 g.

Ejemplo de Preparación 3

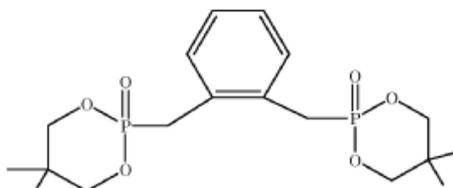
40 Se combinan (Neopentil)isopropilfosfito (19,97 g, 103,9 mmol), α,α' -dibromo-*o*-xileno (13,07 g, 49,50 mmol) y 20 mL de xileno en un matraz Schlenk equipado con una cabeza de destilación que tiene una columna Vigreux con camisa y un termómetro. El sistema se purga, se coloca bajo atmósfera de nitrógeno, y el matraz de reacción se coloca en un baño de cera caliente a 150°C. En unos pocos minutos, comienza a destilar el 2-bromopropano y comienzan a formarse los sólidos. Se deja enfriar el baño a temperatura ambiente durante la noche. Se rompe la masa cristalina en el disolvente, se recoge en una frita, se lava con 20 mL de xileno y 20 mL de hexano, y se seca bajo vacío de aspirador de agua para dar el producto cristalino incoloro, 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido. El rendimiento es 12,84 g, 64,5 %. Los espectros de NMR de Protón, ^{13}C y ^{31}P sobre el producto muestran las siguientes características:

45 ^1H NMR (299,99 MHz, CDCl_3 , vs TMS) δ : 7,26-7,31 (m, 2H), 7,19-7,23, 4,17 (d de d, 4H, $J = 11,0$ Hz, $J = 6,6$ Hz), 3,71 (d de d, 4H, $J = 15,4$ Hz, $J = 11,2$ Hz), 3,48 (d, 4H, $J = 20,5$ Hz), 0,92 (s, 6H), 0,82 (s, 6H).

^{13}C NMR (75,44 MHz, CDCl_3 , vs CDCl_3) δ : 131,42, 130,33, 127,37, 74,85 (t, $J = 3,0$ Hz), 32,34 (t, $J = 2,7$ Hz), 29,87 (d de d, $J = 135,2$ Hz, $J = 1,7$ Hz), 21,16, 21,06.

^{31}P NMR (121,44 MHz, CDCl_3 , vs H_3PO_4) δ : 23,16.

Los espectros de NMR son consistentes con un producto con la estructura:



5

Ejemplo de Preparación 4

Se combinan (Neopentil)isopropilfosfito (219,5 g, 1,142 mol), α,α' -dicloro-*o*-xileno (90,88 g, 519,1 mmol), 150 mL de xileno y 150 mL de mesitileno en un matraz de 1-L de tres bocas equipado con un agitador mecánico y una cabeza de destilación que tiene una columna Vigreux con camisa y un termómetro. El sistema se purga, se coloca bajo atmósfera de nitrógeno, y el matraz de reacción se calienta gradualmente a 185-190°C. El matraz se mantiene en ese rango de temperatura durante aproximadamente 16 horas, con la formación de un sólido blanco. La temperatura de reacción se eleva a continuación a aproximadamente 200°C durante aproximadamente 4 horas. Se deja enfriar al matraz de reacción a temperatura ambiente. Los sólidos se recogen en una frita, se lavan dos veces con 100 mL de tolueno, dos veces con 100 mL de ciclohexano y dos veces con 100 mL de hexano, y se secan a presión reducida para dar el producto cristalino incoloro, 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido. El rendimiento es 135,08 g.

10

15

Ejemplo de Preparación 5

Se disuelve α,α' -diclorometil-*p*-benceno (20,17 g, 115,2 mmol) en 120 mL de ciclohexanona. Se añade bromuro de sodio (74,94 g, 728,3 mmol). El matraz se agita mientras se calienta durante aproximadamente 3 horas en atmósfera de nitrógeno en un baño de cera a una temperatura de aproximadamente 130°C. Al enfriarse, solidifica la mezcla de reacción. La totalidad de los sólidos se disuelven al añadir alternativamente tolueno y agua. La capa acuosa se extrae tres veces con tolueno. Las fracciones orgánicas combinadas se lavan dos veces con agua, una vez con disolución acuosa saturada de NaCl, se secan durante la noche sobre MgSO_4 anhidro, y se filtran. Los compuestos volátiles se eliminan en un evaporador rotatorio calentado a aproximadamente 60°C. El análisis por cromatografía de gases-espectroscopia de masas (GC-MS, del inglés gas chromatography-mass spectroscopy) muestra que los principales productos son 2-ciclohexiliden ciclohexanona, 1,4-bis(bromometil) benceno, 2,6-bis(ciclohexilideno) ciclohexanona y 1-(bromometil)- 4-(clorometil)benceno. La mezcla aislada se disuelve en aproximadamente 150 mL de metil etil cetona y se agita a aproximadamente 100°C con 75 g adicionales de bromuro de sodio durante varias horas. Después de enfriar, se eliminan los volátiles en un evaporador rotatorio para dar un aceite marrón. Se añade hexano (200 mL) para precipitar los insolubles y se filtra la mezcla. Por GC-MS, el filtrado contiene varios componentes, principalmente 2-ciclohexiliden ciclohexanona, pero no 1,4-bis(bromometil) benceno. El material sólido en la frita contiene una cantidad muy pequeña de 1-(bromometil)- 4-(clorometil) benceno, y cantidades casi iguales de 1,4-bis(bromometil) benceno y un producto con un ion primario en 414. El material se recrystaliza en un congelador a partir de tolueno caliente. El licor madre contiene entonces principalmente 1,4-bis(bromometil) xileno con una cantidad menor de 1-(bromometil)- 4-(clorometil) benceno enriquecido desde el material de partida. El producto recrystalizado sólo muestra los mismos dos componentes, pero la cantidad de 1-(bromometil)- 4-(clorometil) benceno se reduce de la anterior. El rendimiento total de 1,4-bis(bromometil) benceno es 45,3%.

20

25

30

35

Se combinan (Neopentil)isopropilfosfito (19,71 g, 102,5 mmol), 1,4-bis(bromometil) benceno (13,20 g, 50,01 mmol) y 50 mL de xileno en un matraz Schlenk equipado con una cabeza de destilación que tiene una columna Vigreux con camisa y un termómetro. El sistema se purga, se coloca bajo atmósfera de nitrógeno, y el matraz de reacción se coloca en un baño de cera caliente a 90°C. La temperatura se aumenta gradualmente a 150°C. El 1,4-bis(bromometil) benceno se disuelve en el momento que la temperatura alcanza 110 °C. Cuando la temperatura alcanza aproximadamente 115°C, comienza a formarse un sólido y comienza a destilar el bromuro de isopropilo. La temperatura del baño se mantiene a 150°C durante 4 horas, después se calienta gradualmente a 180°C durante 5 horas. Se continúa con el calentamiento a 180°C durante el curso de varios días. Después de enfriar, se añaden aproximadamente 20 mL de tolueno al sólido que se forma. Se filtra el producto, se lava con 50 mL de tolueno, se lava con 20 mL de hexano, y se seca para dar el producto, 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido, como un sólido incoloro. El rendimiento es 18,526 g, 92 %.

40

45

Los espectros NMR de Protón, ^{13}C y ^{31}P sobre el producto muestran las siguientes características:

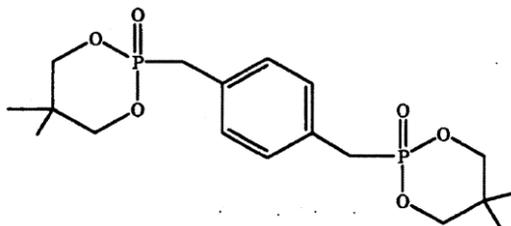
^1H NMR (299,99 MHz, CDCl_3 , vs TMS) δ : 7,26 (s, 4H), 4,18 (d de d, 4H, $J = 11,1$ Hz, $J = 6,7$ Hz), 3,68 (d de d, 4H, $J = 14,9$ Hz, $J = 11,2$ Hz), 3,25 (d, 4H, $J = 20,3$ Hz), 0,93 (s, 6H), 0,84 (s, 6H).

50

^{13}C NMR (75,44 MHz, CDCl_3 , vs CDCl_3) δ : 130,10, 129,78, 75,05 (t, $J = 3,0$ Hz), 32,50 (t, $J = 3,0$ Hz), 32,29 (d, $J = 136,8$ Hz), 21,37, 21,35.

^{31}P NMR (121,44 MHz, CDCl_3 , vs H_3PO_4) δ : 22,74.

Los espectros de NMR son consistentes con un producto con la estructura:



5

Ejemplo de Control 1

Se mezcla 2,2'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido en estado fundido con una resina de poliestireno en una relación en peso de 6/94. La mezcla fundida solidificada se muele usando un molino de laboratorio Wiley hasta que pasa a través de un tamiz de 3 milímetros (mm). Alícuotas de 25-27 g de la mezcla fundida molida se moldean por compresión en placas que miden 100 mm x 100 mm x 1,5 mm usando una Prensa Hidráulica de Placas Pasadena (Modelo # BL444-C-6M2-DX2357) que funciona a una temperatura de punto de consigna de 180°C con un tiempo de aplicación de presión de 5 minutos y una presión aplicada de 172 MPa (25.000 libras por pulgada cuadrada (psi, del inglés pounds per square inch)). Las placas moldeadas se cortan en tiras para ensayar el Índice de Oxígeno Límite (LOI) y el FP-7. El LOI se evalúa según la norma ASTM D 2863, y se encuentra que es 20,5 %. El tiempo para la extinción de la llama es 5,8 segundos en el ensayo FP-7.

10

15

Ejemplo de Control 2

Se hacen placas de la misma manera que la descrita en el Ejemplo de Control 1, usando 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido y una resina de poliestireno en una relación en peso de 3:97. Se encuentra que el LOI es 20,5 %. El tiempo para la extinción de la llama es 15 segundos en el ensayo FP-7.

20

Ejemplos 1-4

Se hacen placas según la manera general descrita en el Ejemplo de Control 1, usando 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido y resina de poliestireno en una relación en peso de 3:97, y en una relación en peso de 6:94. El LOI para las placas que contienen 3 % del aditivo se encuentra que es 23,0 %. El tiempo para la extinción de la llama es 5,1 segundos en el ensayo FP-7. Para la muestra que contiene 6 % de aditivo, el LOI es 22,5 y el tiempo para la extinción de la llama es 0,4 segundos en el ensayo FP-7.

25

Una tercera placa se hace de manera similar, conteniendo 6 % en peso del 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido y 0,5 % de peróxido de dicumilo. En este caso, el LOI es 24,5 y el tiempo para la extinción de la llama es 0,3 segundos en el ensayo FP-7.

30

35

40

45

Se prepara un concentrado de 10 % en peso, en base al peso de concentrado, de 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido en poliestireno mezclando el aditivo, poliestireno y un 2 % en peso de un estabilizador de carboxilato de órgano-estaño en polvo (THERMCHEK™ 832, disponible comercialmente de Ferro Corporation), en base al peso de la mezcla. La mezcla se mezcla en estado fundido con el poliestireno usando una extrusora de doble tornillo Haake RHEOCORD™ 90 equipada con una boquilla de hebras. La extrusora tiene tres zonas de temperatura que operan a temperaturas de punto de consigna de 135 °C, 170 °C y 180 °C y a una temperatura de punto de consigna de la boquilla de 180 °C. Las hebras extrudidas se enfrían en un baño de agua, y se cortan en pelets de aproximadamente 5 mm de longitud. Los pelets se convierten en una espuma usando, en secuencia, una extrusora de un sólo tornillo de 25 mm con tres zonas de calentamiento, una sección de mezcla del agente espumante, una sección de frío, y una boquilla de rendija ajustable de 1,5 mm. Las tres zonas de calentamiento funcionan a temperaturas de punto de consigna de 115 °C, 150 °C y 180 °C, y la zona de mezcla funciona a una temperatura de punto de consigna de 200 °C. El dióxido de carbono (4,5 partes por peso (pbw, del inglés parts by weight) por 100 pbw del peso combinado de los pelets de concentrado y de los pelets de poliestireno adicional) se introduce en la sección de mezcla del agente espumante usando dos bombas de jeringa RUSKA™ (Chandler Engineering Co.) diferentes. Los pelets del concentrado y los pelets del poliestireno adicional se mezclan en seco con 0,05 % en peso, en base al peso de la mezcla seca, de estearato de bario como un lubricante de tornillo. La relación de los pelets del concentrado a los pelets del poliestireno adicional se selecciona para proporcionar una concentración final de aditivo FR de 3% en peso. La mezcla seca se añade a la tolva de alimentación de la extrusora y se alimenta a una velocidad de 2,3 kg/h. La presión en la sección de mezcla se mantiene por encima de 14,4 MPa (1.500 psi) para proporcionar un gel de polímero con una mezcla uniforme y

ES 2 402 178 T3

para promover la formación de una espuma con una sección transversal uniforme. Los refrigeradores bajan la temperatura de gel espumable a 120 °C - 130°C. La abertura de la boquilla se ajusta para mantener una presión detrás de la boquilla de al menos 6,9 MPa (1.000 psi). El gel espumable se expande a medida que sale de la boquilla para formar una espuma de poliestireno expandido (Ejemplo 1) con una densidad aparente de 39,7 kg/m³ (~2,48 pcf). El LOI para la espuma es 22,8 %, y el tiempo para la extinción de la llama es 5,4 segundos en el ensayo FP-7.

5

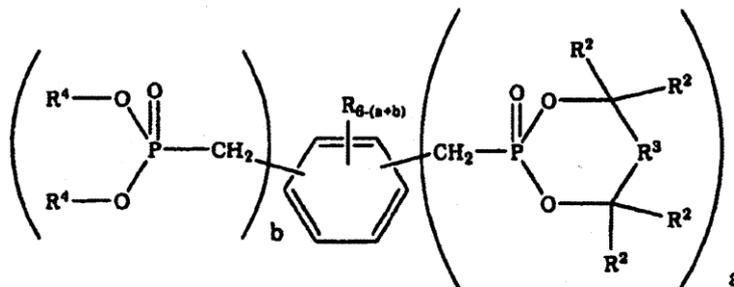
Cuando se hace una segunda espuma (Ejemplo 2) de la misma manera, pero usando 6 % en peso de 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido, el LOI es 23,5 y el tiempo para la extinción de la llama es 5,2 segundos en el ensayo FP-7.

10 Cuando se hace una tercera espuma (Ejemplo 3) de la misma manera, pero usando 6 % en peso de 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido más 0,5 % en peso de peróxido de dicumilo, el LOI es 23,0 y el tiempo para la extinción de la llama es 6,7 segundos en el ensayo FP-7.

15 Cuando se hace una cuarta espuma (Ejemplo 4) de la misma manera, usando 3 % en peso de 2,2'-[1,2-fenilenbis(metilen)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano] 2,2'-dióxido más 0,5 % en peso de agua como un agente de soplado adicional, el LOI es 22,3 y el tiempo para la extinción de la llama es 4,5 segundos en el ensayo FP-7.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de polímero expandido con una densidad de desde 16 a 480 kg/m³ (1 a 30 libras/pie³), que comprende al menos un polímero estirénico y de 2 a 6 % en peso, en base al peso de la composición, de uno o más compuestos de polifosfonato aromático representados por la estructura:



en donde a y b son cada uno de 0 a 6, siendo a+b de 2 a 6;

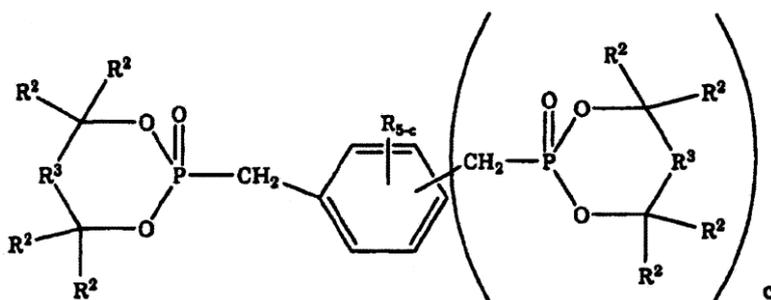
10 cada R es independientemente hidrógeno, alquilo no sustituido con hasta 6 átomos de carbono, alquilo con hasta 6 átomos de carbono y sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano, -NO₂, -NR¹₂, -C≡N, -OR¹, -C(O)OR¹, o -C(O)NR¹₂, en donde R¹ es hidrocarbilo o hidrógeno;

cada R² es independientemente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano;

15 cada R³ es un enlace covalente o un grupo de reticulación divalente, y

20 cada R⁴ es independientemente un alquilo, arilo, alquil sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano o grupo arilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano.

2.- La composición de polímero expandido de la Reivindicación 1, en donde el polifosfonato aromático está representado por la estructura:



en donde c es 1 a 5,

25 cada R es independientemente hidrógeno, alquilo no sustituido con hasta 6 átomos de carbono, alquilo con hasta 6 átomos de carbono y sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano, -NO₂, -NR¹₂, -C≡N, -OR¹, -C(O)OR¹, o -C(O)NR¹₂, en donde R¹ es hidrocarbilo o hidrógeno;

30 cada R² es independientemente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano; y

cada R³ es un enlace covalente o un grupo de reticulación divalente.

3.- La composición de polímero expandido de la Reivindicación 2, en donde cada R es hidrógeno o alquilo no sustituido con hasta 4 átomos de carbono; cada R² es hidrógeno; cada R³ es un di-radical alquileo sin hidrógenos en el(los) átomo(s) de carbono unido(s) directamente a los grupos (R²)₂C adyacentes, y c es de 1 a 3.

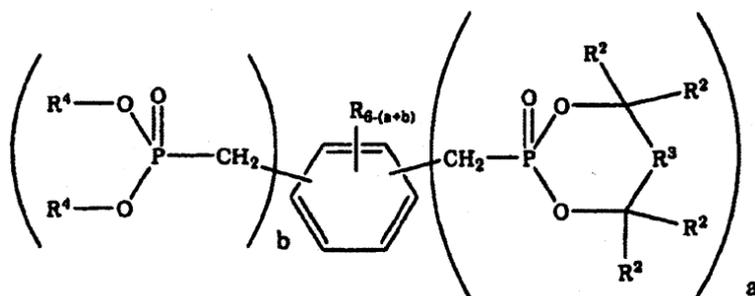
5 4.- La composición de polímero expandido de la Reivindicación 3, en donde cada R es hidrógeno y cada R³ es dimetilmetilen (propilideno).

5.- La composición de polímero expandido de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero estirénico es un homopolímero de poliestireno.

6.- La composición de polímero expandido de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero estirénico es un copolímero de estireno y uno o más comonómeros.

10 7.- Un método para hacer una composición de polímero estirénico expandido de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, que comprende formar una mezcla fundida, presurizada de un polímero estirénico procesable en estado fundido que contiene al menos un agente de soplado y de 2 a 6 % en peso de la mezcla fundida de un compuesto de polifosfonato aromático, y extrudir la mezcla fundida a través de una boquilla a una región de presión reducida de tal manera que la mezcla fundida se expande y el polímero estirénico se enfría para formar un polímero expandido, en donde el compuesto de polifosfonato aromático está representado por la estructura:

15



en donde a y b son cada uno 0 a 6, siendo a+b de 2 a 6;

20 cada R es independientemente hidrógeno, alquilo no sustituido con hasta 6 átomos de carbono, alquilo con hasta 6 átomos de carbono y sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano, -NO₂, -NR¹₂, -C≡N, -OR¹, -C(O)OR¹, o -C(O)NR¹₂, en donde R¹ es hidrocarbilo o hidrógeno;

25 cada R² es independientemente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano;

cada R³ es un enlace covalente o un grupo de reticulación divalente; y

30 cada R⁴ es independientemente un alquilo, arilo, alquil sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano o grupo arilo sustituido por un grupo éter, grupo éster, grupo carbonilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupo oxirano, grupo amina primaria, secundaria o terciaria, grupo imina, grupo amida, grupo nitro, grupo silano o grupo siloxano.

8.- El método de la Reivindicación 7, en donde la mezcla fundida se calienta a una temperatura de al menos 200 °C en presencia del polifosfonato aromático antes de extrudir la mezcla fundida a través de la boquilla.

35 9.- El método de la Reivindicación 8, en donde la mezcla fundida se calienta a una temperatura de al menos 220 °C en presencia del polifosfonato aromático antes de extrudir la mezcla fundida a través de la boquilla.