

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 181**

51 Int. Cl.:

C07H 13/06 (2006.01)

C09K 21/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2009 E 09741533 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2387578**

54 Título: **Espumas de materiales polímeros extrudidos que contienen ésteres de un azúcar y un ácido graso bromado como aditivo retardante de llama**

30 Prioridad:

31.10.2008 US 109953 P

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

18.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HULL, JOHN W., JR.;
KRUPER, WILLIAM J. y
ROWLANDS, JUSTIN CRAIG**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 496 181 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

Espumas de materiales polímeros extrudidos que contienen ésteres de un azúcar y un ácido graso bromado como aditivo retardante de llama

5 La presente invención se refiere a espumas de materiales polímeros extrudidos, tales como polímeros y copolímeros estirénicos expandidos, que contienen agentes retardantes de llama basados en un ácido graso bromado.

10 Los aditivos retardantes de llama (FR, del inglés flame retardant) se añaden comúnmente a los productos de espumas de materiales polímeros extrudidos que se usan en aplicaciones de construcción y automoción. La presencia del aditivo FR permite que la espuma pase las pruebas estándar de fuego que se requieren en las distintas jurisdicciones. Como aditivos FR en estos productos de espuma se usan diversos compuestos bromados de bajo peso molecular (<~1.000 g/mol). Muchos de estos, tales como hexabromociclododecano, están sometidos a presiones reguladoras y públicas que pueden conducir a restricciones en su uso y, por ello, existe un estímulo de encontrar un sustituto para los mismos.

15 Un aditivo FR alternativo para espumas de materiales polímeros extrudidas sería capaz de permitir que la espuma pasara las pruebas de fuego normalizadas, 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 las espumas de poliestireno y de copolímero de estireno, estas temperaturas son con frecuencia 180°C o superiores. 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 los 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.

25 Los aceites vegetales bromados se han descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de N° 3.359.220 como aditivos FR para su uso en aplicaciones de espuma en perlas. Como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de N° 3.359.220, el aceite vegetal bromado se añade en un proceso de polimerización en suspensión, y de esa manera se incorpora a las partículas del polímero que a continuación se expanden por contacto con vapor de agua. Las partículas del material polímero son un poliestireno que se copolimeriza con aceite de tung. En el Documento de Patente de los EE.UU. de N° 3.359.220 se describe que los aceites vegetales bromados se descomponen en el intervalo de temperaturas de 140-180 °C. El proceso de espuma en perlas no requiere de altas temperaturas de procesamiento, ya que las etapas de polimerización y de expansión se llevan a cabo a temperaturas de sólo hasta aproximadamente 115 °C. Estas etapas se llevan a cabo a temperaturas muy por debajo de la reportada temperatura de descomposición del aceite vegetal bromado, y así la descomposición de los aceites vegetales bromados no es un problema con su uso en aplicaciones de espumas en perlas de poliestireno.

35 El Documento PCT/US2008/070171 describe ciertos ácidos grasos bromados, ésteres, amidas o éster-amidas de ácidos grasos bromados, glicéridos de uno o más ácidos grasos bromados y ácidos grasos bromados polimerizados que son útiles como retardantes de llama para espuma de poliestireno.

40 El Documento de Patente de los EE.UU. de N° 4.705.690 describe una composición pesada de aceite que consiste esencialmente en un poliéster de poliol y ácido graso bromado, líquido, no digerible, no tóxico, no absorbible y comestible con al menos 4 grupos éster de ácido graso, en donde el poliol se selecciona del grupo que consiste en azúcares y alcoholes que contienen al menos 4 grupos hidroxilo, y en donde cada grupo ácido graso tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono.

La presente invención es una mezcla que comprende al menos un material polímero orgánico combustible y un éster de un azúcar y un ácido graso bromado.

45 La presente invención es en otro aspecto, un método de impartir propiedades retardantes de llama a un material polímero orgánico combustible, que comprende la mezcla del polímero orgánico combustible con un éster de un azúcar y un ácido graso bromado.

Para los propósitos de esta invención, se considera que se imparten las propiedades retardantes de llama a un material polímero orgánico combustible si se ven uno cualquiera o más de los siguientes criterios:

50 1. Un aumento en el índice de oxígeno limitante (LOI, del inglés limiting oxygen index) de al menos 0,5 unidades, tal como se determina según la norma ASTM D2863, con respecto a otra composición que no contiene un éster de un azúcar y un ácido graso bromado;

55 2. Una reducción de al menos un segundo en el tiempo requerido para la extinción, tal como se determina según la denominada prueba "FP-7", que se describe por A.R. Ingram en J. Appl. Poli. Sci. 1964, 8, 2485 a 2495, con relación a otra composición que no contiene un éster de un azúcar y un ácido graso bromado; o bien

3. Una clasificación de "pasa", junto con una reducción en la altura de la llama, en el tiempo de extinción de llama y/o en la formación de gotas ardientes tal como se determina según cualquiera de las pruebas de las normas DIN 4102 parte 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 e EN ISO 11925-2, relativas a una composición que no contiene un éster de un azúcar y un ácido graso bromado .

- 5 Una cantidad de un éster de un azúcar y un ácido graso bromado (referido a veces en la presente memoria por la forma abreviada "éster de "azúcar/ácido graso bromado"), que imparte propiedades retardantes de llama a un material polímero orgánico combustible según cualquiera de los criterios anteriores, se considera para los propósitos de esta invención que es una "cantidad retardante de llama".

10 La invención es en otro aspecto un proceso para hacer una espuma de un material polímero combustible, que comprende formar una mezcla fundida, presurizada de (A) un material polímero orgánico combustible, (B) una cantidad retardante de llama de al menos un éster de un azúcar y un ácido graso bromado, y (C) un agente de soplado, y extrudir la mezcla en una región de presión reducida de tal manera que la mezcla se expande y se enfría para formar un polímero expandido que contiene el componente (B).

15 En otro aspecto, la invención es una espuma de material polímero orgánico combustible extrudido hecho según el proceso anteriormente mencionado.

En cualquiera de los aspectos anteriores de la invención, el material polímero orgánico combustible es preferiblemente un polímero o copolímero de un monómero estirénico. Ejemplos de tales materiales polímeros incluyen homopolímeros de poliestireno y copolímeros de estireno tales como copolímeros de estireno-ácido acrílico y copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

20 El éster de azúcar/ácido graso bromado proporciona excelentes propiedades FR a los materiales polímeros combustibles, como se indica por varias pruebas estándar. Los ésteres de azúcar/ácido graso bromado son a menudo eficaces a niveles pequeños, especialmente cuando se usan en conjunción con un promotor del flujo en estado fundido. Los ésteres de azúcar/ácido graso bromado pueden ser hasta dos veces más eficaces, en base al peso de bromo en la espuma del polímero extrudido, que el hexabromociclododecano, especialmente cuando se usan en conjunción con un promotor del flujo en estado fundido. Otra ventaja de la invención es que los ésteres de azúcar/ácido graso bromado sufren poca o ninguna degradación térmica en las condiciones a las que se procesan en estado fundido muchos de los materiales polímeros combustibles más comunes. Por lo tanto, el aditivo de éster de azúcar/ácido graso bromado no se consume o degrada significativamente durante las operaciones de procesado en estado fundido, tales como, por ejemplo, un proceso de espumación por extrusión. Debido a esto, se observa poca o ninguna pérdida de las propiedades FR en el producto extrudido, y se produce poca generación de HBr o de otros productos de descomposición durante la operación del procesado en estado fundido.

35 En ciertas realizaciones, la espuma de material polímero extrudido se hace en presencia del éster de azúcar/ácido graso bromado, usando agua o dióxido de carbono (o ambos) como la totalidad o parte del agente de soplado. Se ha encontrado que los ésteres de azúcar/ácido graso bromado de la invención son estables en las condiciones de extrusión, incluso en presencia de agua y/o dióxido de carbono, ambos son capaces de participar en las reacciones de hidrólisis con ésteres y compuestos alifáticos bromados. No se observa pérdida significativa del peso molecular del éster de azúcar/ácido graso bromado cuando el agua y/o el dióxido de carbono están presentes como un agente de soplado en el proceso de extrusión.

40 En esta invención, se usa un éster de un azúcar y un ácido graso bromado como retardante de llama. Por "azúcar", se entiende un monosacárido, disacárido u oligosacárido, que, antes de ser esterificado, contiene de 5 a 16, más preferiblemente de 5 a 12, y aún más preferiblemente de 5 a 8 grupos hidroxilo por molécula. Son azúcares preferidos los disacáridos tales como sacarosa, lactosa, maltosa y trehalosa, siendo especialmente preferida la sacarosa en base a su fácil disponibilidad y bajo coste. Las mezclas de azúcares se pueden usar si se desea.

45 Por "ácido graso", se entiende un ácido monocarboxílico de cadena lineal que contiene una cadena de 12 a 30 átomos de carbono, incluyendo al carbono carbonilo del grupo ácido carboxílico. El ácido graso contiene preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, y más preferiblemente contiene de 14 a 20 átomos de carbono. Un "ácido graso insaturado" además contiene, antes de la bromación, al menos un sitio de insaturación carbono-carbono, es decir, al menos un enlace doble o triple carbono-carbono.

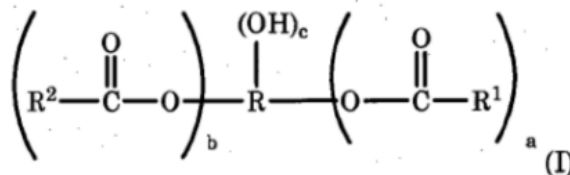
50 Se dice que un grupo ácido graso está "bromado" cuando se ha añadido bromo a través de al menos un sitio de insaturación carbono-carbono de un grupo ácido graso, para introducir átomos de bromo a los átomos de carbono adyacentes al sitio de la insaturación. El sitio de insaturación se elimina cuando se broma el sitio. Los grupos ácido graso bromado pueden contener cada uno de 2 a 8 átomos de bromo.

55 El éster de azúcar/ácido graso bromado contiene suficientes grupos ácido graso bromado para proporcionar el éster de azúcar/ácido graso bromado con al menos 25 % en peso de bromo. El contenido de bromo puede ser cualquier cantidad mayor, pero un límite superior práctico es aproximadamente 55 % en peso. Un éster de azúcar/ácido graso bromado especialmente adecuado contiene de 35 a 45 % o de 35 a 40 % en peso de bromo. El contenido de bromo del éster de azúcar/ácido graso bromado dependerá del (1) número de grupos éster de ácido graso bromado por molécula de éster, y del (2) número promedio de átomos de bromo por grupo éster de ácido graso.

No es necesario que todos los grupos hidroxilo del azúcar estén esterificados con el ácido graso bromado. En algunas realizaciones, uno o más de los grupos hidroxilo no están esterificados en absoluto. En otras realizaciones, uno o más de los grupos hidroxilo están esterificados para formar un grupo éster que no está bromado. Un grupo éster no bromado en tal caso puede ser un grupo ácido graso saturado que contiene de 12 a 30, preferiblemente de 12 a 24, y más preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, la porción de azúcar del éster de azúcar/ácido graso bromado puede contener, además de los grupos éster de ácido graso bromado, grupos hidroxilo no esterificados y grupos hidroxilo que se han esterificado para formar un grupo éster no bromado.

Los ésteres de azúcar/ácido graso bromado adecuados se pueden representar por la estructura I:

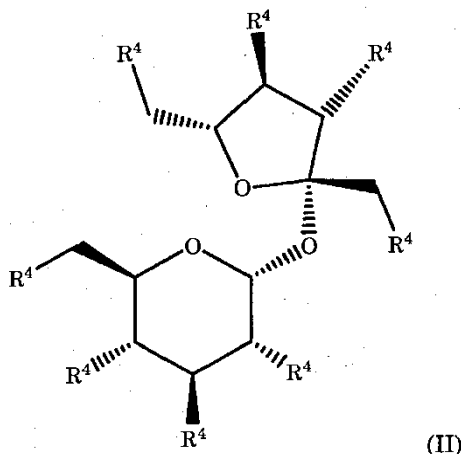


en donde R es el resto, después de la eliminación de los grupos hidroxilo, de un monosacárido, disacárido u oligosacárido que tiene de 5 a 16 grupos hidroxilo, cada R¹ es independientemente un grupo alquilo o alquenilo lineal de C₁₁₋₂₉ que está sustituido con al menos dos átomos de bromo y puede contener sustitución inerte adicional, cada R² es independientemente un grupo alquilo o alquenilo lineal de C₁₁₋₂₉, no sustituido o sustituido de forma inerte que no contiene átomos de bromo y que puede contener sustitución inerte adicional, a es al menos uno, b es cero o un número positivo, c es cero o un número positivo y a + b + c es igual al número de grupos hidroxilo en el azúcar. a + b + c es preferiblemente de 5 a 12, más preferiblemente de 5 a 8 y lo más preferiblemente 8. a es preferiblemente al menos 4. Cuando a + b + c es 8 o más, a es más preferiblemente al menos 5. b es preferiblemente 0, 1 o 2. c es preferiblemente cero, 1, 2 o 3 y más preferiblemente cero, 1 o 2. b + c es preferiblemente 4 o menos y más preferiblemente 3 o menos.

En ciertas realizaciones específicas, el éster de azúcar/ácido graso bromado contiene de 5 a 16, preferiblemente de 5 a 12, más preferiblemente de 5 a 8, grupos éster de ácido graso por molécula, de los cuales están bromados al menos 70 %, hasta el 100 %, en número de los grupos ácido graso, de tal manera que el éster de azúcar/ácido graso bromado contiene de 35 a 45 % en peso de bromo. En tales realizaciones, el azúcar es lo más preferiblemente un disacárido tal como sacarosa, lactosa, maltosa o trehalosa.

Un tipo específico de éster de azúcar/ácido graso bromado que es útil en el presente documento es un éster de sacarosa, lactosa, maltosa o trehalosa con al menos cinco moles, por mol del azúcar, de ácidos grasos constituyentes bromados de aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de colza, o una combinación de cualquiera de dos o más de los mismos, en el que el éster de azúcar/ácido graso bromado contiene de 35 a 45 % en peso de bromo.

Un éster de azúcar/ácido graso bromado especialmente preferido es un hexa-, hepta- u octa- éster de sacarosa y una mezcla de ácidos grasos de C₁₆-C₁₈ bromados, o una mezcla de tales ésteres, con un contenido de bromo de desde 35 - 45 % en peso. Tal éster de azúcar/ácido graso bromado especialmente preferido puede estar representado por la estructura II:



en donde al menos 6 de los grupos R⁴ son grupos éster de ácido carboxílico lineal de C₁₂₋₃₀ que están sustituidos con al menos dos átomos de bromo y pueden contener insaturación carbono-carbono y/o sustitución inerte adicional.

En la estructura II, cero, uno o dos de los grupos R⁴ grupos pueden ser grupos hidroxilo y/o o grupos éster de ácido carboxílico lineal de C₁₂₋₃₀ que pueden contener insaturación carbono-carbono y/o otra sustitución inerte pero no contienen grupos bromo.

5 El éster de azúcar/ácido graso bromado se puede formar en una reacción de un azúcar con al menos un ácido graso que contiene enlaces dobles o triples carbono-carbono, o con un éster de tal ácido graso, seguido por bromación del azúcar esterificado resultante para añadir bromo a través de al menos algunos de los sitios de insaturación carbono-carbono en el grupo ácido graso o grupos. Un éster de ácido graso usado como material de partida es preferiblemente un éster de alquilo de C1-C4, y más preferiblemente un éster de metilo. Las condiciones para la esterificación de un alcohol con un ácido graso o con un éster de ácido graso son bien conocidas, y aquí no se necesitan condiciones inusuales. Típicamente, la reacción se realiza a una temperatura elevada (tal como, de 80 a 10 220 °C) de manera que se obtiene una velocidad de reacción comercialmente razonable. Típicamente se usa una presión inferior a la atmosférica para ayudar a eliminar los subproductos de condensación (agua cuando se usa un ácido graso como reactivo, un alcohol inferior cuando se usa un éster de ácido graso) y desplazar el equilibrio hacia el producto éster deseado. Para aumentar la velocidad de reacción puede estar presente un catalizador tal como un catalizador de estaño o de titanio. La reacción se puede realizar en presencia de un disolvente o diluyente. Para 15 formar un grupo ácido graso insaturado se debe esterificar al menos un grupo hidroxilo del azúcar. Se puede esterificar cualquier número mayor de grupos hidroxilo, hasta e incluyendo todos los grupos hidroxilo del azúcar, con un grupo ácido graso insaturado.

20 El éster resultante se puede bromar mediante reacción con bromo elemental en la manera general descrita en el documento WO 2008/021418, con un tribromuro de amonio cuaternario en la manera general descrita en el documento WO 2008/021417, o con un tribromuro de fosfonio cuaternario. La bromación preferiblemente debe bromar al menos el 80 %, más preferiblemente al menos el 90 %, e incluso lo más preferiblemente al menos el 98 % de los enlaces dobles o triples carbono-carbono en el grupo ácido graso o grupos.

25 Alternativamente, el éster de azúcar/ácido graso bromado se puede preparar mediante la inversión del orden de las reacciones de esterificación y de bromación, es decir, por bromación de un ácido graso insaturado o un éster del mismo, y a continuación haciendo reaccionar el ácido graso bromado resultante o éster del mismo con el azúcar para formar el éster de azúcar/ácido graso bromado. También es posible bromar un aceite vegetal o grasa animal, seguido de una etapa de hidrólisis o alcoholólisis para convertir el aceite o grasa bromada a los correspondientes 30 ácidos grasos bromados o ésteres de ácidos grasos bromados. Los ácidos grasos bromados o ésteres de ácidos grasos bromados así obtenidos se pueden hacer reaccionar con un azúcar para formar el éster de azúcar/ácido graso bromado.

Ciertos ésteres de ácidos grasos de azúcares están disponibles comercialmente, y se pueden bromar para producir directamente el éster de azúcar/ácido graso bromado. Ejemplos de tales ésteres de ácidos grasos disponibles 35 comercialmente incluyen los productos vendidos por Procter & Gamble bajo los nombres comerciales Olestra™ y Sefose™.

Por razones de coste, el ácido graso o el éster de ácido graso que se usa como material de partida es preferiblemente una mezcla de ácidos grasos o mezcla de ésteres de ácidos grasos obtenida a partir de un aceite vegetal y/o grasa animal. Los aceites vegetales y las grasas animales son triglicéridos de ácidos grasos; los ácidos 40 grasos constituyentes se pueden obtener a partir de los triglicéridos de partida en forma conocida a través de la hidrólisis para formar los ácidos grasos o a través de la alcoholólisis con un alcohol inferior, especialmente metanol, para formar los ésteres de alquilo inferior de los ácidos grasos, tales como los ésteres metílicos de los ácidos grasos. Los ácidos grasos constituyentes de la mayoría de los aceites vegetales y de las grasas animales son por lo general mezclas de dos o más materiales que pueden diferir en la longitud de la cadena y/o en el número de sitios de insaturación. El contenido de una mezcla de ácidos grasos obtenida en cualquier caso particular dependerá de la especie de la planta o del animal en particular que es la fuente del aceite o de la grasa, y en menor medida puede depender de la fuente geográfica del aceite o de la grasa, así como (especialmente en el caso de los aceites 45 vegetales) de la época del año en la que se ha producido el aceite o la grasa y de otras condiciones de cultivo. En muchos casos, al menos algunos de los ácidos grasos o ésteres obtenidos a partir de aceite vegetal o grasas animales serán materiales saturados y por lo tanto carecen de enlaces dobles o triples carbono-carbono. Muchos aceites vegetales comúnmente disponibles, por ejemplo, tienen tanto los tipos saturados como insaturados entre sus 50 ácidos grasos constituyentes.

Por lo tanto, una mezcla de ácidos grasos (o ésteres de ácidos grasos) obtenida a partir de un vegetal o de una planta a menudo contendrá un cierto nivel de materiales saturados que no contienen enlaces dobles o triples carbono-carbono que se puedan bromar. Cuando se usa una mezcla de este tipo para esterificar el azúcar, algunos 55 de los grupos éster resultantes carecen de sitios de insaturación y por lo tanto no se pueden bromar fácilmente. La presencia de muchos de estos sitios limitará el contenido de bromo que se puede lograr. Por lo tanto, se prefiere usar una mezcla de ácidos grasos (o ésteres de ácidos grasos) obtenida a partir de un aceite vegetal o de una grasa animal en la que al menos el 70 por ciento en moles de los ácidos grasos constituyentes contengan al menos un sitio de insaturación carbono-carbono. Ejemplos de aceites vegetales adecuados incluyen, por ejemplo, aceite de soja, 60 aceite de cártamo, aceite de algodón, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de canola, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de cáñamo, o combinaciones de

cualquiera de dos o más de los mismos. Se puede obtener un aceite vegetal de partida a partir de un organismo modificado genéticamente, tales como soja, girasol o canola modificados genéticamente.

Los ésteres de azúcar/ácidos grasos bromados producidos usando una mezcla de ácidos grasos procedentes de un aceite vegetal o de una grasa animal serán necesariamente una mezcla de materiales. Si se requiere un éster de azúcar/ácido graso bromado definido de una forma más precisa, la mezcla de ácidos grasos (o ésteres) se puede purificar antes de usarla para esterificar el azúcar. La purificación puede ser más o menos rigurosa. En algunos casos, se puede aislar una especie única de ácido graso (o éster) de la mezcla para su uso para hacer el éster de azúcar/ácido graso bromado. En otros casos, se puede purificar una mezcla de ácidos grasos (o ésteres) de una forma menos rigurosa, para aumentar la concentración de uno o más de los ácidos grasos (o ésteres) deseados, mientras se disminuye la concentración de los ácidos grasos (o ésteres) menos deseados. Por ejemplo, puede ser deseable para reducir la concentración de ácidos grasos saturados o ésteres antes de la producción del éster de azúcar/ácido graso bromado).

Sin embargo, en muchos casos, los ácidos grasos constituyentes o ésteres obtenidos a partir del aceite vegetal o de la grasa animal se pueden usar directamente, con poca o ninguna separación de las especies constituyentes de ácidos grasos o de ésteres. Esto es a menudo muy deseable desde el punto de vista económico. En tales casos, al menos el 70 por ciento en moles de los ácidos grasos constituyentes del aceite vegetal de partida o de la grasa animal debe contener al menos un enlace doble o triple carbono-carbono.

Los ésteres de azúcar/ácido graso bromado por lo general tienen una excelente estabilidad térmica, tal como se determina por un análisis de la temperatura para la pérdida de peso del 5 %. La temperatura para la pérdida de peso del 5 % se mide por análisis termogravimétrico de la siguiente manera: se analizan ~ 10 miligramos del éster de azúcar/ácido graso bromado mediante un TA Instruments modelo Hi-Res TGA 2950 o dispositivo 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 de desde la temperatura ambiente (nominalmente 25 °C) a 600 °C. Se controla la pérdida de masa experimentada por la muestra durante la etapa de calentamiento, y la temperatura a la que la muestra ha perdido el 5 % de su peso a 100 °C (después de la eliminación de los volátiles de la muestra) se designa como la temperatura para la pérdida de peso del 5 % (5 % WLT, del inglés weight loss temperature). Este método proporciona una temperatura a la que una muestra ha experimentado una pérdida de peso acumulada del 5 % en peso, basada en el peso de la muestra después de la eliminación de los volátiles. El éster de azúcar/ácido graso bromado exhibe preferiblemente una 5 % WLT de al menos la temperatura a la que se procesa por fundido el material polímero combustible, ya sea por mezcla del mismo con el éster de azúcar/ácido graso bromado o para procesar la mezcla en un artículo tal como una espuma, pieza extruida, pieza moldeada, o similares. La 5 % WLT del éster de azúcar/ácido graso bromado está a menudo por encima de 200 °C, preferiblemente por encima de 220 °C y aún más preferiblemente por encima de 240 °C.

El éster de azúcar/ácido graso bromado es útil como un aditivo retardante de llama para una variedad de materiales polímeros combustibles. "Combustible" en la presente memoria significa sencillamente que el polímero puede ser quemado. Materiales polímeros combustibles de interés incluyen poliolefinas tales como polietileno (incluyendo copolímeros de etileno tales como copolímeros de etileno-alfa-olefina), polipropileno y similares; policarbonatos y mezclas de policarbonatos, tales como mezclas de un policarbonato con un poliéster; poliamidas; poliésteres; resinas epoxi; poliuretanos; y polímeros aromáticos de vinilo (incluyendo homopolímeros aromáticos de vinilo, copolímeros aromáticos de vinilo, o mezclas de uno o más homopolímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo), así como otros materiales polímeros inflamables en los que el éster de azúcar/ácido graso bromado se puede disolver o dispersar. Un polímero "aromático de vinilo" es un polímero de un compuesto aromático con 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 (tal como, por ejemplo alfa-metilestireno), 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 unidos 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, y mezclas de los mismos. Son de interés los polímeros expandidos de cualquiera de estos tipos.

Un material polímero combustible de interés es un polímero o copolímero de un monómero aromático de vinilo, tal como un polímero de estireno, o un copolímero de estireno tal como un copolímero de estireno-ácido acrílico, un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN, del inglés styrene-acrylonitrile), o una resina de estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS, del inglés styrene-acrylonitrile-butadiene). Son especialmente preferidos poliestireno, estireno-ácido acrílico y resinas SAN. Otro material polímero combustible de interés es un copolímero al azar, de bloques o de injerto de butadieno y al menos un monómero aromático de vinilo, especialmente estireno. Otro material polímero combustible de interés es el óxido de fenileno.

Las mezclas de un material polímero de combustible y del éster de azúcar/ácido graso bromado según la invención contendrán una cantidad retardante de llama del éster de azúcar/ácido graso bromado. Para los propósitos de esta

invención, las propiedades retardantes de llama se indican por el comportamiento de la mezcla en la prueba del índice de oxígeno limitante (LOI, del inglés limiting oxygen index) por la norma ASTM D2863, en una prueba del tiempo-para extinción tal como la denominada prueba "FP-7", la cual se describe por A. R. Ingram en J. Appl. Poly. Sci. 1964, 8, 2485-2495, u otras pruebas estandarizadas tales como las pruebas de las normas DIN 4102 parte 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 y EN ISO 11925-2, como se discutió antes. En general, está presente suficiente cantidad del éster de azúcar/ácido graso bromado a fin de proporcionar la composición de material polímero con al menos 0,1 partes en peso de bromo por cada 100 partes de peso combinado de material polímero combustible y de éster de azúcar/ácido graso bromado. Se puede usar suficiente cantidad para proporcionar la composición del material polímero con al menos 0,5 partes en peso de bromo, con al menos 0,8 partes en peso de bromo, o al menos 1,0 parte en peso de bromo, sobre la misma base. Se puede usar suficiente cantidad del éster de azúcar/ácido graso bromado para proporcionar la composición del material polímero con tanto como 30 partes en peso de bromo, tanto como 20 partes en peso de bromo, tanto como 10 partes en peso de bromo, tanto como 5 partes en peso de bromo o tanto como 3 partes en peso de bromo, sobre la misma base.

Se considera que una cantidad retardante de llama de éster de azúcar/ácido graso bromado está presente en una mezcla con un material polímero combustible si el índice de oxígeno limitante de la mezcla, tal como se mide según la norma ASTM D2863 se aumenta en al menos 0,5 unidades, preferiblemente al menos 1,0 unidad y más preferiblemente al menos 2 unidades, en comparación con una mezcla que no contiene el éster de azúcar/ácido graso bromado. El comportamiento de FR en la prueba de LOI se puede aumentar en hasta 8 unidades o más. Una espuma de polímero o copolímero de estireno extrudido que contiene el éster de azúcar/ácido graso bromado puede exhibir un LOI de al menos 21 %, preferiblemente al menos 22 % y más preferiblemente al menos 24 %.

La prueba FP-7, que se determina según el método descrito por A. R. Ingram, en J. Appl. Poly. Sci. 1964, 8, 2485-2495, mide el tiempo requerido para que se extingan las llamas cuando una muestra de material polímero se expone a una llama de ignición en condiciones especificadas, y a continuación se retira la fuente de ignición. Se considera que una cantidad retardante de llama de éster de azúcar/ácido graso bromado está presente en una mezcla si el tiempo requerido para la extinción en esta prueba se reduce en al menos un segundo, en comparación con una mezcla similar que no contiene el éster de azúcar/ácido graso bromado. El tiempo de extinción se reduce preferiblemente en al menos 3 segundos y aún más preferiblemente en al menos 5 segundos. En términos absolutos, el tiempo de extinción en la prueba de FP-7 es deseablemente menos de 15 segundos, preferiblemente menos de 10 segundos y más preferiblemente menos de 5 segundos.

La mejora se indica en otras pruebas del tiempo para extinción o de propagación de llama 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 llama y/o en la formación de gotas ardientes, como se especifica en los métodos de prueba individuales, en comparación con una espuma similar que no contiene el éster de azúcar/ácido graso bromado.

El éster de azúcar/ácido graso bromado es particularmente útil como un aditivo FR para materiales polímeros que se procesan en estado fundido en presencia del éster, especialmente materiales polímeros y espumas de materiales polímeros no celulares que se producen, en presencia del éster, en un proceso de extrusión. El éster de azúcar/ácido graso bromado exhibe sorprendente estabilidad cuando se expone a las temperaturas encontradas en muchas operaciones de procesado en estado fundido. Debido a que el éster de azúcar/ácido graso bromado no elimina bromo o HBr en grado significativo alguno a las temperaturas de extrusión de al menos 180 °C, al menos 190 °C, al menos 200 °C, al menos 220 °C o incluso a 240 °C o más, se reduce al mínimo el riesgo de lesiones a los seres humanos debido a la exposición a estos productos de descomposición. Es especialmente sorprendente que el éster de azúcar/ácido graso bromado exhiba poca o ninguna hidrólisis durante un proceso de extrusión, incluso cuando está presente el agua o el dióxido de carbono, como es comúnmente el caso cuando se usan esos materiales como un agente de soplado. El daño a los equipos también se reduce debido a que estos sub-productos corrosivos se generan de forma mínima, en todo caso, durante la operación de procesado de la masa fundida. Esto permite que el equipo de procesado se fabrique con materiales de construcción relativamente baratos, tales como acero al carbono, en lugar de aceros altamente especializados, resistentes a la corrosión. Está, por supuesto, dentro del alcance de la invención incorporar un inhibidor de corrosión en la mezcla fundida, si se desea proteger al equipo aún más contra la posibilidad de corrosión.

El éster de azúcar/ácido graso bromado es de particular interés como aditivo FR para espumas de materiales polímeros extrudidos. En un proceso de espumación por extrusión, una mezcla fundida que contiene el(los) material(es) polímero(s) combustible(s), el éster de azúcar/ácido graso bromado, el(los) agente(s) de soplado y opcionalmente otros materiales se forma bajo presión suficiente para mantener la mezcla fundida sin expansión. El éster de azúcar/ácido graso bromado se puede introducir en la mezcla fundida por pre-mezcla del mismo con el(los) material(es) polímero(s) antes de la fusión del(de los) material(es) polímero(s), formando por separado una "mezcla maestra" concentrada del éster de azúcar/ácido graso bromado y una porción del(de los) material(es) polímero(s) y mezclar esa mezcla maestra con el resto del(de los) material(es) polímero(s) antes o después de la fusión, o mediante la introducción del éster de azúcar/ácido graso bromado como un material líquido o fundido en el material polímero fundido. En el proceso, la mezcla fundida que contiene el material polímero combustible y el éster de azúcar/ácido graso bromado comúnmente se lleva a una temperatura de al menos 180 °C, a menudo al menos 190 °C o al menos 200 °C antes de que se extruya la mezcla fundida. Típicamente, esto se produce en un punto en el

proceso de extrusión en el que el material polímero combustible se está mezclando con otros materiales, tales como el agente de soplado. Típicamente (pero no necesariamente), la mezcla fundida posteriormente se enfría un poco hasta una temperatura adecuada de extrusión, y a continuación se pasa a través de una boquilla a una región de presión más baja, de tal manera que la mezcla se enfría y se expande simultáneamente para formar un material polímero expandido celular. El material polímero expandido puede ser de células abiertas, células cerradas, o contener tanto células abiertas y cerradas. El material polímero expandido, extrudido preferido contiene al menos 70 % de células cerradas. El material polímero expandido puede ser un material en forma de lámina con un espesor de no más de 6 mm (¼ de pulgada), o puede ser un material en forma de tablón con un espesor de desde 0,6 a 30 cm (¼ de pulgada a 12 pulgadas), preferiblemente de 1,2 a 20 cm (0,5 a 8 pulgadas). El material polímero expandido, extrudido preferido es un polímero de estireno o copolímero, lo más preferiblemente poliestireno, un copolímero de estireno-ácido acrílico, un copolímero de estireno-acrilonitrilo, un copolímero de estireno-butadieno o una mezcla de dos o más de los mismos).

Se usa un agente de soplado para proporcionar un gas que genere las células y que expanda la mezcla fundida después de que ésta pase a través de la boquilla. El agente de soplado puede ser de tipo físico (endotérmico) o químico (exotérmico), o una combinación de ambos. Los agentes de soplado físicos incluyen dióxido de carbono, nitrógeno, aire, agua, argón, hidrocarburos C2-C8 tales como los diversos isómeros cíclicos y acíclicos de butano o pentano, alcoholes tales como etanol, y diversos éteres, ésteres, cetonas, hidrofluorocarbonos, clorofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos y similares. Los agentes de soplado químicos incluyen los llamados agentes de expansión "azo", cierta hidrazida, semi-carbazida, y compuestos nitrosos, hidrógeno carbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de amonio y carbonato de amonio, así como mezclas de uno o más de éstos con ácido cítrico. Otro tipo adecuado de agente de expansión está encapsulado dentro de una cubierta polimérica.

La cantidad de agente de soplado que se usa es suficiente para impartir la densidad deseada de la espuma. La espuma de polímero extrudido tiene adecuadamente una densidad de espuma de desde aproximadamente 16 a aproximadamente 480 kg/m³ (1-30 libras por pie cúbico, pcf, del inglés pounds per cubic foot), especialmente de aproximadamente 19,2 a aproximadamente 160 kg/m³ (1,2 a 10 pcf) y lo más preferiblemente de aproximadamente 19,2 a aproximadamente 64 kg/m³ (1,2 a 4 pcf).

Durante el proceso de extrusión y en la espuma de material polímero extrudido resultante pueden estar presentes otros materiales. Estos incluyen promotores del flujo en estado fundido, otros agentes FR (incluyendo hexabromociclododecano), otros agentes FR halogenados y/o agentes FR no halogenados, agentes sinérgicos FR, atenuadores de IR, inhibidores de corrosión, colorantes, estabilizadores, agentes de nucleación, conservantes, biocidas, antioxidantes, cargas, agentes de refuerzo y similares. Estos y otros aditivos se pueden usar si se desea o si es necesario para el producto en particular o en la operación de procesado de masa fundida en particular. Se prefiere que los compuestos de estaño estén sustancialmente ausentes de un proceso de espumación por extrusión y de la espuma extruida resultante. Sorprendentemente, se pueden obtener un excelente rendimiento FR y estabilidad térmica en ausencia de estos compuestos de estaño.

Los promotores del flujo en estado fundido son materiales que, en caso de incendio, ayudan a reducir el peso molecular de un material polímero orgánico y por lo tanto permiten que se derrita lejos del frente de llama o de otra fuente de calor. Los promotores del flujo en estado fundido también se cree que ayudan en la liberación del HBr procedente del éster de azúcar/ácido graso bromado en condiciones de alta temperatura, y de ese modo aumentan la eficacia del éster de azúcar/ácido graso bromado. Ejemplos de promotores del flujo en estado fundido incluyen 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 2,2'-dimetil-2,2'-azobutano, bis(alfa-feniletil)sulfona, 1,1'-difenilbicyclohexilo, 2,2'-dicloro-2,2'-azobutano, 2,2'-dibromo-2,2'-azobutano, ácido 2,2'-dimetil-2,2'-azobutano-3,3',4,4'-tetracarboxílico, 1,1'-difenilbicyclopentilo, 2,5-bis(tribromofenil)-1,3,4-tiadiazol, 2-(bromofenil-5-tribromofenil)-1,3,4-tiadiazol y poli-1,4-diisopropilbenceno. La presencia de desde 0,05 a 0,5 partes en peso de un promotor del flujo en estado fundido por 100 partes en peso del material polímero combustible mejora aún más el comportamiento FR a un nivel dado de bromo, o permite que se alcance una mejora equivalente en el comportamiento FR a un contenido de bromo un poco más bajo, que si no está presente el promotor del flujo en estado fundido.

Otros agentes sinérgicos FR pueden ser sustancias inorgánicas u orgánicas. Los agentes sinérgicos FR inorgánicos incluyen óxidos de metal (por ejemplo, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de zinc, trióxido de aluminio, alúmina, trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, óxido de bismuto, trióxido de molibdeno, y trióxido de tungsteno), hidróxidos de metal (por ejemplo, trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio), borato de zinc, silicatos de antimonio, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, ferroceno y sus mezclas. Los agentes sinérgicos FR orgánicos incluyen parafinas halogenadas, compuestos de fósforo y mezclas de los mismos. Los agentes sinérgicos FR se pueden emplear en una cantidad de 0 a aproximadamente 6 partes en peso por 100 partes en peso del material polímero.

En algunas realizaciones de la invención, una espuma extruida contiene uno o más atenuadores de IR. Los atenuadores de IR son materiales que bloquean el paso de la radiación infrarroja a través de una espuma, y por lo tanto reducen la transferencia de calor a través de la espuma. El efecto de estos materiales se manifiesta generalmente como una conductividad térmica reducida, en comparación con otras espumas en las que no está presente el atenuador de IR. Los atenuadores de IR son a menudo sólidos particulados tales como óxido de aluminio, dióxido de titanio o, preferentemente, negro de carbón o grafito, que están dispersos por toda la matriz del

material polímero. Los tamaños de partícula de estos materiales suelen oscilar de 10 nanómetros a 100 micras. Los atenuadores de IR se usan a menudo en una cantidad de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 partes, preferiblemente de 2 a 5 partes, en peso por 100 partes en peso del material polímero en una espuma extruida.

- 5 El uso de atenuadores de IR en espumas convencionales se ha relacionado con reducciones en el tamaño de las células, aumentos en la densidad de la espuma y aumentos en la proporción de las células abiertas. Estos efectos son generalmente no deseados, particularmente en la fabricación de espumas con grandes áreas de sección transversal, ya que aumentan los costes y empeoran la calidad de la piel. Sorprendentemente, se ha encontrado que estos efectos se reducen o incluso se eliminan cuando el éster de azúcar/ácido graso bromado está presente en la espuma extruida.
- 10 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

- 15 Un éster de peso molecular 2.458, disponible comercialmente, de un mol de sacarosa y aproximadamente ocho moles de ácidos grasos de un aceite vegetal (aceite de Sefose 1618U de Procter and Gamble, 40,4 g) se disuelve en 100 mL de cloruro de metileno. El éster es una mezcla de especies que contienen aproximadamente 70 % en peso de octa-éster siendo el resto principalmente los hexa- y hepta-ésteres. Este éster contiene como promedio 1,44 enlaces dobles carbono/carbono por cadena de ácido graso, o aproximadamente 11 enlaces doble carbono-carbono/molécula. Por separado, se mezclan entre sí bromuro de tetraetilamonio (72,1 g), 500 mL de cloruro de metileno y 13 mL de bromo. Las dos soluciones se mezclan a aproximadamente temperatura ambiente. Cuando se
20 durante aproximadamente 19 horas, tiempo durante el cual el color de la solución cambia de rojo a naranja. La mezcla se lava a continuación con 300 mL de una disolución acuosa de sulfito de sodio. La fase orgánica se lava a continuación con dos porciones de 500 mL de agua purificada, y a continuación se separa en un evaporador rotatorio para producir un aceite de color naranja claro. El aceite se separa aún más en el evaporador rotatorio durante 5 horas a 60 °C para eliminar el disolvente residual. Se obtienen 73,0 gramos de un aceite viscoso de color naranja. El producto tiene un peso molecular de aproximadamente 4.200 y contiene 43,4 % de bromo en peso. El 5 % WLT es 262 °C.

- 30 En una botella se pesan 0,92 g del producto anterior y 49,08 g de un homopolímero de poliestireno. Esta mezcla contiene aproximadamente 0,8 % en peso de bromo. Se añade suficiente cloruro de metileno a la botella para disolver todo el contenido. La disolución se echa a continuación en un recipiente grande de teflón y se deja secar en una campana de humos durante un fin de semana. Los sólidos resultantes se rompen y se secan en un horno de vacío a 60 °C durante dos horas. Los sólidos secos resultantes se moldean por compresión en placas, se cortan en trozos pequeños y se someten a las pruebas LOI y FP-7. el LOI es 22,5 %; el tiempo para extinción en la prueba FP-7 es 1,7 segundos.

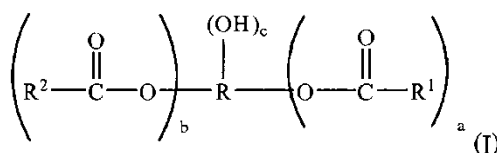
- 35 Una mezcla hecha de una manera similar, pero conteniendo un 1 % de Br también exhibe un LOI de 22,5 % y un tiempo para extinción de 1,7 segundos en la prueba FP-7.

Ejemplo 2

- 40 Se disuelven 10 g del material Sefose 1618U en 100 mL de éter dietílico. La disolución se enfría a entre -30 y -40 °C, se agita y se añade bromo (21 g) gota a gota durante un período de 15 minutos. Se deja que la mezcla se caliente a 15 °C y a continuación se inactiva mediante la adición de un gran exceso de ditionato de sodio hasta que se elimina el color rojo. La fase orgánica se lava dos veces con 100 mL de agua, y a continuación se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. A continuación se reduce el disolvente a vacío. El producto se disuelve a continuación en n-hexano, y se evapora el disolvente a alto vacío, dejando 17 g de un aceite muy espeso. El aceite está desprovisto de enlaces dobles carbono-carbono que son detectables mediante RMN de protón. El producto tiene un peso molecular
45 de 4.208 y contiene 41,3 % de bromo.

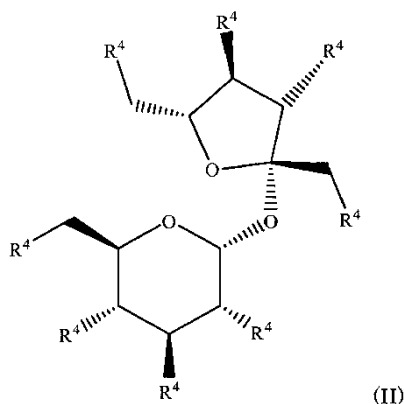
REIVINDICACIONES

1. Una mezcla que comprende al menos un material polímero orgánico combustible y un éster de un azúcar y un ácido graso bromado.
2. La mezcla de la reivindicación 1 que contiene una cantidad de éster suficiente para proporcionar la mezcla con de 0,5 a 30 partes en peso de bromo.
3. La mezcla de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde el material polímero orgánico combustible es un homopolímero de estireno, un copolímero de estireno-ácido acrílico, un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), una resina estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS), o un copolímero de estireno-butadieno.
4. La mezcla de la reivindicación 1, 2 o 3, en donde el éster está representado por la estructura:

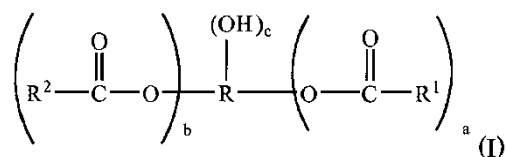


- en donde R es el residuo, después de la eliminación de los grupos hidroxilo, de un monosacárido, disacárido u oligosacárido que tiene de 5 a 16 grupos hidroxilo, cada R¹ es independientemente un grupo alquilo o alqueniilo lineal de C₁₁₋₂₉ que está sustituido con al menos dos átomos de bromo y puede contener sustitución inerte adicional, cada R² es independientemente un grupo alquilo o alqueniilo lineal de C₁₁₋₂₉ no sustituido o sustituido de forma inerte que no contiene átomos de bromo y que puede contener sustitución inerte adicional, a es al menos uno, b es cero o un número positivo, c es cero o un número positivo, y a + b + c es igual al número de grupos hidroxilo en el monosacárido, disacárido u oligosacárido.

5. La mezcla de la reivindicación 1, 2 o 3, en donde el éster está representado por la estructura:

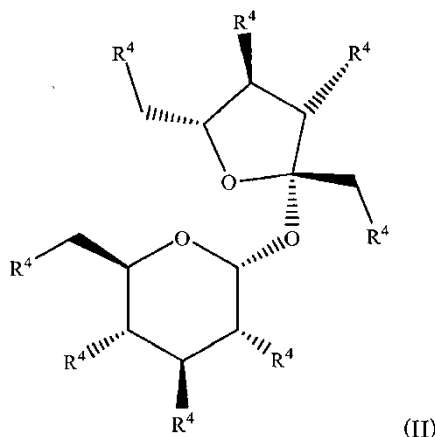


- en donde al menos 6 de los grupos R⁴ son grupos éster de ácido carboxílico lineal de C₁₂₋₃₀ que están sustituidos con al menos dos átomos de bromo y pueden contener insaturación carbono-carbono y/o sustitución inerte adicional, cero, uno o 2 de los grupos R⁴ son grupos hidroxilo y/o grupos éster de ácido carboxílico lineal de C₁₂₋₃₀ que pueden contener insaturación carbono-carbono y/o otra sustitución inerte pero no contienen grupos bromo.
6. Un método de impartir propiedades retardantes de llama a un material polímero orgánico combustible, que comprende la mezcla del material polímero orgánico combustible con un éster de un azúcar y un ácido graso bromado.
7. El método de la reivindicación 6, en donde se mezcla suficiente éster con el material polímero orgánico combustible para proporcionar la composición resultante con de 0,5 a 50 partes en peso de bromo.
8. El método de la reivindicación 6 o 7, en donde el material polímero orgánico combustible es un homopolímero de estireno, un copolímero de estireno-ácido acrílico, un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), una resina estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS), o un copolímero de estireno-butadieno.
9. El método de la reivindicación 6, 7, u 8, en donde el éster está representado por la estructura:



5 en donde R es el residuo, después de la eliminación de los grupos hidroxilo, de un monosacárido, disacárido u oligosacárido que tiene de 5 a 16 grupos hidroxilo, cada R¹ es independientemente un grupo alquilo o alqueno lineal de C₁₁₋₂₉ que está sustituido con al menos dos átomos de bromo y puede contener sustitución inerte adicional, cada R² es independientemente un grupo alquilo o alqueno lineal de C₁₁₋₂₉ no sustituido o sustituido de forma inerte que no contiene átomos de bromo y que puede contener sustitución inerte adicional, a es al menos uno, b es cero o un número positivo, c es cero o un número positivo, y a + b + c es igual al número de grupos hidroxilo en el monosacárido, disacárido u oligosacárido.

10. El método de la reivindicación 6, 7, u 8, en donde el éster está representado por la estructura:



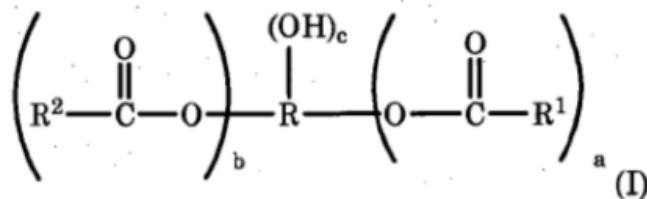
10 en donde al menos 6 de los grupos R⁴ son grupos éster de ácido carboxílico lineal de C₁₂₋₃₀ que están sustituidos con al menos dos átomos de bromo y pueden contener insaturación carbono-carbono y/o sustitución inerte adicional, cero, uno o 2 de los grupos R⁴ son grupos hidroxilo y/o grupos éster de ácido carboxílico lineal de C₁₂₋₃₀ que pueden contener insaturación carbono-carbono y/o otra sustitución inerte pero no contienen grupos bromo.

15 11. Un proceso para fabricar una espuma de un material polímero combustible, que comprende formar una mezcla fundida presurizada de (A) un material polímero orgánico combustible, (B) una cantidad retardante de llama de al menos un éster de un azúcar y un ácido graso bromado, y (C) un agente de soplado, y extrudir la mezcla en una región de presión reducida de tal manera que la mezcla se expande y se enfría para formar un material polímero expandido que contiene el componente (B).

20 12. El proceso de la reivindicación 11, en donde la espuma contiene una cantidad suficiente del éster para proporcionar la espuma con de 0,5 a 30 partes en peso de bromo.

13. El proceso de la reivindicación 11 o 12, en donde el material polímero orgánico combustible es un homopolímero de estireno, un copolímero de estireno-ácido acrílico, un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), una resina estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS), o un copolímero de estireno-butadieno.

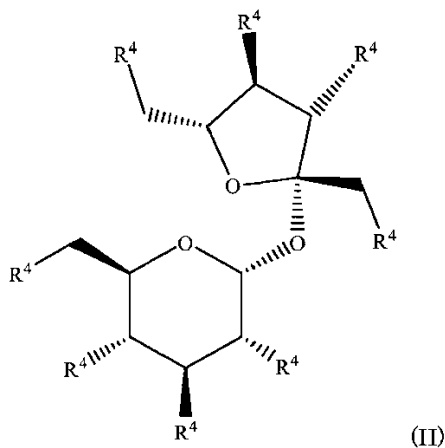
25 14. El proceso de la reivindicación 11, 12, o 13, en donde el éster está representado por la estructura:



en donde R es el residuo, después de la eliminación de los grupos hidroxilo, de un monosacárido, disacárido u oligosacárido que tiene de 5 a 16 grupos hidroxilo, cada R¹ es independientemente un grupo alquilo o alqueno lineal de C₁₁₋₂₉ que está sustituido con al menos dos átomos de bromo y puede contener sustitución inerte adicional, cada

R^2 es independientemente un grupo alquilo o alqueno lineal de C_{11-29} no sustituido o sustituido de forma inerte que no contiene átomos de bromo y que puede contener sustitución inerte adicional, a es al menos uno, b es cero o un número positivo, c es cero o un número positivo, y $a + b + c$ es igual al número de grupos hidroxilo en el monosacárido, disacárido u oligosacárido.

- 5 15. El proceso de la reivindicación 11, 12, o 13, en donde el éster está representado por la estructura:



- 10 en donde al menos 6 de los grupos R^4 son grupos éster de ácido carboxílico lineal de C_{12-30} que están sustituidos con al menos dos átomos de bromo y pueden contener insaturación carbono-carbono y/o sustitución inerte adicional, cero, uno o 2 de los grupos R^4 son grupos hidroxilo y/o grupos éster de ácido carboxílico lineal de C_{12-30} que pueden contener insaturación carbono-carbono y/o otra sustitución inerte pero no contienen grupos bromo.

16. Una espuma de material polímero orgánico combustible extrudido realizado según el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15.