

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 120**

51 Int. Cl.:

C08L 15/02 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2009 E 09768300 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2379628**

54 Título: **Estabilizantes para polímeros retardantes de llama que contienen bromo enlazado alifáticamente**

30 Prioridad:

18.12.2008 US 138572 P

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

13.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAM, SHARI, LYNN;
STOBBY, WILLIAM, GERALD y
BEULICH, INKEN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 434 120 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

Estabilizantes para polímeros retardantes de llama que contienen bromo enlazado alifáticamente

La presente invención se refiere a composiciones estabilizadas que contienen un retardante de llama polimérico bromado.

- 5 El hexabromociclododecano, un retardante de llama usado comúnmente para espumas de poliestireno, se enfrenta a presión regulatoria en diversas jurisdicciones, debido en parte a que se piensa que es bioacumulativo. Por lo tanto, se desea reemplazarlo.

10 Ciertos polímeros bromados son candidatos prometedores para sustituir al hexabromociclododecano como retardante de llama en diversos sistemas poliméricos. Estos materiales tienen pesos moleculares lo bastante altos como para pensar que no se bioacumulan. Diversos polímeros que contienen insaturaciones carbono-carbono alifáticas se pueden bromar hasta altos contenidos de bromo y los altos contenidos de bromo los hacen eficaces como aditivos retardantes de llama. A menudo, los polímeros bromados poseen otras características clave, también, entre las que se incluye compatibilidad con otros polímeros y otros aditivos (en especial agentes espumantes). En este sentido, los polímeros bromados son potencialmente aditivos retardantes de llama versátiles, puesto que el esqueleto polimérico se puede escoger o se puede hacer a la medida para usarlo con resinas en bruto específicas. Por ejemplo, se pueden incluir bloques de poliestireno en un polímero de butadieno bromado para mejorar la capacidad de dispersión en una resina de poliestireno. En aplicaciones de espumas poliméricas, el aditivo retardante de llama no debería tener un efecto adverso significativo sobre el proceso de espumado o sobre la espuma producida, en particular sobre la formación de las celdillas de la espuma y sobre el tamaño de las celdillas de la espuma.

15 El rendimiento de los aditivos retardantes de llama bromados depende en gran medida de la estabilidad térmica de los enlaces bromo-carbono. Estos enlaces deben ser lo suficientemente estables como para resistir las condiciones de calor a las que se les somete durante las operaciones de procesado y fundido que se pueden usar, por ejemplo, para incorporar el aditivo retardante de llama a una resina en bruto para procesar la mezcla resultante para obtener un artículo útil. El aditivo retardante de llama puede estar expuesto a temperaturas de 230 a 250 °C o incluso superiores durante estas operaciones de procesado y no debería liberar una cantidad significativa de bromo bajo estas condiciones. A temperaturas algo más altas, típicamente de 300 a 400 °C, el aditivo retardante de llama debe degradarse térmicamente para producir una especie activa que contiene bromo que se entiende que ayuda a suprimir las llamas en condiciones de fuego.

25 Si un aditivo retardante de llama bromado no es lo bastante estable térmicamente, se puede liberar bromo durante el procesado del fundido. Esto puede producir varios problemas. Un problema es que la pérdida de bromo durante el procesado puede conducir a una pérdida de rendimiento retardante de la llama y a una degradación de la masa de polímero que contiene el aditivo retardante de llama bromado. Otro problema es que el bromo perdido puede formar HBr, que es un ácido que puede corroer el equipo de procesado, degradar catalíticamente además el aditivo retardante de llama y presentar problemas en relación con la exposición de los trabajadores al mismo.

30 Se ha descubierto que existe un tercer problema cuando el aditivo retardante de llama bromado es un polímero de alto peso molecular. La pérdida de bromo puede conducir a la formación de enlaces intermoleculares entre cadenas poliméricas. Un posible mecanismo para ello implica la formación de insaturaciones carbono-carbono alifáticas en el polímero. Esta insaturación es polimerizable. En condiciones de alta temperatura, estas especies insaturadas, así como otras insaturaciones residuales que pueden estar presentes en el polímero, pueden acoplarse con otras moléculas de polímeros para formar materiales que pueden tener un peso molecular incluso más alto. Debido a que el peso molecular del polímero bromado es alto ya de entrada, no es difícil construir estructuras de peso molecular lo bastante alto y de reticulación suficiente como para formar geles insolubles.

35 Los geles pueden producir imperfecciones cosméticas en el producto y en algunos casos pueden afectar a su rendimiento. Los geles se pueden acumular en las superficies interiores del equipo de procesado. Puede producirse un problema especial cuando se fabrican materiales espumados. El material gelificado puede interferir en la formación de la estructura celular de la espuma y puede tener también efectos adversos sobre sus propiedades físicas. Esto es porque las propiedades viscoelásticas del material gelificado son, a menudo, significativamente diferentes a las del propio aditivo retardante de llama.

40 El grado de gelificación depende del tiempo y de las temperaturas de procesado. La cantidad de producto gelificado puede hacerse bastante significativa, en especial si el material se procesa fundido a temperaturas superiores a 200°C. Este problema es especialmente grave en procesos de extrusión de espumas termoplásticas y en otros procesos que generan una gran cantidad de restos. Para disminuir costes, los residuos se reciclan y se introducen de nuevo en el proceso. Por lo tanto, los materiales gelificados y el aditivo retardante de llama contenidos en los residuos se reciclan también. A menudo los geles no se pueden volver a fundir cuando se reciclan de esta manera. Los materiales gelificados reciclados y el aditivo retardante de la llama se someten a exposición adicional a altas temperaturas de procesado. Esto puede conducir a la formación acelerada de geles, puesto que las partículas de gel pueden participar en reacciones adicionales. Como resultado de ello, el material gelificado se acumula en el

producto a medida que se reciclan cada vez más restos. Es muy importante reducir esta formación de geles tanto como se pueda.

Por lo tanto, sería conveniente proporcionar una manera de reducir o evitar la gelificación de los polímeros y copolímeros alifáticos que contienen bromo cuando se exponen a temperaturas elevadas. Esto debería conseguirse a bajo coste, utilizando materiales o métodos que no tengan un impacto adverso significativo sobre la propia operación de procesado del fundido o sobre el producto resultante. Cuando el producto de la operación de procesado del fundido es un material con textura de espuma, la estructura de la espuma, es decir, el tamaño de las celdillas, la distribución de tamaño de las celdillas y el contenido de las celdillas abiertas / cerradas no debería resultar afectado o, como mucho, mínimamente.

10 En un aspecto, la presente invención es un proceso para producir una composición polimérica que comprende el procesado en estado fundido de una mezcla que contiene un polímero en bruto fundido y un polímero alifático que contiene bromo en presencia de al menos un fosfito de alquilo y al menos un compuesto epoxi.

15 Se ha encontrado que los compuestos fosfito de alquilo y epoxi disminuyen de manera significativa la formación de geles en la operación de procesado del fundido. Además, estos materiales mejoran también la estabilidad térmica del polímero alifático que contiene bromo, según se determina mediante un ensayo de pérdida de peso que se describe más adelante. Los compuestos epoxi y fosfito de alquilo son eficaces a niveles de adición pequeños, de forma que suponen un coste adicional pequeño y tienen el mínimo efecto sobre la operación de procesado del fundido o sobre las propiedades del polímero procesado fundido. En el proceso preferido en el cual la operación de procesado del fundido es un proceso de generación de espuma por extrusión, la presencia de compuestos de fosfito de alquilo y de compuestos epoxi tiene efectos adversos poco importantes sobre el tamaño de las células y sobre las propiedades físicas de la espuma.

20 Otra ventaja de la invención es que la cantidad de compuesto epoxi que se necesita es normalmente pequeña, minimizando el coste, los efectos adversos potenciales sobre las propiedades de inflamabilidad y la acumulación potencial de materiales de bajo peso molecular sobre las superficies exterior e interior del equipo de procesado. De manera similar, se puede minimizar la presencia de otros estabilizantes, como diversos materiales inorgánicos, compuestos polihidroxílicos y estabilizantes de organoestaño, e incluso se pueden eliminar. Por lo tanto, se pueden evitar o reducir los efectos adversos que algunas veces se ven cuando se usan estos materiales, en particular efectos adversos en la estructura celular de la espuma.

25 Estos efectos son más pronunciados cuando se usan combinados al menos un fosfito de alquilo y al menos un compuesto epoxi. La combinación de estos compuestos tiene la ventaja adicional de permitir que la cantidad de compuesto epoxi necesaria para obtener un nivel dado de rendimiento se reduzca. Esto es conveniente desde un punto de vista de los costes y también para minimizar el uso de aditivos que pudieran afectar al equipo de procesado. Estos efectos se reducen si el nivel de adición es más pequeño.

30 El hecho de que se disminuya la formación de geles proporcionado por la invención permite que se reciclen más fácilmente los restos en la operación de procesado del fundido, puesto que los geles tienen menos tendencia a acumularse en el sistema. La disminución de la formación de geles puede proporcionar ventajas cosméticas y en algunos casos puede tener un efecto beneficioso sobre el producto acabado.

35 En otro aspecto, esta invención es también una composición polimérica que comprende (a) un polímero en bruto, (b) un polímero alifático que contiene bromo y una mezcla de al menos un fosfito de alquilo y al menos un compuesto epoxi.

40 En esta invención, un polímero en bruto se procesa en estado fundido en presencia de un polímero alifático que contiene bromo, un fosfito de alquilo y/o un compuesto epoxi. El polímero en bruto puede ser cualquier polímero termoplástico que es capaz de ser procesado en estado fundido a una temperatura de 250 °C o menos. El polímero en bruto y el polímero alifático que contiene bromo deberían escogerse conjuntamente, de tal forma que el polímero alifático que contiene bromo sea compatible con el polímero en bruto fundido. Se considera que un polímero alifático que contiene bromo es compatible con el polímero en bruto para los objetivos de esta invención si es miscible en el polímero en bruto en las proporciones relativas que están presentes o bien si puede dispersarse en el polímero en bruto para formar dominios finamente dispersos. Preferentemente estos dominios son principalmente de tamaño inferior a 25 micrómetros y más preferentemente inferior a 10 micrómetros, aunque pueden estar presentes algunos dominios más grandes. La formación de dominios principalmente macroscópicos (de una escala de aproximadamente 100 micrómetros o más) del polímero alifático que contiene bromo en el producto procesado fundido indica una falta de compatibilidad.

45 Entre los polímeros termoplásticos de interés para usar como polímero en bruto están polímeros aromáticos de vinilo (incluyendo homopolímeros aromáticos vinílicos, copolímeros aromáticos vinílicos o mezclas de homopolímeros y/o copolímeros aromáticos vinílicos), así como otros polímeros orgánicos en los cuales es soluble el polímero alifático que contiene bromo o se puede dispersar para formar dominios de un tamaño predominantemente menor de 25 µm, preferentemente menor de 10 µm. Se prefieren los polímeros y copolímeros de estireno. Los más preferidos son homopolímeros de poliestireno y copolímeros de estireno con etileno, propileno, ácido acrílico, anhídrido maleico y/o

acrilonitrilo. El más preferido es el homopolímero de poliestireno. También se pueden usar como polímero en bruto mezclas de dos o más de cualquiera de los polímeros precedentes, o de uno o más de los polímeros precedentes con cualquier resina.

5 El polímero en bruto debería tener un peso molecular lo bastante alto como para permitir el procesado del material fundido. Generalmente, un peso molecular promedio en número de al menos 10.000. Para los objetivos de esta invención, los pesos moleculares del polímero en bruto y del polímero alifático que contiene bromo son pesos moleculares aparentes según se determinan mediante cromatografía por permeación sobre gel (GPC según sus siglas en inglés), respecto de un estándar de poliestireno. Las determinaciones de pesos moleculares GPC se pueden llevar a cabo usando un cromatógrafo de líquidos Agilent serie 1100 equipado con dos columnas mezcladas-
10 C Polymer Laboratories PLgel 5 micrómetros conectadas en serie y un detector de índice de refracción Agilent G1362A, o un dispositivo equivalente, con tetrahidrofurano (THF) u otro disolvente adecuado como eluyente fluyendo a una velocidad de 1 ml/min y calentado a una temperatura de 35°C.

15 El polímero alifático que contiene bromo es un polímero orgánico que contiene átomos de bromo unidos a átomos de carbono alifáticos. Preferentemente, el polímero alifático que contiene bromo no presenta bromación en los anillos aromáticos que puedan estar presentes o en todo caso muy poca. Incluso más preferentemente, el polímero alifático que contiene bromo tiene poca bromación o ninguna en los átomos de carbono alílicos o terciarios, y no contiene sitios (o muy pocos) de hidrobromación (esto es, sitios en los cuales aparecen grupos bromo e hidroxilo sobre átomos de carbono adyacentes). La presencia de cantidades significativas de estos grupos tiende a disminuir la estabilidad térmica del polímero alifático que contiene bromo.

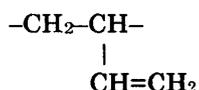
20 De forma conveniente, el polímero alifático que contiene bromo se prepara bromando un polímero de partida que contiene sitios de insaturación carbono-carbono no conjugada alifática. La reacción de bromación añade bromo en alguno de estos sitios, o en todos, ligando átomos de bromo a átomos de carbono alifáticos y produciendo de esta forma el polímero alifático que contiene bromo. Preferentemente, el polímero de partida contiene bastantes de estos sitios de insaturación, de tal modo que, tras la bromación, el polímero alifático que contiene bromo resultante
25 contiene al menos 20 %, preferentemente al menos 35 % de bromo en peso. El contenido de bromo puede ser tan alto como 60 %, 65 %, 70 % o más.

De manera adecuada, el polímero de partida tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) comprendido en el intervalo de 1000 a 400.000, preferentemente de 2000 a 300.000, más preferentemente de 5000 a 200.000 e incluso más preferentemente de 20.000 a 200.000.

30 Entre los ejemplos de polímeros de partida adecuados se incluyen: (i) homopolímeros y copolímeros de un dieno conjugado como butadieno, isopreno o un dieno 1,3-cicloalifático; (ii) polímeros o copolímeros de alilmaleimida, especialmente sus copolímeros con estireno; (iii) poliésteres alifáticamente insaturados; (iv) éteres alílicos de una resina novolac de fenol-formaldehído, (v) polímeros o copolímeros obtenidos por polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP por sus siglas en inglés) o (vi) poli-(4-vinil-fenol-alil-éter). Algunos de estos polímeros de
35 partida se describen en el documento de la patente WO 2007/019120.

Entre los polímeros de partida del tipo (i) los preferidos son los homopolímeros o copolímeros de butadieno. Entre ellos se prefieren los copolímeros de butadieno y al menos un monómero aromático vinílico. Tal copolímero puede ser al azar, de bloques o injertado. Un monómero "aromático vinílico" es un compuesto aromático que tiene un grupo insaturado etilénicamente polimerizable enlazado directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático.
40 Entre los monómeros aromáticos vinílicos se incluyen materiales no sustituidos como estireno y vinilnaftaleno, así como compuestos que están sustituidos en el grupo insaturado etilénicamente (como, por ejemplo, alfa-metilestireno) y/o sustituidos en el anillo. Entre los monómeros aromáticos vinílicos sustituidos en el anillo se incluyen los que tienen grupos halógeno, alcoxilo, nitro o alquilo sustituidos o no sustituidos, enlazados directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Ejemplos de tales monómeros aromáticos vinílicos
45 sustituidos en el anillo son 2- o 4-bromoestireno, 2- o 4-cloroestireno, 2- o 4-metoxiestireno, 2- o 4-nitroestireno, 2- o 4-metilestireno y 2,4-dimetilestireno. Los monómeros aromáticos vinílicos preferidos son estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno y sus mezclas.

Un polímero de partida de butadieno útil contiene en peso al menos 10 % de butadieno polimerizado. El butadieno se polimeriza para formar dos tipos de unidades de repetición. Un tipo, que se denominan en este documento
50 "unidades de 1,2-butadieno" toman la forma



e introducen de este modo grupos colgantes insaturados en el polímero. El segundo tipo, denominado aquí "unidades de 1,4-butadieno", toman la forma $\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}$ e introducen insaturación en la cadena polimérica principal. Un polímero de partida de butadieno contiene preferentemente al menos algunas unidades 1,2-butadieno.
55 De las unidades de butadieno en el polímero de butadieno de partida, al menos 10 %, preferentemente al menos 15 % y más preferentemente al menos 20 % e incluso más, preferentemente al menos 25 %, son unidades de 1,2-

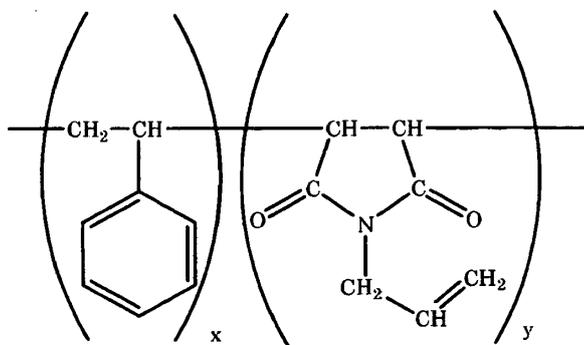
butadieno. Las unidades de 1,2-butadieno pueden constituir al menos 50 %, al menos 55 %, al menos 60 % o al menos 70 % de las unidades de butadieno en el polímero de butadieno de partida. La proporción de unidades de 1,2-butadieno puede superar el 85 % o incluso superar el 90 % de las unidades de butadieno del polímero de partida.

- 5 Se describen métodos para preparar polímeros de butadieno con contenido controlado de 1,2-butadieno en J. F. Henderson y M. Szwarc, *Journal of Polymer Science (D, Macromolecular Review)*, volumen 3, página 317 (1968), Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi y H. Tadokoro en *J. Polym. Sci. A-2*, 9, 43-57 (1971), J. Zymona, E. Santte y H. Harwood en *Macromolecules*, 6, 129-133 (1973) y H. Ashitaka, et al., en *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 21, 1853-1860 (1983).
- 10 Se prefieren, en especial, los copolímeros de estireno/butadieno, en particular cuando el polímero en bruto es un homopolímero o copolímero de estireno. Entre los copolímeros de bloque de estireno y butadieno que son útiles como polímero de partida se incluyen los que están disponibles en la empresa Dexco Polymers con la marca registrada VECTOR™. Se pueden preparar copolímeros al azar estireno/butadieno según los procesos descritos por A. F. Halasa en *Polymer*, volumen 46, página 4166 (2005). Se pueden preparar copolímeros injertados estireno/butadieno según los métodos descritos por A. F. Halasa en *Journal of Polymer Science (Polymer Chemistry Edition)*, volumen 14, página 497 (1976). También se pueden preparar copolímeros al azar e injertados según los métodos descritos por Hsieh y Quirk en el capítulo 9 de *Anionic Polymerization Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.

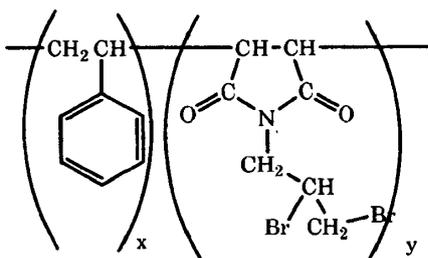
20 Un polímero de partida de butadieno puede contener también unidades de repetición formadas por monómeros que se polimerizan diferentes del butadieno y de un monómero aromático vinílico. Entre dichos otros monómeros se incluyen olefinas como etileno y propileno, monómeros de acrilato o acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido acrílico y similares. Estos monómeros se pueden polimerizar al azar con el monómero aromático de vinilo y/o con butadieno, se pueden polimerizar para formar bloques o se pueden injertar sobre el copolímero de butadieno de partida.

25 El tipo más preferido de polímero de butadieno de partida es un copolímero de bloque que contiene uno o más bloques de poliestireno y uno o más bloques de polibutadieno. Entre estos, se prefieren en especial los copolímeros dibloque y tribloque.

Entre los materiales de los polímeros de partida del grupo ii) se incluyen copolímeros de estireno y alilmaleimida. Los polímeros de este tipo se pueden representar mediante la estructura idealizada:

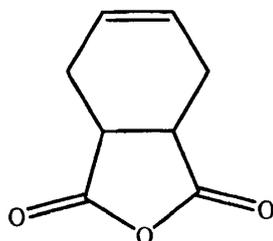


30 donde x e y representan la fracción molar de las respectivas unidades de repetición. En la estructura precedente, alguna de las respectivas unidades de repetición de estireno y alilmaleimida, o todas, y alguna o todas de las respectivas unidades de repetición de estireno y 2,3-dibromopropilmaleimida pueden formar bloques de dos o más unidades consecutivas del mismo tipo. La relación molar entre unidades de repetición de estireno y alilmaleimida en el copolímero de partida puede variar de 95:5 a aproximadamente 40:60 pero se prefiere que los niveles de alilmaleimida estén siempre en el extremo superior de este intervalo (como de 30 a 60 por ciento de anhídrido maleico), ya que esto permite que se obtenga en el producto final un contenido de bromo más alto. De manera conveniente, este tipo de copolímero se prepara a partir de un copolímero de estireno y anhídrido maleico. La reacción del copolímero de estireno y ácido maleico con allamina convierte las unidades de repetición de anhídrido maleico en unidades de repetición de N-alilmaleimida. Después de la bromación, al menos una parte de las unidades de repetición de alilmaleimida están bromadas, para proporcionar un polímero bromado que tiene la estructura siguiente:



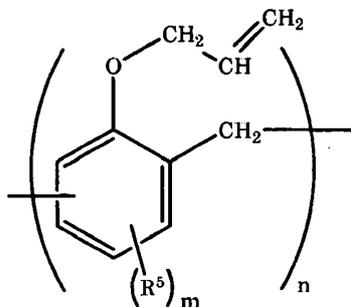
donde x e y son como antes.

Entre los políesteres alifáticos que son polímeros insaturados de partida útiles se incluyen aquellos que tienen una estructura -A-B-, en la cual A representa una unidad de repetición de ácido dicarboxílico y B representa una unidad de repetición de diol. Antes de la bromación, algunas, o todas, de las unidades A y/o B contienen insaturaciones carbono-carbono no aromáticas. Los poliésteres de este tipo se pueden preparar en una reacción de un ácido dicarboxílico (o el correspondiente haluro o anhídrido de ácido) con un diol, al menos uno de los cuales contiene una insaturación carbono-carbono no aromática. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos y los anhídridos correspondientes que tienen insaturación carbono-carbono no aromática son: ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, anhídrido fumárico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, es decir



y similares. Estos diácidos o anhídridos y/o sus respectivos haluros de ácido se pueden usar para preparar un poliéster de partida que tiene A unidades con insaturación carbono-carbono no aromática. Un ejemplo de diol que tiene insaturación carbono-carbono no aromática es el 1,4-dihidroxi-2-buteno y puede ser usado para preparar un copolímero de partida que tiene B unidades que tienen la correspondiente insaturación. Entre los tipos específicos de poliésteres insaturados que son útiles como polímeros de partida están, por ejemplo, poliésteres de ácido maleico o de mezclas de ácido maleico y ácido fumárico, opcionalmente uno o más diácidos adicionales y uno o más dioles alifáticos; poliésteres de anhídrido tetrahidroftálico con uno o más dioles alifáticos; poliésteres de anhídrido tetrahidroftálico y al menos un diácido adicional (o el correspondiente haluro o anhídrido de ácido) y uno o más dioles alifáticos; y poliésteres de 1,4-dihidroxi-2-buteno con uno o más diácidos (o sus correspondientes haluros de ácido o anhídridos).

El polímero de partida de tipo iv) es un éster de alilo de una resina novolac. Mediante el término "resina novolac" se designa un polímero de formaldehído y de un compuesto fenólico como fenol o cresol. El compuesto fenólico puede contener opcionalmente uno o dos grupos sustituyentes en el anillo (los cuales pueden incluir bromo). Preferentemente, el compuesto fenólico no contiene tales sustituyentes o tiene solamente un grupo sustituyente, especialmente un alquilo inferior como metilo, en la posición para. Los polímeros de partida del grupo (iv) incluyen los representados mediante la estructura idealizada siguiente:



en la cual R^5 representa un grupo sustituyente, como alquilo u otro, y m es un entero de 0 a 3. Estos polímeros se pueden preparar a partir de una resina novolac, muchas de las cuales están disponibles comercialmente. Se pueden introducir grupos alil-éter mediante la reacción de un grupo hidroxílico fenólico con hidruro de sodio, para formar grupos alcóxido, los cuales reaccionan luego con un haluro de alilo como cloruro de alilo o bromuro de alilo, para producir el éter.

Los polímeros ROMP (polímeros de partida del grupo v) son homopolímeros o copolímeros que se forman en un proceso de polimerización con metátesis con apertura de anillo (proceso ROMP, por sus siglas en inglés) a partir de ciertos monómeros cíclicos no aromáticos que tienen insaturación carbono-carbono en una estructura de anillo. Ejemplos de polímeros ROMP que son útiles como materiales de partida son homopolímeros y copolímeros de

5 ciclopenteno, cicloocteno, norborneno, ciclohexilnorborneno, anhídrido exo-norborneno- dicarboxílico y dicitopentadieno. Ejemplos de comonómeros adecuados son olefinas cíclicas como el cicloocteno. Los polímeros y copolímeros ROMP tienen dobles enlaces carbono-carbono en la cadena polimérica principal.

Se describen polímeros de partida del tipo (vi) así como métodos para bromar estos polímeros en el documento de la patente WO 2007/019120.

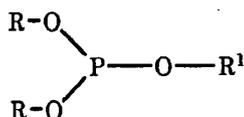
10 El polímero alifático que contiene bromo se puede preparar a partir de cualquiera de los polímeros de partida previamente mencionados o a partir de otros polímeros que contienen insaturaciones carbono-carbono alifáticas añadiendo bromo en todas las insaturaciones carbono-carbono alifáticas. La bromación se puede llevar a cabo utilizando un proceso de bromación directa, en el cual, por ejemplo, el polímero de butadieno de partida se bromo con bromo elemental como se describe en el documento de la patente WO 2008/021418. Durante la reacción de bromación puede estar presente un alcohol alifático, como se describe también en el documento de la patente WO 15 2008/021418. El bromo residual y otros subproductos se pueden eliminar de la disolución de polímero alifático que contiene bromo resultante mediante extracción, lavado u otros métodos útiles.

De manera alternativa, el polímero alifático que contiene bromo se puede obtener bromando el polímero de partida con un tribromuro de amonio cuaternario como se describe, por ejemplo, en el documento de la patente WO 20 2008/021417. En un proceso preferido como ese, el polímero de partida se pone en contacto con el tribromuro de amonio cuaternario en condiciones tales que reaccionan para producir una disolución del polímero alifático que contiene bromo y de un monobromuro de amonio cuaternario como subproducto. El monobromuro de amonio cuaternario se extrae, preferentemente, con una fase acuosa que contiene un agente reductor para eliminar la corriente de monobromuro de amonio cuaternario del polímero bromado.

25 Se prefiere bromar al menos 60, 70, 75, 80 u 85 % de los sitios de insaturación carbono-carbono alifática contenidos en el polímero de partida. Generalmente, se prefieren las tasas de bromación más altas, ya que ésto disminuye el número de sitios residuales de insaturaciones carbono-carbono alifáticas en el polímero y en consecuencia disminuye las posibilidades de formación de geles cuando el polímero alifático que contiene bromo se procesa térmicamente. Por lo tanto, se prefiere más bromar al menos 90 % o al menos 95 % de los sitios de insaturaciones carbono-carbono alifáticas. Se puede bromar hasta el 100 % de los sitios de insaturación carbono-carbono alifática. Un límite práctico superior es generalmente hasta 98 % o hasta 99 %.

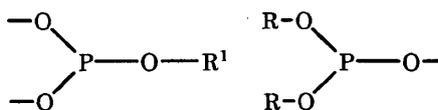
El polímero alifático que contiene bromo es útil como aditivo retardante de llama para un polímero en bruto. Preferentemente, hay suficiente polímero alifático que contiene bromo en una mezcla con el polímero en bruto como para proporcionar la mezcla con un contenido de bromo dentro de un intervalo comprendido entre 0,1 por ciento en peso y 25 por ciento en peso, respecto del peso de la mezcla. Una concentración preferida de bromo en la mezcla (proporcionada por el aditivo retardante de llama) es la comprendida entre 0,25 y 10 por ciento en peso; una cantidad más preferida es de 0,5 a 5 por ciento en peso y una cantidad todavía más preferida es de 1 a 3 por ciento en peso. Por supuesto, la cantidad de polímero alifático que contiene bromo que se necesita para proporcionar un contenido dado de bromo a la mezcla dependerá de su contenido de bromo. Sin embargo, en general, se puede proporcionar una cantidad de polímero alifático que contiene bromo tan pequeña como 0,15 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina en bruto (ppcr, partes por cien partes de resina). Se pueden proporcionar al menos 0,4 ppcr o al menos 0,8 ppcr del polímero alifático que contiene bromo. En la mezcla pueden estar presentes hasta 100 ppcr de polímero alifático que contiene bromo, pero una cantidad máxima más preferida es 50 ppcr, una cantidad máxima más preferida es 20 ppcr y una cantidad máxima todavía más preferida es 10 ppcr o incluso 7,5 ppcr.

La mezcla contiene al menos un compuesto de tipo fosfito de alquilo. Se describen fosfitos de alquilo adecuados en "Plastic Additive Handbook", editado por H.Zweifel, 5ª edición, página 441 (2001). El compuesto de tipo fosfito de alquilo contiene al menos un grupo



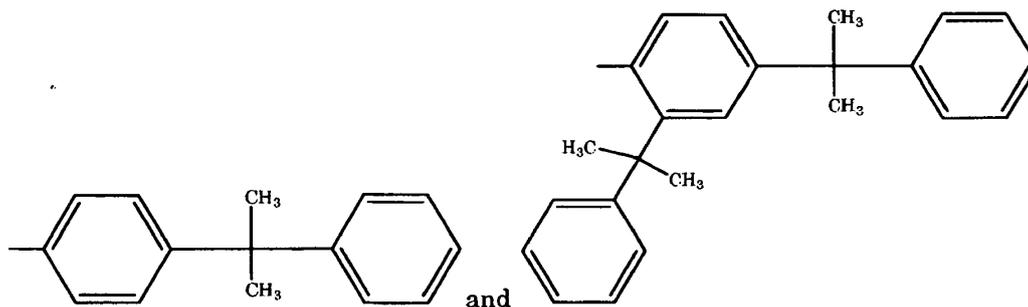
50 donde cada grupo R es un grupo alquilo sustituido o no sustituido. Los dos grupos R juntos pueden formar un grupo divalente, que puede ser sustituido, que se une a los átomos -O- adyacentes a través de un carbono alifático para formar una estructura en anillo que incluye el encadenamiento -O-P-O-. Los grupos R pueden ser lineales o ramificados. El átomo de carbono de los grupos R que es adyacente y que está enlazado al átomo -O- es preferentemente un carbono metilénico (-CH₂-). Los grupos sustituyentes de los grupos R pueden ser, por ejemplo,

55 arilo, cicloalquilo,

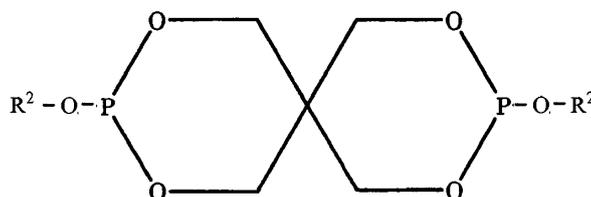


o un sustituyente inerte. El grupo R^1 en las estructuras precedentes puede ser otro grupo R o un grupo arilo o arilo sustituido.

- 5 Un tipo preferido de grupo R^1 es un grupo arilo que está sustituido con al menos un grupo alquilo ramificado que tiene un átomo de carbono terciario. El grupo alquilo ramificado que contiene un átomo de carbono terciario puede estar sustituido adicionalmente con uno o más grupos arilo. Otro tipo preferido de grupo R^1 es un grupo alquilo, que puede ser lineal o ramificado, que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 20. Ejemplos de grupos R^1 adecuados son grupos dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 2,4-di-(t-butil)-fenilo,



- 10 Un fosfito de alquilo preferido es un compuesto del tipo difosfito de pentaeritritol. Estos materiales tienen la estructura



donde R^2 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

- 15 Ejemplos específicos de fosfitos de alquilo preferidos son difosfito de (2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, difosfito de diestearilpentaeritritol y difosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil)pentaeritritol. Estos productos están disponibles comercialmente como Doverphos™ S-9228 (Dover Chemical Corporation), Doverphos™ S-682 (Dover Chemical Corporation) e Irgafos™ 126 (Ciba Specialty Chemicals).

- 20 Preferentemente, el compuesto de tipo fosfito de alquilo es soluble en el polímero alifático que contiene bromo en un grado de al menos 10, preferentemente al menos 20 y más preferentemente hasta al menos 40 partes de compuesto de fosfito de alquilo por 100 partes en peso del polímero alifático que contiene bromo.

- 25 De manera adecuada, el fosfito de alquilo está presente en una cantidad que va desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40 partes, preferentemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 30 partes y más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto alifático que contiene bromo. Una mezcla de un fosfato de alquilo con el compuesto alifático que contiene bromo y con el polímero en bruto contendrá generalmente al menos 0,0015, preferentemente al menos 0,0025, más preferentemente al menos 0,005 y todavía más preferentemente 0,01 partes en peso del fosfato de alquilo por 100 partes en peso del polímero en bruto (ppcr). Tal mezcla puede contener una cantidad tan alta como 40 ppcr del compuesto de tipo fosfato de alquilo, pero preferentemente el fosfato de alquilo no está en una cantidad mayor de 20 ppcr, más preferentemente no mayor de 8 ppcr, todavía más preferentemente no mayor de 4 ppcr e
- 30 incluso más preferentemente no mayor de 2 ppcr.

- 35 Adicionalmente, está presente en la mezcla un compuesto epoxi. El compuesto epoxi contiene en promedio al menos uno y preferentemente dos o más grupos epoxi por molécula. Preferentemente, el compuesto epoxi tiene un peso equivalente por grupo epóxido de no más de 2000, preferentemente no más de 1000 e incluso más preferentemente no más de 500. En realizaciones preferidas, el peso molecular del compuesto epoxi es al menos 1000. El compuesto epoxi puede ser bromado. Son adecuadas diversas resinas epoxi disponibles comercialmente. Pueden estar basadas, por ejemplo, en un compuesto de bisfenol, tal como varios diglicidiléteres de bisfenol A.

Pueden estar basados en un compuesto de bisfenol bromado. El compuesto epoxi puede ser una resina de novolac epoxi o una resina novolac de cresol epoxi. El compuesto epoxi puede ser un material completamente alifático, tal como un diglicidiléter de un poliéterdiol o un aceite vegetal epoxidizado. Ejemplos de compuestos epoxi disponibles comercialmente que son útiles en esta invención son: F2200HM y F2001 (de ICL Industrial Products), DEN 439 (de The Dow Chemical Company), Araldite ECN-1273 y ECN-1280 (de Huntsman Advanced Materials Americas, Inc.) y Plaschek 775 (de Ferro Chemical Co.).

De manera adecuada, el compuesto epoxi está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 40, preferentemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto alifático que contiene bromo. Una mezcla de un compuesto epoxi con el compuesto alifático que contiene bromo y el polímero en bruto contendrá, generalmente, al menos 0,0015, preferentemente al menos 0,0025, más preferentemente al menos 0,005 y todavía más preferentemente 0,01 partes en peso del compuesto epoxi por 100 partes en peso del polímero en bruto (ppcr). Tal mezcla puede contener una cantidad tan alta como 40 ppcr del compuesto epoxi, pero preferentemente el compuesto epoxi no está en una cantidad mayor de 20 ppcr, más preferentemente no mayor de 8 ppcr, todavía más preferentemente no mayor de 4 ppcr e incluso más preferentemente no mayor de 2 ppcr.

Tanto el fosfito de alquilo como el compuesto epoxi están presentes en la mezcla. Tanto el compuesto de fosfito de alquilo como el compuesto epoxi están presentes, cada uno de ellos, en una cantidad comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 40 o entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 partes en peso por 100 partes en peso del polímero alifático que contiene bromo. Preferentemente, la mezcla contiene de 0,0015 a 20, especialmente de 0,005 a 2 ppcr de compuesto epoxi y de 0,0015 a 20, preferentemente de 0,005 a 2 ppcr y más preferentemente de 0,01 a 1,2 ppcr de compuesto de fosfito de alquilo.

Pueden estar presentes otros estabilizantes y/o colectores de ácidos, además del fosfito de alquilo y del compuesto epoxi. Ejemplo de tales materiales son, por ejemplo, materiales inorgánicos como pirofosfato de tetrasodio, hidrocálumita, hidrotalcita y arcillas similares a la hidrotalcita; compuestos polihidroxílicos que tienen un peso molecular de 1000 o inferior, como pentaeritritol, dipentaeritritol, glicerol, xilitol, sorbitol o manitol, o ésteres parciales de los mismos; y estabilizantes de organoestaño que pueden ser alilofílicos y/o dienofílicos. Entre los compuestos de organoestaño se incluyen, por ejemplo, tioglicolatos de alquilestaño, mercaptopropionatos de alquilestaño, mercaptidas de alquilestaño, maleatos de alquilestaño y alquilmaleatos de alquilestaño, en los que los grupos alquilo se escogen entre metilo, butilo y octilo. Están disponibles comercialmente compuestos adecuados de organoestaño y son suministrados por empresas como Ferro Corporation (por ejemplo, Thermchek™ 832, Thermchek™ 835) y Baerlocher GmbH (por ejemplo, Baerostab™ OM 36, Baerostab™ M25, Baerstab™ MSO, Baerostab™ M63, Baerostab™ OM 710S).

Generalmente, se prefiere no usar más de aproximadamente 0,5 ppcr en el conjunto, de tales materiales inorgánicos, compuestos polihidroxílicos y estabilizantes de organoestaño, puesto que estos materiales tienden a plastificar el polímero y/o a interferir con la estructura celular si se emplean en una cantidad muy grande. En particular, la cantidad de estabilizante de organoestaño no es mayor, preferentemente, de 0,5 ppcr y, si está presente, preferentemente lo está a un nivel comprendido entre 0,1 y 0,4 ppcr. En algunas realizaciones, estos materiales están ausentes de la composición.

La mezcla del polímero en bruto y del polímero alifático que contiene bromo se procesa en estado fundido en presencia del fosfito de alquilo y del compuesto epoxi. En otros casos, pueden estar presentes ingredientes opcionales según sea necesario o se desee para la operación específica de procesado del fundido.

Para los objetivos de esta invención, el procesado por fusión supone crear un fundido del polímero en bruto y del polímero alifático que contiene bromo, conformar el fundido y luego enfriarlo hasta solidificarlo y formar un artículo. Diversas operaciones de procesado por fusión están dentro del alcance de esta invención, como la extrusión, el moldeo por inyección, el moldeo por compresión, el moldeo por colada y otras similares. La operación de procesado por fusión de mayor interés es la formación de espumas por extrusión. En cada caso, la operación de procesado por fusión se puede dirigir de cualquier forma que resulte conveniente. Aparte de la presencia del polímero alifático que contiene bromo, del fosfito de alquilo y del compuesto epoxi, las operaciones de procesado por fusión pueden ser completamente convencionales.

Otros aditivos que pueden estar presentes durante la operación de procesado por fusión son, por ejemplo, lubricantes como estearato de bario o estearato de zinc; estabilizantes UV, pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, sinergizantes retardantes de llama, bloqueadores de IR y similares.

La formación de espumas por extrusión se lleva a cabo conformando un fundido presurizado que contiene el polímero en bruto, el polímero alifático que contiene bromo, un agente de soplado, el fosfito de alquilo y el compuesto epoxi y otros aditivos que puedan ser útiles. Una vez mezcladas las materias primas y fundidos los polímeros, se obliga al gel resultante a atravesar un orificio para pasar a una zona de menos presión, en la cual el agente de soplado se expande y el polímero se solidifica para formar una espuma. La espuma extruida puede tener forma de lámina u hoja (con un espesor de hasta un máximo de 12 mm (media pulgada)) o de una plancha (con un

espesor entre 12 mm (1/2 pulgada) y 30 cm (12 pulgadas) o más, o cualquier otra forma conveniente. La espuma se puede extruir para formar una espuma de filamentos unidos si se desea.

Las diversas materias primas se pueden alimentar al equipo de procesado de manera individual o en diversas combinaciones. Por ejemplo, el fosfito de alquilo y la resina epoxi se pueden premezclar con el polímero alifático que contiene bromo, o con el polímero en bruto, o con ambos. De forma similar, el polímero alifático que contiene bromo se puede introducir como un componente separado, o se puede premezclar de alguna forma con el polímero en bruto. Se puede hacer una premezcla en forma de mezcla en seco de partículas del polímero en bruto y partículas del polímero alifático que contiene bromo. De manera alternativa, o adicionalmente, el polímero en bruto y el polímero alifático que contiene bromo se pueden mezclar por fusión antes de la operación de procesado en estado fundido y se pueden introducir partículas de la mezcla o la mezcla fundida como tal a la operación de procesado del fundido. Generalmente se prefiere introducir el agente de soplado en forma de corriente separada después de que se hayan fundido los materiales poliméricos.

El agente de soplado en un proceso de formación de espumas por extrusión puede ser de tipo exotérmico (químico) o de tipo endotérmico (físico). Son especialmente adecuados los agentes de soplado físicos, como dióxido de carbono, diversos hidrocarburos, hidrofluorcarburos, agua, alcoholes, éteres e hidroclofluorcarburos.

Las operaciones de procesado de material fundido tienden a producir una cierta cantidad de material de desecho. Esto es especialmente cierto para las operaciones de formación de espumas por extrusión debido a la producción de espuma "fuera de especificación", especialmente durante los arranques y durante los desajustes del proceso y debido a que cierta cantidad de fabricación se lleva a cabo, a menudo, después de preparada la espuma. Cuando es posible, es conveniente reciclar el material de desecho en el proceso para disminuir las pérdidas de materia prima y mejorar, de este modo, la economía del proceso. Sin embargo, no se puede reciclar el material de desecho si contiene cantidades significativas de geles, o si forma cantidades significativas de geles cuando se recicla a través del proceso.

Los geles son masas de material polimérico que, debido a la reticulación química, ya no son termoplásticos y no son dispersables o deformables de manera uniforme en el polímero en bruto fundido o en el polímero alifático que contiene bromo. El polímero alifático que contiene bromo es algo susceptible a la formación de geles, debido principalmente a que puede contener dobles enlaces carbono-carbono alifáticos residuales y/o a que puede eliminar HBr durante la operación de procesado del fundido para generar dobles enlaces carbono-carbono alifáticos. Los dobles enlaces carbono-carbono representan sitios que se pueden comprometer en reacciones de reticulación para formar especies y geles de peso molecular más alto.

Cuando se recicla material de desecho en el proceso, moléculas específicas del polímero alifático que contiene bromo pueden pasar a través de la operación de procesado del fundido de muchas maneras. Cuantas más veces pase un polímero alifático que contiene bromo por una etapa de procesado de fundido, mayor es la posibilidad de que experimente reticulación y forme geles.

La combinación del fosfito de alquilo y del compuesto epoxi funciona generalmente especialmente bien para evitar que el polímero alifático que contiene bromo forme geles durante el procesado del fundido. Esto facilita notablemente el uso del polímero alifático que contiene bromo en operaciones de procesado del fundido, notablemente en operaciones de formación de espumas por extrusión, en las cuales el material de desecho procedente del proceso se recicla en la operación de procesado del fundido.

El artículo producido en la operación de procesado del fundido se puede usar de la misma forma que los artículos similares hechos en otras operaciones de procesado de material fundido. Cuando el artículo es una espuma, preferentemente la espuma tiene una densidad de hasta un máximo de 80 kg/m^3 , más preferentemente hasta un máximo de 64 kg/m^3 e incluso más preferentemente hasta un máximo de 48 kg/m^3 . La espuma que se usa como aislante térmico está preferentemente en forma de tableros que tienen una densidad de 24 a 48 kg/m^3 . La espuma en bloques grandes tiene preferentemente una densidad de 24 a 64 kg/m^3 , más preferentemente de 28 a 48 kg/m^3 . Las espumas tienen preferentemente un tamaño de celdilla promedio comprendido en el intervalo de 0,1 mm a 4,0 mm, especialmente de 0,1 mm a 0,8 mm, determinado mediante el método ASTM D3576. La espuma puede ser predominantemente de celdillas cerradas, es decir, puede contener 30 % o menos, preferentemente 10 % o menos e incluso más preferentemente 5 % o menos de celdillas abiertas, según se determina mediante el método ASTM D6226-05. Según la invención, se pueden producir espumas de celdillas más abiertas.

Las espumas para tableros fabricadas según la invención son útiles como espumas para aislamiento en edificios, como parte de montajes en paredes o en techos. Otras espumas fabricadas según el método de la invención se pueden usar como bloques decorativos, en aislamiento de tuberías y en aplicaciones de cimientos de hormigón moldeado.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplos 1-4

Se realizan experimentos de cribado para evaluar la capacidad de diversos estabilizantes de evitar la gelificación inducida por el calor en un polímero de butadieno bromado. El polímero de butadieno bromado de los experimentos de cribado es un polímero tribloque de estireno / butadieno / estireno que contiene 60 % en peso de butadieno antes de la bromación. Este polímero de partida se bromo utilizando bromo elemental como agente de bromación según se describe en el documento de la patente WO2008/021418 y el material bromado resultante tiene un contenido de bromo de 62 % en peso. Después de la bromación queda el tres por ciento de los dobles enlaces carbono-carbono alifáticos del polímero de partida. El 3,5 % de los enlaces carbono-bromo C-Br están en átomos de carbono alílicos o terciarios, que son menos estables térmicamente que los otros enlaces C-Br de la estructura.

En cada experimento de cribado, el butadieno bromado se mezcla por fusión con un estabilizante en la cantidad que se muestra en la tabla 1 que va a continuación. El material mezclado se muele en un mortero y se maja bien y luego se sumerge en cloruro de metileno en una proporción de 1 g de mezcla por cada 10 ml de cloruro de metileno. Se moldea por laminación una película de esta mezcla y se seca en un horno de vacío a 30 °C. En cada caso la película de muestra se equilibra a 30 °C bajo nitrógeno durante 5 minutos y luego se calienta hasta 180 °C en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 20 °C/minuto en un analizador termogravimétrico (ATG). Las muestras se mantienen a 180 °C durante 20 minutos y luego se enfrían hasta 30 °C a la velocidad de 50 °C/minuto, siempre bajo nitrógeno. La muestra se coloca luego en 2 ml de cloruro de metileno y se inspecciona visualmente para determinar si se disuelve el polímero de butadieno bromado. La presencia de material no disuelto y/o gelificado indica que en las condiciones del régimen de calentamiento realizado se ha producido reticulación y de este modo indica la eficacia de los diversos estabilizantes probados para evitar la reticulación inducida térmicamente.

Además, se evalúa usando análisis termogravimétrico la temperatura de pérdida del 5 % de peso del producto tratado con calor. Se analizan 10 miligramos de la mezcla de polímeros utilizando un dispositivo TA Instruments modelo Hi-Res TGA 2950 o equivalente, con un flujo de nitrógeno gaseoso de 60 mililitros por minuto (ml/min) y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo desde temperatura ambiente (nominalmente 25 °C) hasta 600 °C. Se controla la masa perdida por la muestra durante la etapa de calentamiento y la temperatura a la cual la muestra ha perdido el 5 % de su peso a 100 °C (después, es decir, después de que los productos volátiles se hayan eliminado) se denomina temperatura de pérdida del 5 % de peso (5% WLT por sus siglas en inglés).

En la tabla 1 se indican los diversos estabilizantes evaluados, la cantidad de estabilizante usada en cada caso, la solubilidad después del envejecimiento térmico y la 5 % WLT, en cada caso.

Tabla 1

Tipo de estabilizante	Cantidad, partes / 100 partes de resina	5% WLT	¿Soluble después de envejecimiento?
Ninguno	0	195	No
difosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil)-pentaeritritol ¹	4	243	Sí
difosfito de diestearilpentaeritritol ²	8	241	Sí
difosfito de (2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol ³	8	246	Sí
Resina epoxi cresol novolac	14	237	No
Aceite de soja epoxidado	14	218	No
Resina epoxi bromada	14	225	No
Sulfuro de éster modificado ⁴	8	210	No
Antioxidante comercial A ⁵	8	ND	No
Antioxidante comercial B ⁶	8	195	No
Antioxidante comercial C ⁷	8	207	No

Tipo de estabilizante	Cantidad, partes / 100 partes de resina	5% WLT	¿Soluble después de envejecimiento?
Antioxidante comercial D ⁸	8	200	No
Estabilizante de organoestaño comercial A ⁹	8	226	No
Maleato de dioctilestaño	8	233	No
BHT	8	ND	No
Estabilizante de organoestaño comercial B ¹⁰	8	ND	No
Fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)	8	202	No

¹Irganox™ 126, de Ciba, CAS No. 26741-53-7. ²Doverphos™ S682, de Dover Chemical Corporation. ³Doverphos™ S9228 de Dover Chemical Corporation. ⁴Irganox™ PS800FL8, de Ciba, CAS No. 123, 28-4. ⁵Irganox™ 38, de Ciba, CAS No. 145650-60-8. ⁶Irganox™ 565, de Ciba, CAS No. 991-84-4. ⁷Irganox™ 1076, de Ciba, CAS No. 2082-79-3. ⁸Irganox™ B215, de Ciba. ⁹Baerostab™ 0M36, de Baerolocher GmbH. ¹⁰Thermchek 835 de Ferro Corporation.

5 Tomando como base los experimentos de cribado, se identificaron los materiales: difosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil)-pentaeritritol, difosfito de diestearil-pentaeritritol y difosfito de (2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol como los que proporcionan una buena supresión de la reticulación en el polímero de butadieno bromado así como un aumento significativo del parámetro 5% WLT.

10 Se preparó como sigue una mezcla de: 50 gramos de una resina de poliestireno de calidad espuma comercial, 1,5 gramos del mismo copolímero de bloques estireno/butadieno/estireno bromado y 0,25 gramos de una resina epoxi novolac cresol. La resina de poliestireno se cargó en un Haake Rheocord™ 90 con un controlador y bol de mezcla que contenía mezcladores de tipo patines. Se precalentó el bol a 180 °C. El poliestireno se mezcló durante 2 minutos a 40 rpm y luego se añadieron el copolímero bromado y la resina epoxi en forma de mezcla seca. Se continúa la mezcla durante otros 8 minutos a la misma temperatura y con la misma velocidad. La mezcla resultante se denomina Ejemplo 1.

15 Los Ejemplos 2-7 y la muestra de comparación A se fabrican de la misma forma variando el conjunto de estabilizantes en cada caso. El conjunto de estabilizantes en cada caso es como se indica en la tabla 2 que va a continuación. La muestra de comparación A no contiene conjunto de estabilizantes.

20 La cantidad de copolímero de bloques bromado que permanece soluble (y, en consecuencia, sin gelificar) en cada uno de los ejemplos 1-7 y en la muestra de comparación A se estima de la forma siguiente. En cada caso, la muestra se disuelve en tolueno y se filtra y se determina el contenido de bromo tanto en la disolución original sin filtrar como en la disolución filtrada mediante fluorescencia de rayos X, utilizando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva de tramo alto. Los estándares de calibración se preparan a partir de muestras puras del polímero de butadieno bromado, utilizando el método de corrección del pico Compton. La proporción de este contenido de bromo medido se correlaciona con el porcentaje de polímero de butadieno bromado reticulado. Los valores estimados en cada caso se reportan en la tabla 2. En cada caso, se cree que el margen de error está en el intervalo de ± 5 puntos porcentuales.

25 Una parte de cada mezcla se calienta de forma separada hasta 230 °C en un analizador termogravimétrico y se mantiene a esa temperatura. Se determina el tiempo necesario para el cual la muestra presenta una pérdida de peso medible, como indicación de estabilidad térmica de la muestra. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo o muestra comparativa número	Maleato de dioctilestaño, ppcr	Difosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil) pentaeritritol, ppcr	Resina epoxi de cresol y novolac, ppcr	% de copolímero de bloques bromado soluble ¹	Tiempo de inicio a 230 °C, min ²
A*	0	0	0	30	5,7

Ejemplo o muestra comparativa número	Maleato de dioctilestaño, ppcr	Difosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil) pentaeritritol, ppcr	Resina epoxi de cresol y novolac, ppcr	% de copolímero de bloques bromado soluble ¹	Tiempo de inicio a 230 °C, min ²
1*	0	0	0,5	48	9,7
2*	0	0	1,0	59	16,8
3	0	0,2	0,5	61	16,1
4	0	0,4	0,5	63	17,3
5*	0,2	0	0,5	54	15,9
6	0,2	0,2	0,5	43	19,9
7	0,4	0,2	0,5	42	19,2

¹Porcentaje en peso del copolímero de bloques de butadieno bromado que permanece sin gelificar después de tratamiento a 180 °C en el mezclador Haake. ²Tiempo necesario a 230°C antes de que la muestra presente evidencias de degradación (como pérdida de peso). *No es un ejemplo de la invención.

El copolímero de butadieno bromado usado en este conjunto de experimentos contiene un nivel algo alto de bromo enlazado débilmente a átomos de carbono alílicos o terciarios. Cuando no está presente un conjunto de estabilizantes (muestra A para comparación), el copolímero se gelifica de manera muy significativa y empieza a mostrar degradación térmica después de menos de 6 minutos a 230°C. La adición de una resina epoxi sola, como se muestra en los ejemplos para comparación 1 y 2, disminuye la formación de geles y proporciona una mayor estabilidad térmica. Sin embargo, un uno por ciento en peso de la resina epoxi (como en el caso del ejemplo de comparación 2) es un nivel algo alto, puesto que la resina epoxi puede plastificar el poliestireno cuando está presente a dicho nivel. De acuerdo con ello, es conveniente reducir la carga de resina epoxi y mantener resultados equivalentes o mejores.

El ejemplo 3 muestra el efecto de sustituir la mitad de la resina epoxi usada en el ejemplo 2 por 0,2 % del fosfito de alquilo. La gelificación que se produce es comparable en estos dos casos y solo se observa una pequeña pérdida de estabilidad térmica en el ensayo de envejecimiento térmico a 230 °C.

El ejemplo 4 muestra que al aumentar el nivel de fosfito de alquilo hasta 0,4 % la gelificación se reduce de manera significativa y que la mezcla es ligeramente más estable térmicamente. El nivel total de aditivos permanece por debajo del nivel del ejemplo 2.

Los ejemplos 5 (para comparación), 6 y 7 muestran el efecto de añadir una pequeña cantidad de un estabilizante compuesto orgánico de estaño a las mezclas de los ejemplos 1 (para comparación) y 3. En cada caso, la estabilidad térmica mejora de manera significativa. Queda menos butadieno bromado soluble que en los ejemplos de comparación 1 o 3, pero esto se puede deber a un cambio en el parámetro de solubilidad provocado por la presencia del estabilizante de organoestaño, más bien que por una reducción en la eficacia del conjunto de estabilizantes. Cuando el nivel es del 0,4 %, el estabilizante de organoestaño puede empezar a interferir con la estructura celular de una espuma de poliestireno.

Ejemplos 8-17 y muestra de comparación B

Los ejemplos 8-17 y la muestra de comparación B se producen de la misma forma que los ejemplos previos. En este caso, el polímero de butadieno bromado es un polímero tribloque de estireno / butadieno / estireno que contiene 60 % en peso de butadieno antes de la bromación. Este polímero de partida se bromo utilizando un bromuro de amonio cuaternario como agente bromante, como se describe en el documento de la patente WO2008021417. El material bromado resultante tiene un contenido de bromo de 63 %. El polímero de butadieno bromado contiene 7 % de dobles enlaces carbono-carbono alifáticos residuales. Menos del 1 % de los enlaces carbono-bromo en este polímero bromado están en átomos de carbono alílicos o terciarios. Las mezclas de antioxidantes usadas en este conjunto de experimentos son las indicadas en la tabla 3. La cantidad de polímero de butadieno bromado soluble en cada mezcla y el tiempo de inicio de degradación a 230 °C en cada mezcla se determinan como se describe en los ejemplos previos. Los resultados se indican en la tabla 3.

Tabla 3

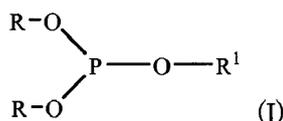
Ejemplo o muestra de comparación número	Difosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil) pentaeritritol, ppcr	Difosfito de (2,4-dicumilfenil) pentaeritritol, ppcr	Difosfito de diestearil-pentaeritritol, ppcr	Resina epoxi de cresol y novolac, ppcr	% de copolímero de bloques bromado soluble	Tiempo de inicio a 230 °C, min ²
B*	0	0	0	0	58	7
8	0	0	0	0,5	87	10
9*	0,4	0	0	0	83	10
10*	0,8	0	0	0	90	11
11	0,4	0	0	0,5	89	22
12*	0	0,4	0	0	84	11
13*	0	0,8	0	0	88	11
14	0	0,4	0	0,5	91	27
15*	0	0	0,4	0	88	12
16*	0	0	0,8	0	89	11
17	0	0	0,4	0,5	88	22

* No es un ejemplo de la invención.

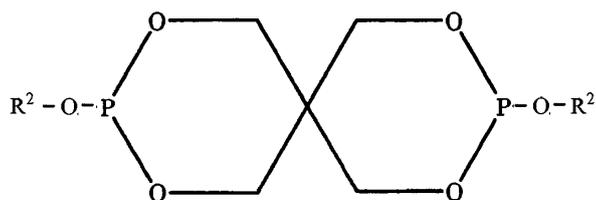
5 Los datos de la tabla 3 muestran que cada uno de los compuestos: difosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil)-pentaeritritol, difosfito de (2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diestearil-pentaeritritol y resina epoxi de novolac y cresol son eficaces para disminuir la gelificación del polímero de butadieno bromado y para retrasar la degradación del polímero de butadieno bromado. Sin embargo, aumentar los niveles de fosfitos de 0,4 a 0,8 ppcr tiene un pequeño efecto beneficioso adicional. Cuando se usan juntos el fosfito de alquilo y la resina epoxi novolac de cresol (como en los ejemplos 11, 14 y 17), se observa un aumento muy significativo del tiempo de inicio de degradación a 230 °C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende: (a) un polímero en bruto , (b) un polímero alifático que contiene bromo y (c) una mezcla de al menos un fosfito de alquilo y al menos un compuesto epoxi.
- 5 2. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la cual hay de 1 a 40 partes en peso de compuesto epoxi por cada 100 partes en peso del polímero alifático que contiene bromo.
3. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la cual hay de 1 a 40 partes en peso de fosfito de alquilo por cada 100 partes en peso del polímero alifático que contiene bromo.
4. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el polímero alifático que contiene bromo es un homopolímero de butadieno bromado o un copolímero de bloque estireno/butadieno bromado.
- 10 5. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el polímero alifático que contiene bromo es un copolímero de estireno y alilmaleimida; un poliéster alifáticamente insaturado; un éter de alilo de una resina novolac o un polímero o copolímero ROMP.
6. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la cual el polímero en bruto es un polímero o copolímero de estireno.
- 15 7. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que está en forma de una espuma.
8. La composición polimérica de cualquier reivindicación precedente, en la cual el fosfito de alquilo contiene al menos un grupo



- 20 en el cual cada grupo R es un grupo alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, o los dos grupos R juntos forman un grupo divalente, que puede estar sustituido, que se une a los átomos -O- adyacentes a través de un carbono alifático, para formar una estructura en anillo que incluye una unión -O-P-O- y el grupo R¹ es otro grupo R, o un grupo arilo, o un grupo arilo sustituido.
9. La composición polimérica de cualquier reivindicación precedente, en la que el fosfito de alquilo es un compuesto de tipo difosfito de pentaeritritol que tiene la estructura



- 25 en la cual cada R² es un grupo alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.
10. La composición polimérica de cualquier reivindicación precedente, en la cual el fosfito de alquilo es difosfito de bis-(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, difosfito de dietearilpentaeritritol o dfosfito de di-(2,4-di-(t-butil)fenil)pentaeritritol.
- 30 11. Un método para producir una composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende procesar en estado fundido una mezcla que contiene un polímero en bruto fundido y un polímero o copolímero alifático que contiene bromo en presencia de una mezcla de al menos un fosfito de alquilo y al menos un compuesto epoxi.