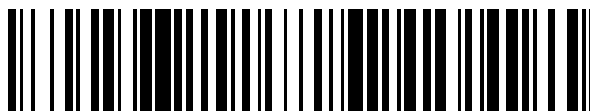


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 083**

51 Int. Cl.:

C08L 61/14 (2006.01)
C08F 8/20 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2009 E 11185887 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2410014**

54 Título: **Polímeros bromados como aditivos retardantes de la llama y sistemas de polímeros que contienen los mismos**

30 Prioridad:

26.02.2008 US 31476 P

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

26.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KING, BRUCE A.;
WORKU, ANTENEH y
STOBBY, WILLIAM GERALD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 436 083 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 bromados como aditivos retardantes de la llama y sistemas de polímeros que contienen los mismos

La presente invención se refiere a aditivos retardantes de la llama para polímeros orgánicos, y en particular a aditivos retardantes de la llama de polímeros bromados.

5 Los aditivos supresores de la llama (FR, del inglés Flame Suppressant) se añaden comúnmente a los productos de polímeros usados en la construcción y en otras aplicaciones. La presencia del aditivo FR permite a la espuma pasar las pruebas estándar de fuego, como las que se requieren en varias jurisdicciones. En estos productos de espuma se usan varios compuestos bromados de bajo peso molecular ($< \sim 1.000$ g/mol) como aditivos FR. Muchos de ellos, tal como el hexabromociclododecano, están bajo la presión reguladora y pública que puede dar lugar a restricciones en su uso, y por lo tanto existe un incentivo para encontrar un sustituto de los mismos.

10 Se han sugerido varios materiales bromados como aditivos FR. Estos incluyen, por ejemplo, varias moléculas pequeñas bromadas además de ciertos polímeros bromados. Entre los polímeros bromados que se han sugerido están los polímeros y copolímeros del butadieno, éteres de alilo de resina novolac bromados, poli (1,3-cicloalcaadieno)s bromados, y poli (4-vinilfenol éter de alilo) bromados. Un número de tales pequeñas moléculas bromadas y de polímeros bromados se describen en el Documento de Patente de Número WO 2007/019120.

15 Un aditivo FR alternativo para espumas de polímero extruido debe ser capaz de permitir que la espuma pase las pruebas estándar de fuego, cuando se incorpora en la espuma a niveles razonablemente bajos. Debido a que las espumas extruidas se procesan a temperaturas elevadas, es importante que el aditivo FR sea térmicamente estable a las condiciones de temperatura usadas en el proceso de extrusión. Para algunas espumas, tales como las espumas de copolímero de poliestireno y estireno, estas temperaturas son a menudo 180°C o superiores. Se encuentran varios problemas si el aditivo FR se descompone durante el proceso de extrusión. Estos incluyen la pérdida del agente FR y por lo tanto la pérdida de propiedades FR, y la generación de productos de descomposición (tales como el HBr) que a menudo son corrosivos y por lo tanto potencialmente peligrosos para los humanos y perjudiciales para el equipo operativo. El agente FR no debe causar una pérdida significativa de propiedades físicas deseables en el polímero. Es preferente que el aditivo FR tenga baja toxicidad y que no sea altamente biodisponible. Un tipo preferente de agente de soplado se puede producir económicamente a partir de materiales de partida fácilmente disponibles.

20 El Documento de Patente de Número WO 2007/0919120 describe espumas de polímero estirénico, especialmente espumas de polímero estirénico expandidas y/o extruidas, que son de llama retardada mediante el uso de uno o más aditivos retardante de la llama. Estos aditivos son i) un diéter de tetrabromobisfenol-S, cuyos grupos éter no contienen bromo y en donde al menos uno de los grupos éter es un grupo alilo; ii) un diéter de tetrabromo- bisfenol-S, en donde al menos uno de los grupos éter contiene bromo; iii) un benceno sustituido con un total de 6 sustituyentes sobre el anillo y en donde al menos 3 de los sustituyentes son átomos de bromo y al menos dos de los sustituyentes son grupos alquilo de C_{1-4} ; iv) alcohol tribromo- neopentilo; v) un bencentricarboxilato de tri(dibromoalquilo) en el que cada grupo dibromoalquilo contiene, independientemente, 3 a 8 átomos de carbono; vi) un polibutadieno bromado que está parcialmente hidrogenado y/o aril-terminado; vii) al menos un éter de alilo bromado de una resina novolac; viii) un poli(1,3-cicloalcaadieno) bromado; ix) un poli(4-vinilfenol éter de alilo) bromado; x) un N,TSP-fenilenebismaleimida bromada; xi) un N,N'-(4,4'-metilendifenil)bismaleimida bromada; xii) un N,N'-etilenbismaleimida bromada; xiii) etilenbis(dibromonorbornano-dicarboxamida); xiv) tetrabromo- bisfenol-A; o xv) a combinación de cualesquiera de dos o más de i) a xiv).

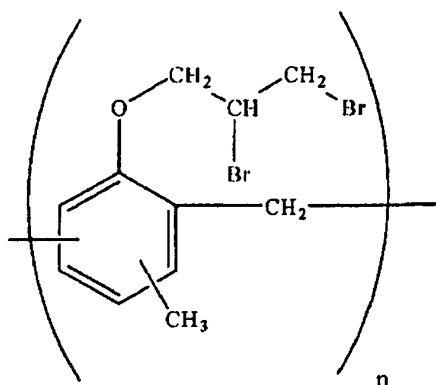
25 La presente invención es en un aspecto una composición de polímero que comprende un polímero combustible con un aditivo FR bromado mezclado en el mismo que es:

un 2,3-dibromopropil éter de una resina novolac de cresol.

30 Los aditivos FR bromados de la invención FR se preparan fácilmente a partir de polímeros de partida que son fácilmente disponibles y que en la mayoría de los casos son de coste bajo o moderado. Estos aditivos FR bromados se preparan fácilmente a partir de los polímeros de partida usando química directa. Estos aditivos FR en la mayoría de los casos tienen buena estabilidad térmica, y por esa razón por lo general se pueden procesar en las operaciones de procesado de fundido de polímeros tales como la formación de espumas por extrusión. Los aditivos FR son eficaces para impartir características FR a los polímeros combustibles, especialmente a los polímeros y copolímeros de estireno, a niveles razonables de uso.

35 Un aditivo retardante de la llama es un 2,3-dibromopropil éter de una resina novolac de cresol. Se puede preparar a partir de una resina de partida novolac de cresol, haciendo reaccionar secuencialmente la misma con hidruro de sodio para formar el correspondiente fenóxido, luego con bromuro de alilo para formar el éter de alilo, y luego con un agente de bromación. Los aditivos retardantes de este tipo incluye aquellos con la estructura idealizada:

40



en donde n representa el grado de polimerización y la sustitución del metilo sobre el anillo aromático está preferiblemente en la posición orto o para en relación al grupo 2,3-dibromopropil éter.

- 5 Se pueden usar diversos métodos de bromación para bromar las resinas de partida descritas anteriormente para producir los aditivos retardantes de la llama. En algunos casos, la resina de partida es convenientemente bromada en un disolvente usando una fuente de bromo elemental como el agente de bromación. El disolvente es uno que no sea reactivo con el polímero y que no participe en las reacciones de radicales libres con la fuente de bromo o con el bromo. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tetrahidrofurano, 10 cloruro de metileno, bromuro de metileno, bromoclorometano (CH_2BrCl) y *n*-heptano. Las condiciones adecuadas de bromación son bien conocidas y se describen, por ejemplo, en McCutcheon, *Org. Synth.* Vol. 3 E. C. Horning, Ed., John Wiley and Sons, Inc., Londres, 1955, páginas 526-528.

15 En otro enfoque de la bromación, la resina de partida es bromada usando un tribromuro de amonio cuaternario como el agente de bromación. Ejemplos adecuados de tribromuros de amonio cuaternarios incluyen tribromuro de feniltrialquilamonio, un tribromuro de benciltrialquilamonio o un tribromuro de tetraalquilamonio.

Las resinas de partida que contienen grupos epóxido se pueden bromar usando bromuro de litio o bromuro de hidrógeno como un agente de bromación.

En la técnica se conocen otras técnicas que también son útiles para la bromación de grupos de insaturación carbono-carbono y grupos epoxi.

- 20 Los aditivos retardantes de la llama anteriores pueden tener un número de peso molecular promedio de desde aproximadamente 500 a 250.000 ó más, con un peso molecular de desde aproximadamente 1.000 a 200.000, siendo especialmente preferente de 1.500 a 100.000. Las determinaciones del peso molecular para los propósitos de esta invención se determinaron por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno. Los aditivos retardantes de la llama contienen preferentemente al menos 10 %, más preferentemente al menos 20 %, en peso de bromo. El aditivo retardante de la llama puede contener cualquier cantidad mayor de bromo, tal como hasta el 80 %, hasta el 70 %, o hasta el 55 % en peso de bromo.

30 Para la mayoría de las aplicaciones, los aditivos retardantes de la llama preferentes de los tipos i) – vi) tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 35°C , preferentemente al menos 50°C . Se pueden usar aditivos retardantes de la llama con una menor temperatura de transición vítrea, pero tienden a ser líquidos o sólidos pegajosos, y por esa razón, en algunos casos son más difíciles de manejar y de mezclarse con el polímero combustible. El aditivo retardante de la llama debe tener una temperatura de transición vítrea de no mayor de 200°C , preferentemente no mayor de 150°C , con el fin de facilitar el procesado por fundido.

35 Los aditivos retardantes de la llama de la invención que tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de 20°C , o incluso por debajo de 0°C , son los más útiles en los procesos de polimerización en suspensión, particularmente si son solubles en el monómero o en la mezcla de monómeros que se van a polimerizar. Estos aditivos de baja temperatura de transición vítrea tienden a ser líquidos o sólidos pastosos. Estos se pueden incorporar a un proceso de polimerización en suspensión para hacer perlas de polímero expandible que contienen el aditivo retardante de la llama, que luego se pueden usar para hacer la espuma de perlas. También se pueden usar aditivos retardantes de la llama de mayor T_g que sean solubles en el monómero o en la mezcla de monómeros en los procesos de polimerización en suspensión.

40 Los materiales retardantes de la llama son útiles como aditivos retardantes de la llama para una variedad de polímeros combustibles. "Combustible" en la presente invención simplemente significa que el polímero es capaz de ser quemado. Polímeros combustibles de interés incluyen poliolefinas tales como polietileno (incluidos los copolímeros de etileno tales como los copolímeros de etileno- α -olefina); polipropileno y demás; policarbonatos y

mezclas de policarbonatos tales como las mezclas de un policarbonato con un poliéster, una resina de acrilonitrilo-estireno-butadieno o poliestireno; poliamidas; poliésteres; resinas epoxi; poliuretanos; y polímeros de monómeros de vinil- aromáticos, además de otros polímeros inflamables en los que se puede disolver o dispersar el aditivo retardante de la llama.

- 5 Los polímeros y copolímeros de monómeros de vinil- aromáticos son de particular interés como el polímero combustible. Un monómero de "vinil- aromático" es un compuesto aromático con un grupo etilénicamente insaturado polimerizable unido directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Los monómeros de vinil- aromático incluyen materiales no sustituidos, tales como estireno, divinil- benceno y vinil- naftaleno, además de compuestos que están sustituidos en el grupo etilénicamente insaturado (tal como, por ejemplo alfa-metil- estireno), y/o están sustituidos en el anillo. Los monómeros de vinil- aromático de anillo sustituido incluyen aquellos con grupos halógeno, alcóxilo, nitro o alquilo sustituido y no sustituido unidos directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Ejemplos de tales monómeros vinil- aromáticos 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. Monómeros vinil- aromáticos preferentes son estireno, alfa-metil- estireno, 4-metil- estireno, divinil- benceno y mezclas de los mismos.
- 10
- 15 Polímeros combustibles especialmente preferentes son poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-ácido acrílico, y resinas de estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS, del inglés styrene-acrylonitrile-butadiene). El poliestireno es un polímero combustible especialmente preferente.

Otro polímero combustible de interés es un copolímero aleatorio, de bloque o de injerto de butadieno y al menos un monómero de vinil- aromático.

- 20 Los polímeros expandidos de cualquiera de estos tipos son de interés. Un polímero combustible expandido tiene convenientemente una densidad de espuma de desde aproximadamente 16 a aproximadamente 480 kg/m³ (aproximada 1 a 30 libras por pie cúbico (pcf, del inglés pounds per cubic feet)), especialmente de aproximadamente 19,2 a aproximadamente 160 kg/m³ (1,2 a 10 pcf), y lo más preferentemente de aproximadamente 19,2 a aproximadamente 64 kg/m³ (1,2 a 4 pcf).
- 25 En la fabricación de espumas extruidas se prefieren los anteriores aditivos retardantes de la llama con una temperatura al 5 % de pérdida de peso de al menos 180°C, preferentemente al menos 200°C, determinada por la prueba anterior, ya que su relativamente buena estabilidad térmica permite que sean procesados en el proceso de extrusión de espumas por el cual se hace la espuma. La temperatura al 5 % de pérdida de peso se mide por análisis termogravimétrico tal como sigue: se analizan ~10 miligramos del aditivo retardante de la llama mediante un TA Instruments modelo Hi-Res TGA 2950 o un dispositivo equivalente, bajo un flujo de nitrógeno gaseoso y una velocidad de calentamiento de 10°C/min durante un intervalo de desde 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 al 5 % de pérdida de peso (5 % WLT, del inglés 5 % Weight Loss Temperature). Este método proporciona una temperatura a la que una muestra ha experimentado una pérdida acumulada de peso del 5 % en peso, en base al peso inicial de la muestra. Cuando se usa junto con un polímero combustible que se va a procesar por fundido (ya sea para mezclarlo con el polímero combustible o para procesar la mezcla en un artículo tal como una espuma, pieza extruida, pieza moldeada, y demás), el aditivo retardante de la llama preferentemente exhibe una 5 % WLT al menos tan alta como la temperatura máxima que el aditivo retardante de la llama experimentará durante la operación de procesado por fundido.
- 30
- 35
- 40

- Se incorpora suficiente cantidad del anterior aditivo retardante de la llama en el polímero combustible para mejorar el comportamiento del polímero combustible en una o más pruebas estándar de fuego. Una cantidad adecuada es típicamente al menos uno por ciento en peso, o al menos 2 por ciento en peso o al menos 3 por ciento en peso, en base al peso del polímero y del aditivo retardante de la llama. La cantidad del aditivo retardante de la llama puede ser tanto como 25 por ciento en peso, o tanto como 15 por ciento en peso, o tanto como 10 por ciento en peso.
- 45

- La cantidad de retardante de la llama que se usa alternativamente (o además) se puede expresar en términos del contenido de bromo de la mezcla polímero combustible/aditivo retardante de la llama. Este contenido de bromo en dicha mezcla es adecuadamente al menos 0,5 por ciento en peso, más adecuadamente al menos 1,0 por ciento en peso y aún más adecuadamente al menos 1,5 por ciento en peso, hasta 20 por ciento en peso, más adecuadamente hasta 10 por ciento en peso e incluso más adecuadamente hasta 5 por ciento en peso.
- 50

- Se puede usar una cualquiera o más de varias pruebas para indicar una mejora en comportamiento FR. Pruebas estandarizadas adecuadas incluyen una medición del Índice de Oxígeno Limitante (LOI, del inglés Limiting Oxygen Index), según la norma ASTM D2863; y varias pruebas de tiempo de extinción o pruebas de propagación de la llamas, tales como el conocido PF-7 (descrito más adelante) y las pruebas de las normas DIN 4102 parte 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 ó EN ISO 11925-2 que se usan en Alemania, Francia, Suiza y Europa, respectivamente.
- 55

La mejora se establece en el método LOI si el índice de oxígeno limitante de la espuma de polímero extruido se incrementa en al menos 0,5 unidades, preferentemente en al menos 1,0 unidades, y lo más preferentemente al menos 2 unidades, en comparación con una espuma obtenida de otra manera que no contiene un aditivo FR. El

comportamiento FR en la prueba de LOI se puede aumentar tanto como 8 unidades o más. Una espuma de polímero o copolímero de estireno extruido que contiene un aditivo retardante de la llama de la invención puede exhibir un LOI de al menos 21 %, preferentemente al menos 22 %, y más preferentemente al menos 24 %.

5 Otra prueba de fuego es una medida del tiempo de extinción, conocido como PF-7, que se determina según el método descrito por A. R. Ingram en *J. Appl. Poly. Sci.* 1964, 8, 2485-2495. Esta prueba mide el tiempo requerido para que se extingan llamas cuando se expone una muestra de polímero a una llama de ignición en condiciones específicas y a continuación se retira la fuente de ignición. Una mejora en el comportamiento en esta prueba se indica por un más corto tiempo requerido para que se extingan las llamas. El tiempo requerido para la extinción en virtud de esta prueba, cuando la muestra del polímero contiene un aditivo retardante de la llama de la invención, se reduce preferentemente en al menos un segundo, más preferentemente en al menos 3 segundos, y aún más preferentemente en al menos de 5 segundos, en comparación a cuando la muestra de polímero no contiene un aditivo FR. Es deseable un tiempo de extinción en la prueba PF-7 menor de 15 segundos, preferentemente menor de 10 segundos y más preferentemente menor de 5 segundos.

15 La mejora se indica en otras pruebas de propagación de la llama o de tiempo de extinción tales como las pruebas de las normas DIN 4102 parte 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 y EN ISO 11925-2 mediante una calificación de "pasa" o, alternativamente, por una reducción en la altura de la llama, en el tiempo de extinción de la llama y/o en la formación de gotas de combustión, tal como se especifica en los métodos de ensayo individuales, en comparación con una muestra similar de polímero que no contiene un aditivo FR.

20 Los polímeros no celulares pueden comportarse de manera diferente a los polímeros espumados en las distintas pruebas. Del mismo modo, los aditivos retardantes de la llama particulares pueden proporcionar un mayor beneficio en un sistema de polímero no celular que en un polímero celular, o vice-versa. Los polímeros celulares a menudo presentan un problema más difícil de afrontar que los polímeros no-celulares, en parte debido a la mayor área superficial de los polímeros celulares.

25 Las mezclas de polímeros según la invención pueden incluir otros aditivos tales como otros aditivos retardantes de la llama, ayudantes de retardantes de la llama, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz ultravioleta, agentes nucleantes, antioxidantes, agentes espumantes, eliminadores de ácido y agentes colorantes.

30 Las mezclas de polímeros que contienen un aditivo retardante de la llama según la invención se pueden fundir o procesar en disolución para formar una amplia variedad de productos. Los productos expandidos (celulares) son de interés debido a su uso en varias aplicaciones del sector de la automoción y de la construcción, en los que la resistencia al fuego es una preocupación. Los productos de polímero expandido pueden tener una densidad aparente de 10 pcf o menos, más típicamente de 1,5 a 5 pcf y especialmente de 1,5 a 3 pcf. Los polímeros expandidos de polímeros de vinil- aromático, polímeros de butadieno y copolímeros de polímeros de vinil- aromático y/o polímeros de butadieno, tales como se han descrito antes, son de particular interés. Los polímeros expandidos se pueden usar, por ejemplo, como materiales aislantes y/o de amortiguamiento en el sector de la construcción, en el hogar, en el sector de la automoción y en otras aplicaciones. Los polímeros expandidos de la invención también se pueden usar como una capa de amortiguación o base para moquetas. Los polímeros no celulares también se pueden hacer según la invención.

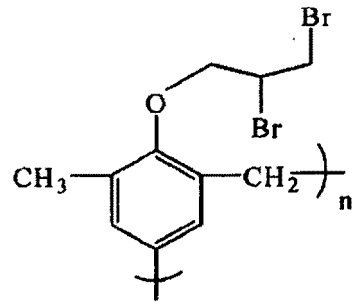
El siguiente ejemplo se proporciona para ilustrar la invención, pero no para limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

40 Ejemplo

Se añade bajo nitrógeno una resina novolac de o-cresol (9,8 g, 0,082 moles) y DMF (70 ml) a un matraz de tres bocas de 250 ml. Se añade NaH (2,55 g, 0,106 moles) lentamente a la disolución agitada. Luego se añade gota a gota bromuro de alilo (14,9 g, 0,123 moles) durante 30 minutos. La reacción continúa durante 19 horas a temperatura ambiente. Se filtran los sólidos y se añaden 70 ml de tolueno. La disolución resultante se lava con 70 ml de agua. El producto éter de alilo de resina novolac de o-cresol se aísla por evaporación del tolueno, luego se seca durante la noche en un horno a vacío a 60 °C.

50 El éter de alilo de novolac de o-cresol (5,95 g, 0,037 moles de doble enlace) se disuelve en dicloroetano (DCE, 30 ml). Se añaden bromuro de tetratetramonio (TEAB, 9,75 g, 0,046 moles) y DCE (25 ml), y luego bromo (5,9 g, 0,037 moles) a una botella separada. La disolución resultante del tribromuro de tetraetilamonio (TEAB) luego se añade lentamente a la disolución de éter de alilo de novolac de o-cresol. Después de 6 horas de reacción a temperatura ambiente, se filtran los sólidos y se lavan con 20 ml de DCE. La disolución resultante del polímero se lava con 25 ml de agua que contiene 0,5 g de bisulfito de sodio, y luego con 25 ml de agua que contiene 0,1 g de bicarbonato de sodio. El polímero bromado resultante se aísla mediante evaporación del DCE, luego se seca durante la noche a 60 °C en un horno a vacío. El rendimiento es 9 g. El polímero bromado tiene una 5% WLT de 274 °C y una T_g de 37 °C.

55 El polímero bromado contiene 50,1 % de bromo y 380 ppm de bromo libre residual. Tiene la siguiente estructura idealizada:



Una mezcla preparada del polímero bromado en poliestireno (contenido en bromo en la mezcla = 2,0 % en peso) tiene un LOI de 23,7. El tiempo para la extinción en la prueba FP-7 es 1,9 s.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de polímero que comprende un polímero combustible con aditivo FR bromado mezclado en el mismo que es:
un 2,3-dibromopropil éter de una resina novolac de cresol
- 5 2.- Una composición de polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero combustible es un polímero o un copolímero de un monómero de vinil- aromático.
- 3.- La composición de polímero de la reivindicación 2, en donde el polímero combustible es un polímero o copolímero de estireno, alfa-metil- estireno, 4-metil- estireno, divinil- benceno o una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos.
- 10 4.- La composición de polímero de la reivindicación 2, en donde el polímero combustible es poliestireno, un copolímero de estireno-acrilonitrilo, un copolímero de estireno-ácido acrílico o una resina de estireno-acrilonitrilo-butadieno.
- 5.- La composición de polímero de la reivindicación 2, en donde el polímero combustible es poliestireno.
- 15 6.- La composición de polímero de la reivindicación 2, en donde el polímero combustible es un copolímero aleatorio, de bloque, o de injerto de butadieno y de al menos un monómero de vinil- aromático.
- 7.- La composición de polímero de cualquiera de la reivindicaciones 1-6, que es una espuma.