(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 436 648**

(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 11185886 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013** **EP 2410016**

(54) Título: **Polímeros bromados como aditivos retardadores de llama y sistemas poliméricos 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:
03.01.2014

(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 2 436 648 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 retardadores de llama y sistemas poliméricos que contienen los mismos

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

Los aditivos supresores de llama (FR, del inglés Flame Retardant) se añaden comúnmente a productos poliméricos usados en construcción y otras aplicaciones. La presencia de los aditivos FR permite que las espumas pasen los ensayos normalizados de fuego, como es requerido en diversas jurisdicciones. Como aditivos FR en estos productos de espuma se usan diversos compuestos bromados de bajo peso molecular (<~1000 g/mol). Muchos de estos, tales como hexabromociclododecano, están sometidos a presión reguladora y pública que puede conducir a restricciones en su uso y, por ello, existe un estímulo de encontrar un sustituto para los mismos.

Como aditivos FR se han sugerido diversos materiales bromados. Estos incluyen, por ejemplo, diversas moléculas pequeñas bromadas así como determinados polímeros bromados. Entre los polímeros bromados que se han sugerido se encuentran polímeros y copolímeros de butadieno, alil éteres de resina de novolaca bromados. En el documento WO 2007/019120 se describen una serie de tales moléculas pequeñas bromadas y polímeros bromados.

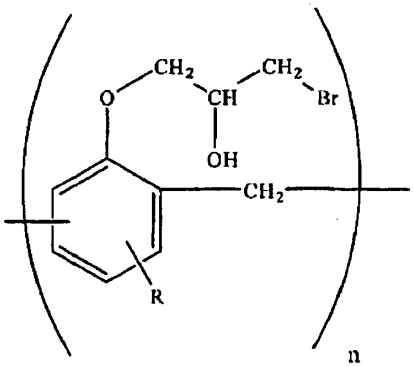
Un aditivo FR alternativo para espumas de polímeros extrudidas sería capaz de permitir que la espuma pasara los ensayos de fuego normalizados, cuando se incorporara en la espuma a niveles razonablemente bajos. Debido a que las espumas extrudidas se procesan a temperaturas elevadas, es importante que el aditivo FR sea térmicamente estable en las condiciones de temperatura usadas en el proceso de extrusión. Para algunas espumas, tales como espumas de copolímero de poliestireno y estireno, estas temperaturas son con frecuencia iguales o superiores a 180°C. Se encuentran varios problemas si el aditivo FR se descompone durante el proceso de extrusión. Estos incluyen pérdida de agente FR y, por tanto, pérdida de propiedades FR, y la generación de productos de descomposición (tales como HBr) que, frecuentemente, son corrosivos y, por tanto, potencialmente peligrosos para seres humanos y perjudiciales para el equipo de operación. El agente FR no causará una pérdida significativa de propiedades físicas deseables en el polímero. Se prefiere que el aditivo FR tenga una baja toxicidad y que no sea biodisponible en grandes cantidades. Se puede producir de forma asequible un tipo preferido de agente de expansión a partir de materiales de partida fácilmente asequibles.

El documento WO 2007/019120 describe espumas poliméricas de estireno, espumas poliméricas de estireno expandidas y/o extrudidas de forma especial, que se hacen retardadoras de llama mediante el uso de uno o más aditivos retardadores de llama. Estos aditivos son i) un diéter de tetrabromobisfenol-S, cuyos grupos éter no contienen bromo y en el que al menos uno de los grupos éter es un grupo alilo; ii) un diéter de tetrabromobisfenol-S, en el que al menos uno de los grupos éter contiene bromo; iii) un benceno sustituido que tiene un total de 6 sustituyentes en el anillo y en el que al menos 3 de los sustituyentes son átomos de bromo y al menos dos de los sustituyentes son grupos alquilo C1-4; iv) alcohol tribromoneopentílico; v) un bencenotricarboxilato de tris(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 terminado en arilo; vii) al menos un alil éter bromado de una novolaca; viii) un poli(1,3-cicloalcadieno) bromado; ix) un poli(alil éter de 4-vinilfenol) bromado; x) una N,TSP-fenilenbismaleimida bromada; xi) una N,N'-(4,4'-metilendifenil)bismaleimida bromada; xii) una N,N'-etilenbismaleimida bromada; xiii) etilenbis(dibromonorbornano-dicarboxamida); xiv) tetrabromobisfenol-A; o xv) una combinación de dos cualquiera o más de i) a xiv).

La presente invención, en un aspecto, es una composición polimérica que comprende un polímero que tiene mezclado en el mismo un aditivo FR bromado que es: un 3-bromo-2-hidroxipropil éter de una resina de novolaca.

Los aditivos FR bromados de la invención se preparan fácilmente a partir de polímeros de partida que están disponibles fácilmente y que, en la mayoría de los casos, son de un coste bajo o moderado. Estos aditivos FR bromados se preparan fácilmente a partir de los polímeros de partida usando una química obvia. Estos aditivos FR, en la mayoría de los casos, tienen buena estabilidad térmica, y por dicha cuestión normalmente se pueden procesar en operaciones de procesado de polímeros en estado fundido tales como la espumación por extrusión. Los aditivos FR son eficaces para impartir características de FR a polímeros combustibles, en especial a polímeros y copolímeros de estireno, a niveles razonables de uso.

El aditivo retardador de llama es un 3-bromo-2-hidroxipropil éter de una resina de novolaca. Estos se preparan fácilmente bromando un glicidil éter de una resina de novolaca. Tales resinas están disponibles comercialmente de forma asequible de The Dow Chemical Company con el nombre comercial de resina epoxídica D.E.N.™. Los anillos fenólicos de la resina de novolaca pueden estar sustituidos, en particular, con uno o más grupos alquilo, en especial, grupos metilo. La reacción de los grupos epoxi de tales resinas con una fuente de bromo produce la bromhidrina correspondiente. Los aditivos retardadores de llama de este tipo incluyen los que tienen la estructura:



en la que R representa un sustituyente opcional en el anillo fenólico y n representa el grado de polimerización.

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

En otra técnica de bromación, la resina de partida se broma usando un tribromuro de amonio cuaternario como agente de bromación. Ejemplos de tribromuros de amonio cuaternarios adecuados incluyen tribromuro de feniltrialquilamonio, un tribromuro de benciltrialquilamonio o un tribromuro de tetraalquilamonio.

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

También son útiles otras técnicas para la bromación de insaturaciones carbono-carbono y grupos epoxi como las que son conocidas en la técnica.

Los anteriores aditivos retardadores de llama pueden tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 a 250.000 o mayor, siendo preferido un peso molecular de aproximadamente 1000 a 200.000, en especial de 1500 a 100.000. Las determinaciones de peso molecular para los propósitos de esta invención se determinan por cromatografía de exclusión molecular frente a patrones de poliestireno. Los aditivos retardadores de llama contienen preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 20%, en peso de bromo. El aditivo retardador de llama puede contener una mayor cantidad de bromo, tal como hasta 80%, hasta 70% o hasta 55% en peso de bromo

Para la mayoría de aplicaciones, los aditivos retardadores de llama preferidos de los tipos i) a vi) tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 35°C, preferiblemente al menos 50°C. Se pueden usar aditivos retardadores de llama que tienen una temperatura de transición vítrea menor, pero estos tienden a ser líquidos o sólidos pegajosos y por dicha razón son en algunos casos más difíciles de manejar y mezclar con el polímero combustible. El aditivo retardador de llama tendrá una temperatura de transición vítrea no mayor que 200°C, preferiblemente, no mayor que 150°C, con el fin de facilitar el procesado en estado fundido.

Los aditivos retardadores de llama de la invención que tienen una temperatura de transición vítrea menor de 20°C, o incluso menor de 0°C, son los más útiles en procesos de polimerización en suspensión, en particular si son solubles en el monómero o mezcla de monómeros que se va a polimerizar. Estos aditivos de baja temperatura de transición vítrea tienden a ser líquidos o sólidos pastosos. Estos se pueden incorporar en un proceso de polimerización en suspensión para preparar perlas de polímero expandibles que contienen el aditivo retardador de llama, que se puede usar a continuación para preparar una espuma de perlas. Los aditivos retardadores de llama de mayor Tg que son solubles en el monómero o mezcla de monómeros también se pueden usar en procesos de polimerización en suspensión.

Los materiales retardadores de llama son útiles como aditivos retardadores de llama para una diversidad de polímeros combustibles. "Combustible" en la presente memoria significa sencillamente que el polímero puede ser quemado. Polímeros combustibles de interés incluyen poliolefinas tales como polietileno (incluyendo copolímeros de etileno tales como copolímeros de etileno-α-olefina); polipropileno y similares; policarbonatos y mezclas de policarbonatos tales como mezclas de un policarbonato con un poliéster, una resina de acrilonitrilo-estireno-butadieno o poliestireno; poliamidas; poliésteres; resinas epoxi; poliuretanos; y polímeros de monómeros aromáticos de vinilo, así como otros polímeros inflamables en los que el aditivo retardador de llama pueda estar disuelto o dispersado.

Como polímeros combustibles son de particular interés polímeros y copolímeros de monómeros aromáticos de vinilo. Un monómero "aromático de vinilo" es un compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado polimerizable unido directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Monómeros aromáticos de vinilo incluyen materiales no sustituidos tales como estireno, divinilbenceno y vinil naftaleno, así como compuestos que están sustituidos en el grupo etilénicamente insaturado (tales como, por ejemplo, alfametilestireno) y/o están sustituidos en el anillo. Monómeros aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo incluyen los que tienen grupos halógeno, alcoxilo, nitro o alquilo no sustituido o sustituido unido directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Ejemplos de tales monómeros aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo incluyen 2- o 4-bromoestireno, 2- o 4-cloroestireno, 2- o 4-metoxiestireno, 2- o 4-nitroestireno, 2- o 4-metilestireno y 2,4-dimetilestireno. Monómeros aromáticos de vinilo preferidos son estireno, alfa-metil estireno, 4-metil estireno, divinilbenceno y mezclas de los mismos.

Polímeros combustibles especialmente preferidos son poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-ácido acrílico y resinas de estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS). Poliestireno es un polímero combustible especialmente preferido.

Otro polímero combustible de interés es un copolímero al azar, de bloques o de injerto de butadieno y al menos un monómero aromático de vinilo.

Son de interés los polímeros expandidos de cualquiera de estos tipos. Un polímero combustible expandido adecuado tiene una densidad de espuma de aproximadamente 16 a aproximadamente 480 kg/m^3) (1 a 30 libras por pie cúbico (pcf)), en especial de aproximadamente 19,2 a aproximadamente 160 kg/m^3 (1,2 a 10 pcf) y, lo más preferiblemente, de aproximadamente 19,2 a aproximadamente 64 kg/m^3 (1,2 a 4 pcf).

Los aditivos retardadores de llama anteriores que tienen una temperatura de pérdida de peso al 5% de al menos 180°C, preferiblemente al menos 200°C, como se determina por el ensayo anterior, se prefieren en la preparación de espumas extrudidas, ya que su estabilidad térmica relativamente buena permite procesar las mismas en el proceso de extrusión de espuma mediante el cual se prepara la espuma. La temperatura de pérdida de peso al 5% se mide por análisis termogravimétrico como sigue: se analizan ~10 miligramos del aditivo retardador de llama usando un instrumento TA Instruments modelo Hi-Res TGA 2950 o dispositivo equivalente, bajo un flujo de nitrógeno gas y una velocidad de calentamiento de 10°C/min durante un intervalo desde temperatura ambiente (nominalmente 25°C) hasta 600°C. Se controla la pérdida de masa por la muestra durante la etapa de calentamiento, y la temperatura a la cual la muestra ha perdido el 5% de su peso inicial se designa como temperatura de pérdida de peso al 5% (WLT, del inglés Weight Loss Temperature, al 5%). Este procedimiento proporciona la temperatura a la que una muestra ha experimentado una pérdida acumulada de peso de 5% en peso, basado en el peso inicial de la muestra. Cuando se usa en combinación con un polímero combustible que se va a procesar en estado fundido (bien para mezclarlo con el polímero combustible o para procesar la mezcla en un artículo tal como una espuma, pieza extrudida, pieza moldeada o similar), el aditivo retardador de llama presenta preferiblemente una WLT al 5% al menos tan alta como la temperatura máxima que experimentará el aditivo retardador de llama durante la operación de procesado en estado fundido.

Se incorpora suficiente aditivo retardador de llama en el polímero combustible para mejorar el comportamiento del polímero combustible en uno o más ensayos de fuego normalizados. 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, basado en el peso del polímero y el aditivo retardador de llama. La cantidad del aditivo retardador de llama puede ser de hasta 25 por ciento en peso, o de hasta 15 por ciento en peso, o de hasta 10 por ciento en peso.

La cantidad de aditivo retardador de llama que se usa puede expresarse, de forma alternativa (o adicionalmente) en términos del contenido de bromo de la mezcla de polímero combustible/ aditivo retardador de llama. Este contenido de bromo en dicha mezcla es, adecuadamente, al menos 0,5 por ciento en peso, más adecuadamente 1,0 por ciento en peso e incluso 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.

Para indicar una mejora en el comportamiento FR se puede usar uno cualquiera o más de varios ensayos. Ensayos normalizados adecuados incluyen una medida del índice de oxígeno limitante (LOI), de acuerdo con la norma ASTM D2863; y diversos ensayos de tiempo hasta extinción o ensayos de propagación de llama tales como el conocido como FP-7 (descrito con más detalle más adelante) y los ensayos DIN 4102 parte 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 o EN ISO 11925-2 que se usan en Alemania, Francia, Suiza y Europa, respectivamente.

La mejora se establece en el procedimiento del LOI si el índice de oxígeno limitante de la espuma polimérica extrudida aumenta al menos en 0,5 unidades, preferiblemente en al menos 1,0 unidad y, más preferiblemente, en al menos 2 unidades, comparado con una espuma similar de otro tipo que no contenga un aditivo FR. El comportamiento de FR en el ensayo LOI se puede aumentar en hasta 8 unidades o más. Una espuma de polímero o copolímero de estireno extrudida que contenga un aditivo retardador de llama de la invención puede presentar un LOI de al menos 21%, preferiblemente al menos 22% y, más preferiblemente, al menos 24%.

Otro ensayo de fuego es una medida del tiempo hasta extinción, conocido como FP-7, que se determina de acuerdo con el procedimiento descrito por A. R. Ingram en J. Appl. Poly. Sci. 1964, 8, 2485-2495. Este ensayo mide el

tiempo requerido por las llamas para extinguirse cuando se expone una muestra de polímero a una llama de encendido bajo condiciones especificadas y seguidamente se retira la fuente de encendido. Una mejora en el comportamiento en este ensayo está indicada por un menor tiempo que es requerido para la extinción de las llamas. El tiempo requerido para la extinción en este ensayo, cuando la muestra de polímero contiene un aditivo retardador de llama de la invención, se reduce preferiblemente en al menos un segundo, más preferiblemente en al menos 3 segundos e incluso más preferiblemente, en al menos 5 segundos, comparado con la muestra de polímero que no contiene un aditivo FR. Un tiempo hasta extinción en el ensayo FP-7 es, de forma deseable, menor de 15 segundos, preferiblemente menor de 10 segundos y, más preferiblemente, menor de 5 segundos.

La mejora se indica en otros ensayos de tiempo hasta extinción o de ensayos de propagación de llama tales como los ensayos DIN 4102 parte 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 y EN ISO 11925-2 por medio de una calificación de "pasa" o, de forma alternativa, por una reducción en la altura de la llama, el tiempo de extinción de la llama y/o formación de gotitas en combustión, como se especifica por los procedimientos de ensayo individuales, al comparar con una muestra de polímero similar que no contiene un aditivo de FR.

Los polímeros no celulares pueden comportarse de forma muy diferente que los polímeros espumados en estos ensayos. De igual modo, aditivos retardadores de llama particulares pueden proporcionar un mayor beneficio en un sistema de polímero no celular que en un polímero celular, o viceversa. Los polímeros celulares presentan con frecuencia un problema más difícil de afrontar que los polímeros no celulares, en parte debido a la mayor área de la superficie de los polímeros celulares.

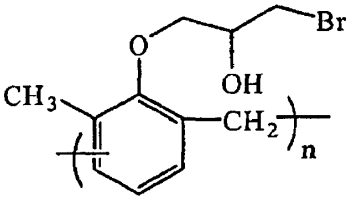
Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención pueden incluir otros aditivos tales como otros aditivos retardadores de llama, coadyuvantes retardadores de llama, estabilizadores térmicos, estabilizadores de la luz ultravioleta, agentes de nucleación, antioxidantes, agentes espumantes, secuestrantes de ácidos y colorantes.

Las mezclas de polímeros que contienen un aditivo retardador de llama de acuerdo con la invención pueden ser procesadas en estado fundido o en solución formando una amplia diversidad de productos. Los productos expandidos (celulares) son de interés debido a su uso en diversas aplicaciones de construcción y de automóviles, en los que el comportamiento frente al fuego es una preocupación. Los productos poliméricos expandidos pueden tener una densidad aparente de 10 pcf o menor, más típicamente de 1,5 a 5 pcf y, en especial, de 1,5 a 3 pcf. Son de interés particular los polímeros expandidos de polímeros aromáticos de vinilo, polímeros de butadieno y copolímeros de polímeros aromáticos de vinilo y/o polímeros de butadieno, como se ha descrito antes. Los polímeros expandidos se pueden usar, por ejemplo, como materiales de aislamiento y/o amortiguación en aplicaciones en la construcción, en el entorno doméstico, en la industria del automóvil y otras aplicaciones. Los polímeros expandidos de la invención también se pueden usar como un elemento amortiguador unido o una capa de respaldo para moquetas. Los polímeros no celulares también se pueden preparar de acuerdo con la invención.

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

Ejemplo 1

Se disuelve una resina de novolaca epoxídica o-cresol (10,0 g, 0,057 mol) en 100 ml de THF. Se añade ácido acético (10,3 g, 0,17 mol), seguido por LiBr (7,9 g, 0,091 mol). Después de 24 horas de agitación a temperatura ambiente, se filtra la mezcla, se añaden 100 ml de cloruro de metileno y se lava la solución con 100 ml de agua y 100 ml de agua que contiene 5 g de bicarbonato sódico. El producto se recupera por precipitación en 1 litro de hexano y se seca durante una noche en un horno de vacío a 70°C. El rendimiento es de 9 g. El M_w y M_n del 2,3-dibromopropil éter es 3440 y 1980, respectivamente. Su WLT al 5% es 267°C y su T_g es 52°C. El producto contiene 26,7% de bromo y 191 ppm de bromo libre residual. La estructura idealizada del producto es como sigue:



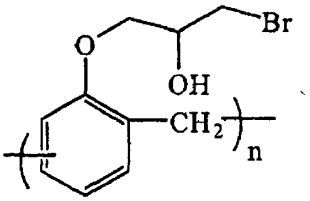
en la que n representa el grado de polimerización.

Una mezcla del producto en poliestireno (contenido en bromo en la mezcla = 2,0% en peso) preparada tiene un LOI de 25,0. El tiempo hasta extinción en el ensayo FP-7 es 1,2 s.

Ejemplo 2

Se disuelve en 50 ml de THF una resina de novolaca epoxídica (3,0 g, 0,0185 mol suponiendo un peso de la fórmula unitaria de repetición de 162) y ácido acético (3,4 g, 0,056 mol). La mezcla se agita en atmósfera de nitrógeno y se añade LiBr (2,6 g, 0,030 mol). Después de 21 horas a temperatura ambiente, se añaden 50 ml de cloruro de

metileno y la solución se lava con 100 ml de agua. El producto bromado se recupera por precipitación en 600 ml de hexano. El producto se seca durante una noche en un horno de vacío a 70°C, y se recupera 1 g de un sólido blando pegajoso. La WLT al 5% del producto bromado es 256°C. Este tiene la siguiente estructura idealizada:



REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende un polímero combustible que tiene mezclado en el mismo un aditivo de FR que es:

un alil éter de una resina de novolaca bromada en el anillo.

2. La composición de polímero de la reivindicación 1, en la que el polímero combustible es un polímero o copolímero de un monómero aromático de vinilo.

3. La composición de polímero de la reivindicación 2, en la que el polímero combustible es un polímero o copolímero de estireno, alfa-metil estireno, 4-metil estireno, divinilbenceno o una mezcla de dos cualquiera o más de los mismos.

4. La composición de polímero de la reivindicación 2, en la que 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 la que el polímero combustible es poliestireno.

6. La composición de polímero de la reivindicación 2, en la que el polímero combustible es un copolímero al azar, de bloques o de injerto de butadieno y al menos un monómero aromático de vinilo.

7. La composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que es una espuma.