

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 757**

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 11185884 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2410015**

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

30 Prioridad:

**26.02.2008 US 31476 P**

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

**14.01.2014**

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 2 437 757 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 de polímeros que los contienen

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

5 Comúnmente se añaden aditivos retardadores de llama a polímeros usados en construcción y en otras aplicaciones. La presencia del aditivo retardador de llama permite que la espuma pase ensayos normalizados de incendio requeridos en diversas jurisdicciones. Diversos compuestos bromados de peso molecular bajo (de aproximadamente 1.000 g/mol) se usan como aditivos retardadores de llama en estos productos celulares. Muchos de estos productos, como el hexabromociclodecano, están bajo presión reguladora y pública que puede originar restricciones sobre su uso y, por lo tanto, hay un incentivo para encontrar un sustitutivo de ellos.

10 Como aditivos retardadores de llama se han sugerido diversos materiales bromados. Estos incluyen, por ejemplo, moléculas pequeñas así como ciertos polímeros bromados. Entre los polímeros bromados que se han sugerido están polímeros de butadieno, alil éteres de resina de novolaca bromada, poli(1,3-cicloalcanodienos) y poli(4-vinilfenil alil éteres) bromados. Una serie de dichas moléculas pequeñas bromadas y de polímeros bromados se describen en el documento WO 2007/019120.

15 Un aditivo retardador de llama alternativo para espumas poliméricas extrudidas debería poder permitir que la espuma pasara ensayos normalizados de incendio, cuando se incorpore en la espuma a niveles razonablemente bajos. Como las espumas extrudidas se procesan a temperaturas elevadas, es importante que el aditivo retardador de llama sea estable térmicamente a las temperaturas usadas en el proceso de extrusión. En algunas espumas, como espumas de poliestireno y de copolímeros de estireno, estas temperaturas son con frecuencia 180°C o mayores. Se producen varios problemas si el aditivo retardador de llama se descompone durante el proceso de extrusión. Estos incluyen pérdida de agente retardador de llama y, por lo tanto, pérdida de propiedades retardadoras de llama y la generación de productos de descomposición (como HBr) que con frecuencia son corrosivos y, por lo tanto, peligrosos para el hombre y perjudiciales para el equipo operativo. El agente retardador de llama no debe causar una pérdida significativa de propiedades físicas deseables en el polímero. Es preferible que el aditivo retardador de llama tenga toxicidad baja y que no sea muy biodisponible. Se puede producir económicamente un tipo preferido de agente de soplado a partir de materiales fácilmente disponibles.

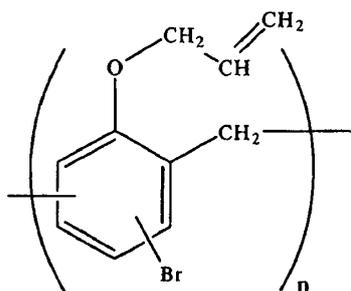
20 El documento WO 2007/019120 describe espumas de polímeros estirénicos, especialmente espumas expandidas y/o extrudidas de polímeros estirénicos, que son retardadoras de llama por el uso de uno o más aditivos retardadores de llama. Estos aditivos son: (i) un diéter de tetrabromobisfenol S cuyos grupos éter no contienen bromo y en el que por lo menos uno de los grupos éter es un grupo alilo; (ii) un diéter de tetrabromobisfenol S en el que por lo menos uno de los grupos éter contiene bromo; (iii) un benceno sustituido que tiene un total de seis sustituyentes en el anillo y en el que por lo menos tres de los sustituyentes son átomos de bromo y por lo 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 hidrogenado parcialmente y/o terminado en arilo; (vii) por lo menos un alil éter bromado de una novolaca; (viii) un poli(1,3-cicloalcanodieno) bromado; (ix) un poli(4-vinilfenol alil éter) bromado; (x) una TSP-fenilnobismaleimida N-bromada; (xi) una (4,4-metilenobisdifenil)bismaleimida N,N-bromada; (xii) una etilenobismaleimida N,N-bromada; (xiii) etilenobis(dibromonorbomanodicarboxamida); (xiv) tetrabromobisfenol A; o (xv) cualquier combinación de dos o más de (i) a (xiv).

25 En un aspecto, la presente invención es una composición de polímero que comprende un polímero combustible que tiene mezclado con él un aditivo retardador de llama bromado que es:

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

30 Los aditivos retardadores de llama bromados de la invención se preparan fácilmente a partir de polímeros de partida que se pueden adquirir fácilmente y que, en la mayoría de los casos, son de coste bajo o moderado. Estos aditivos retardadores de llama bromados se preparan fácilmente a partir de polímeros de partida usando reacciones químicas sencillas. Estos aditivos retardadores de llama tienen en la mayoría de los casos buena estabilidad térmica y, por esta razón, usualmente pueden ser procesados mediante operaciones de procesamiento en estado fundido, como espumación por extrusión. Estos aditivos retardadores de llama son eficaces impartiendo características retardadoras de llama a polímeros combustibles, especialmente polímeros y copolímeros de estireno, a niveles de uso razonables.

35 El aditivo retardador de llama es un alil éter de una resina de novolaca bromada en el anillo. "Resina de novolaca" significa un polímero de formaldehído y un compuesto fenólico. Por lo menos una porción de los anillos fenólicos de la resina de novolaca está sustituida con bromo, preferiblemente en la posición orto. El compuesto fenólico puede contener opcionalmente 1 ó 2 grupos sustituyentes en el anillo (distintos de bromo). Preferiblemente, el compuesto fenólico no contiene dichos sustituyentes o contiene un solo grupo sustituyente, especialmente un alquilo inferior, como metilo, en posición para. Aditivos retardadores de llama de este tipo incluyen los representados por la estructura idealizada:



En la estructura anterior, el átomo de bromo está preferiblemente en la posición orto (con respecto al grupo alil éter) y n representa el grado de polimerización.

5 Los aditivos retardadores de llama de este tipo se pueden preparar a partir de una resina de novolaca, muchas de las cuales se pueden adquirir comercialmente. La sustitución de bromo se introduce fácilmente en los anillos fenólicos. Los grupos alil éter se pueden introducir por reacción con hidruro sódico para formar grupos alcóxido, que después reaccionan con un haluro de alilo, como cloruro de alilo o bromuro de alilo, para producir el éter.

10 Se pueden usar diversos métodos para bromar las resinas de partida antes descritas y producir los aditivos retardadores de llama. En algunos casos, la resina de partida se broma convenientemente en un disolvente usando como agente de bromación una fuente de bromo elemental. El disolvente es uno que no sea reactivo con el polímero y que no intervenga en reacciones de radicales libres con el bromo o la fuente de bromo. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, bromuro de metileno, bromoclorometano ( $\text{CH}_2\text{BrCl}$ ) 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 editor, John Wiley and Sons Inc.,  
15 Londres, 1955, pág. 526-528.

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

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

También son útiles otras técnicas bien conocidas para bromar insaturación de carbono-carbono y grupos epoxi.

25 Los aditivos retardadores de llama antes citados pueden tener un peso molecular medio numérico de aproximadamente 500 a 250.000 o más, prefiriéndose un peso molecular de aproximadamente 1.000 a 200.000, especialmente de 1.500 a 100.000. Para los fines de esta invención, las determinaciones de pesos moleculares se realizan por cromatografía de exclusión molecular frente a un patrón de poliestireno. Los aditivos retardadores de llama contienen preferiblemente por lo menos 10%, más preferiblemente por lo menos 20%, en peso de bromo. El aditivo retardador de llama puede contener una cantidad mayor de bromo, como hasta 80%, hasta 70% o hasta 55% en peso de bromo.

30 Para la mayoría de las aplicaciones, los aditivos retardadores de llama preferidos de los tipos (i)-(vi) tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de por lo menos  $35^\circ\text{C}$ , preferiblemente de por lo menos  $50^\circ\text{C}$ . Se pueden usar aditivos retardadores de llama que tienen una temperatura de transición vítrea menor, pero tienden a ser líquidos o sólidos pegajosos y, por esta razón, en algunos casos son más difíciles de manejar y mezclar con el polímero combustible. El aditivo retardador de llama debe tener una temperatura de transición vítrea no mayor que  $200^\circ\text{C}$ , preferiblemente no mayor que  $150^\circ\text{C}$ , para facilitar su procesamiento en estado fundido.

35 Los aditivos retardadores de llama de la invención que tienen una temperatura de transición vítrea menor que  $20^\circ\text{C}$ , o incluso menor que  $0^\circ\text{C}$ , son los más útiles en procesos de polimerización en suspensión, particularmente si son solubles en el monómero o mezcla de monómeros a polimerizar. Estos aditivos retardadores de llama de temperatura de transición vítrea baja tienden a ser líquidos o sólidos pastosos. Se pueden incorporar en un proceso de polimerización en suspensión para fabricar perlas de polímero expandibles que contienen el aditivo retardador de llama, que después se pueden usar para fabricar espuma en perlas. También se pueden usar aditivos retardadores de llama de mayor temperatura de transición vítrea en procesos de polimerización en suspensión.

45 Los materiales retardadores de llama son útiles como aditivos retardadores de llama para una diversidad de polímeros combustibles. En la presente memoria, "combustible" significa simplemente que el polímero se puede quemar. Polímeros combustibles de interés incluyen poliolefinas, como polietileno (incluidos copolímeros de etileno, como copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina); polipropileno, etc.; policarbonatos y mezclas de policarbonatos, como mezclas de un policarbonato con un poliéster, una resina de acrilonitrilo-estireno-butadieno o poliestireno; poliamidas; poliésteres; resinas epoxídicas; poliuretanos; y polímeros de monómeros vinílicos aromáticos, así como otros polímeros inflamables en los que se puede disolver o dispersar el aditivo retardador de llama.

Como polímeros combustibles son de particular interés polímeros y copolímeros de monómeros vinílicos aromáticos. Monómero "vinílico aromático" es un compuesto aromático que tiene un grupo etilénicamente insaturado polimerizable unido directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Monómeros vinílicos aromáticos incluyen materiales no sustituidos, como estireno, divinilbenceno y vinilnaftaleno, así como compuestos que están sustituidos en el grupo etilénicamente insaturado (como, por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno) y/o están sustituidos en el anillo. Monómeros vinílicos aromáticos sustituidos en el anillo incluyen los que tienen grupos halógeno, alcoxi, nitro o alquilo sustituido o no sustituido unidos directamente a un átomo de carbono del anillo aromático. Ejemplos de dichos monómeros vinílicos aromáticos 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. Los monómeros vinílicos aromáticos preferidos son estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 4-metilestireno, 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). El poliestireno es un polímero combustible especialmente preferido.

Otro polímero combustible de interés es un copolímero al azar, de bloques o de injertos de butadieno y por lo menos un monómero vinílico aromático.

Son de interés polímeros expandidos de cualquiera de estos tipos. Un polímero combustible expandido tiene convenientemente una densidad aparente de aproximadamente 16 a aproximadamente 480 kg/m<sup>3</sup>, especialmente de aproximadamente 19 a aproximadamente 160 kg/m<sup>3</sup> y lo más preferiblemente de aproximadamente 19 a aproximadamente 64 kg/m<sup>3</sup>.

Para fabricar espumas extrudidas se prefieren aditivos retardadores de llama que tienen una pérdida de peso del 5% a una temperatura de por lo menos 180°C, preferiblemente de por lo menos 200°C, determinada por el ensayo antes mencionado, porque su estabilidad térmica relativamente buena permite que sean procesados en el proceso de extrusión por el que se fabrica la espuma. La temperatura a la que se produce una pérdida de peso del 5% se mide por análisis termogravimétrico como sigue: se analizan 10 miligramos del aditivo retardador de llama usando un instrumento TA modelo Hi-Res TGA 2950 o dispositivo equivalente, bajo un flujo de nitrógeno gaseoso y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de temperatura desde la temperatura ambiente (nominalmente 25°C) hasta 600°C. Durante la etapa de calentamiento se sigue la masa perdida por la muestra, y la temperatura a la que la muestra ha perdido el 5% de su peso inicial se designa como la temperatura correspondiente a una pérdida de peso del 5% (5% WLT). Este método proporciona la temperatura a la que una muestra ha experimentado una pérdida de peso acumulada del 5%, basada en el peso inicial de la muestra. Cuando se usa junto con un polímero combustible que ha de ser procesado en estado fundido (para mezclarlo con el polímero combustible o para transformar la mezcla en un artículo, como una espuma, pieza extrudida, pieza moldeada, etc.), el aditivo retardador de llama presenta preferiblemente una pérdida de peso del 5% a una temperatura tan alta como la temperatura máxima a la que el aditivo retardador de llama experimentará durante la operación de procesamiento en estado fundido.

En el polímero combustible se incorpora aditivo retardador de llama suficiente para mejorar el comportamiento del polímero combustible en uno o más ensayos normalizados de incendio. Una cantidad adecuada es típicamente por lo menos 1 por ciento en peso o por lo menos 2 por ciento en peso o por lo menos 3 por ciento en peso, basado en el peso del polímero y el aditivo retardador de llama. La cantidad de aditivo retardador de llama puede ser tan alta como 25 por ciento en peso o tan alta como 15 por ciento en peso o tan alta como 10 por ciento en peso.

La cantidad de retardador de llama que se usa se puede expresar alternativamente (o además) en términos de contenido de bromo de la mezcla de polímero combustible/aditivo retardador de llama. El contenido de bromo en dicha mezcla es convenientemente desde por lo menos 0,5 por ciento en peso, más convenientemente desde por lo menos 1,0 por ciento en peso y aún más convenientemente desde por lo menos 1,5 por ciento en peso, hasta 20 por ciento en peso, más convenientemente hasta 10 por ciento en peso y aún más convenientemente hasta 5 por ciento en peso.

Para indicar una mejora de las propiedades retardadoras de llama se puede usar uno o más de varios ensayos. Ensayos normalizados adecuados incluyen la medición del índice de oxígeno mínimo (LOI) de acuerdo con ASTM D1863; y diversos ensayos del tiempo para la extinción o ensayos de propagación de la llama, como el conocido como FP-7 (descrito 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.

Se establece una mejora en el método del LOI si el índice de oxígeno mínimo de la espuma extrudida de polímero se incrementa por lo menos 0,5 unidades, preferiblemente por lo menos 1,0 unidad y más preferiblemente por lo menos 2 unidades, comparada con una espuma similar que no contenga aditivo retardador de llama. El comportamiento retardador de llama en el ensayo del LOI se puede incrementar tanto como 8 unidades o más. Una espuma extrudida de polímero o copolímero de estireno que contenga un aditivo retardador de llama de la invención puede exhibir un LOI de por lo menos 21%, preferiblemente de por lo menos 22% y más preferiblemente de por lo menos 24%.

Otro ensayo de incendio es la medición del tiempo para la extinción, conocido como FP-7, que se determina de acuerdo con el método descrito por A. R. Ingram en J. Appl. Poly. Sci., 1964, 8, 2.485-2.495. Este ensayo mide el tiempo requerido para extinguir una llama cuando una muestra de polímero se expone a una fuente de ignición bajo condiciones especificadas y después se retira la fuente de ignición. Una mejora del comportamiento en este ensayo se indica por un tiempo menor que se requiere para extinguir las llamas. El tiempo requerido para la extinción bajo este ensayo, cuando la muestra de polímero contiene un aditivo retardador de llama de la invención, se reduce preferiblemente por lo menos 1 segundo, más preferiblemente por lo menos 3 segundos y aún más preferiblemente por lo menos 5 segundos, comparado con la muestra de polímero que no contiene aditivo retardador de llama. El tiempo de extinción en el ensayo FP-7 es deseablemente menor que 15 segundos, preferiblemente menor que 10 segundos y más preferiblemente menor que 5 segundos.

La mejora se indica en otros ensayos del tiempo de extinción o de propagación de la llama como DIN 4102 parte 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 y EN ISO 11925-2 por un índice de "paso" o, alternativamente, por la reducción de la altura de la llama, tiempo de extinción de la llama y/o formación de gotitas incandescentes, como se especifica en los métodos individuales de ensayo, comparado con una muestra similar de polímero que no contiene aditivo retardador de llama.

En estos diversos ensayos, los polímeros no celulares pueden comportarse de modo diferente que los plásticos celulares. Igualmente, algunos aditivos retardadores de llama particulares pueden proporcionar a un sistema de polímero no celular un beneficio mayor que a un polímero celular, o viceversa. Los polímeros celulares presentan con frecuencia un problema más desafiante que polímeros no celulares, en parte debido a la mayor superficie específica de los polímeros celulares.

Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención pueden incluir otros aditivos, como otros aditivos retardadores de llama, adyuvantes retardadores de llama, estabilizadores térmicos, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, agentes de nucleación, antioxidantes, agentes de espumación, eliminadores de ácidos y agentes colorantes.

Las mezclas de polímeros que contienen un aditivo retardador de llama de acuerdo con la invención se pueden procesar en solución o en estado fundido para formar una gran variedad de productos. Los productos expandidos (celulares) son de interés debido a su uso en diversas aplicaciones de construcción y del automóvil en las que el comportamiento frente a un fuego es un asunto de interés. Los polímeros expandidos pueden tener una densidad aparente de  $160 \text{ kg/m}^3$  o menos, más típicamente de 24 a  $89 \text{ kg/m}^3$  y especialmente de 24 a  $48 \text{ kg/m}^3$ . De particular interés son polímeros expandidos de polímeros vinílicos aromáticos, polímeros y copolímeros de butadieno de polímeros vinílicos aromáticos y/o polímeros de butadieno como los descritos anteriormente. Los polímeros expandidos se pueden usar, por ejemplo, como materiales aislantes y/o amortiguadores en construcción, aplicaciones domésticas, automóvil y otras aplicaciones. Los polímeros expandidos de la invención también se pueden usar como almohadilla acoplada o inferior en alfombras. También se pueden fabricar polímeros no celulares de acuerdo con la invención.

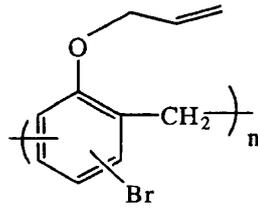
Se proporciona el siguiente ejemplo para ilustrar la invención, pero sin limitar el alcance de la misma. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

#### Ejemplo

Se disuelve una resina fenólica de novolaca (20,0 g; 0,189 moles) en 30 ml de cloroformo y 10 ml de metanol y se le añade lentamente una solución de bromo (30,2 g; 0,189 moles) en 30 ml de cloroformo. La solución resultante se lava con dos porciones de 50 ml de agua y el producto se aísla por concentración y secado durante una noche en una estufa de vacío a  $60^\circ\text{C}$ . El rendimiento es 32 g de una resina fenólica de novolaca bromada en el anillo.

Se disuelve la resina fenólica de novolaca bromada (15,2 g) en 70 ml de dimetilformamida. Se añade lentamente hidruro sódico (2,35 g; 0,098 moles). Se añade después bromuro de alilo (14,9 g; 0,123 moles) y se agita la mezcla durante cuatro horas a temperatura ambiente. Después se filtra la mezcla, se añade 70 ml de tolueno y se lava la solución del polímero con 70 ml de agua que contiene 1 ml de HCl 1N. La capa toluénica se concentra y el producto se seca durante una noche en una estufa de vacío a  $60^\circ\text{C}$ . El rendimiento es 17,6 g de un aceite viscoso de color marrón. La temperatura a la que se produce una pérdida de peso del 5% es  $232^\circ\text{C}$ . El peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico son 880 y 480 respectivamente y la temperatura de transición vítrea es  $-27^\circ\text{C}$ .

El producto tiene la siguiente estructura idealizada:



en la que n representa el grado de polimerización.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de polímero que comprende un polímero combustible que tiene mezclado con él un aditivo retardador de llama bromado que es:  
un alil éter de una resina de novolaca bromada en el anillo.
- 5 2. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero combustible es un polímero o copolímero de un monómero vinílico aromático.
3. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el polímero combustible es un polímero o copolímero de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 4-metilestireno, divinilbenceno o una mezcla de dos o más de estos.
- 10 4. La composición de polímero de acuerdo con 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 acuerdo con la reivindicación 2, en la que el polímero combustible es poliestireno.
6. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el polímero combustible es un copolímero al azar, de bloques o de injertos de butadieno y por lo menos un monómero vinílico aromático.
- 15 7. La composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que es una espuma.