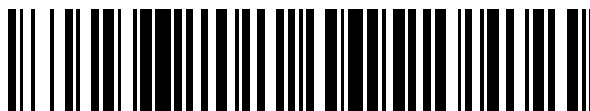


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 430**

51 Int. Cl.:

C07D 295/02 (2006.01)

C08K 5/529 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

C08K 5/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2010 E 10809843 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2468738**

54 Título: **Pirofosfato de (poli)piperazina en polvo y método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

20.08.2009 JP 2009191295

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

26.03.2015

73 Titular/es:

**SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (100.0%)
5-2, Ebisujimacho Sakai-ku Sakai-shi
Osaka 590-8502 , JP**

72 Inventor/es:

**OKITA HIROMASA;
TSUJIMOTO HIDEO y
MURAKAMI YASUYUKI**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 532 430 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

Pirofosfato de (poli)piperazina en polvo y método de fabricación del mismo.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento y al método de producción del mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El pirofosfato de (poli)piperazina ha atraído la atención como agente que otorga retardancia de la llama para una resina sintética en vista de su excelente retardancia de la llama.

10 Ya se han descrito muchos métodos de producción de pirofosfato de (poli)piperazina. Un ejemplo conocido como un método sencillo de producción de pirofosfato de piperazina incluye una reacción entre clorhidrato de piperazina y pirofosfato sódico en una solución acuosa para producir pirofosfato de piperazina como un precipitado poco soluble en agua (Documento de Patente 1). El Documento de Patente 2 desvela un método que incluye un tratamiento de pirofosfato sódico con ácido clorhídrico, seguido por una reacción del ácido pirofosfórico resultante con piperazina en una solución acuosa para producir pirofosfato de piperazina como un precipitado poco soluble en agua.

15 Desafortunadamente, los métodos anteriores presentan algún problema en la generación de subproductos tales como cloruro sódico o sal sódica de pirofosfato de piperazina. La solubilidad del cloruro sódico en agua es relativamente baja y apenas varía dependiendo del cambio de temperatura. Por lo tanto, una vez que el cloruro sódico está presente en una mezcla de reacción es difícil retirarlo de la mezcla mediante aclarado, etc. Además, la generación del subproducto sales sódicas de pirofosfato de piperazina causa disminución del rendimiento del producto diana. Por lo tanto, el método convencional de pirofosfato de (poli)piperazina tiene margen de mejora en el rendimiento y la pureza de los productos.

20 Como alternativa para eliminar los problemas en un método convencional tal como se ha mencionado anteriormente, el Documento de Patente 3 desvela un método de producción de pirofosfato de (poli)piperazina mediante condensación por deshidratación de difosfato de piperazina.

[Referencias]

[Documentos de Patente]

[Documento de Patente 1] JP 48-88791 A

[Documento de Patente 2] Patente de Estados Unidos N° 4.599.375

30 [Documento de Patente 3] JP 2005-120021 A

El documento SOLID STATE SCIENCES, ELSEVIER, vol. 9, páginas 72-81, 2007, desvela dihidrogenofosfato de piperazinio, C₂H₁₂N₂(H₂PO₄)₂: Síntesis, 31 P CSMAS RMN, investigaciones estructurales y térmicas.

El documento WO 2005/037806 A1 desvela pirofosfato de piperazina que tiene una elevada pureza y una fabricación de pirofosfato de piperazina, que implica llevar a cabo deshidratación de difosfato de piperazina.

35 RESUMEN DE LA INVENCION

- Problema a resolver mediante la invención

40 El método desvelado en el Documento de Patente 3, sin embargo, sigue siendo un problema en que el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento producido generalmente tiene una coloración gris o marrón. La coloración de agentes adicionales afecta al tóco de color de los productos finales que contiene los agentes. Por lo tanto, una componente de resina o un artículo moldeado que contiene dicho pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento con coloración puede tener un color no deseable, y por lo tanto, el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento ha sido usado solamente en un campo limitado como agente adicional. Por lo tanto, ha sido deseado proporcionar pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento cuyo color sea casi blanco, lo que no afectaría al tono de color de los productos finales.

45 En vista del estado de la técnica, un objeto de la presente invención es proporcionar, pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento que no está acompañado por subproductos difíciles de retirar y no está teñido de un color que afectaría de forma adversa a la coloración del artículo moldeado. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina y un artículo moldeado que contienen el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un método del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de

manera eficiente y con un alto rendimiento.

- Medios para resolver el problema

5 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento, que se representa mediante la fórmula (I) descrito a continuación. El material pulverulento tiene una blancura de 80 a 100 como un valor W, y una amarillez de 0 a 5 como un valor YI.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un agente que otorga retardancia de la llama para una resina, que comprende el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento anterior.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina retardante de la llama.

10 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a una composición de resina retardante de la llama, que comprende

100 partes en masa de una resina, y

de 20 a 80 partes en masa del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento anterior. La resina es, preferentemente, una resina de poliolefina.

15 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un método de producción de pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la etapa de condensación por deshidratación de difosfato de piperazina para producir pirofosfato de (poli)piperazina, realizándose la etapa en una atmósfera de gas inerte.

20 El gas inerte es, preferentemente, nitrógeno gaseoso. El difosfato de piperazina puede ser, preferentemente, un producto de una reacción entre ácido fosfórico y piperazina.

- Efecto de la invención

25 De acuerdo con un método de la presente invención, pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento blanco, altamente puro puede obtenerse con un alto rendimiento, sin necesidad de un aparato de fabricación especial, y también sin necesidad de incrementar el número de etapas totales en comparación con los métodos convencionales. El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención es excelente en retardancia de la llama y, por lo tanto, se usa preferentemente como un agente que otorga retardancia de la llama que se mezclará en una composición de resina o un artículo moldeado. Además, el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento tiene color blanco, y no afecta de forma adversa a la coloración de los artículos moldeados. Por lo tanto, el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento puede usarse en un amplio campo como agente adicional para una resina.

30 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[Figura 1] Una fotografía del polvo que se obtuvo en el ejemplo 1.

[Figura 2] Una fotografía del polvo que se obtuvo en el ejemplo comparativo 1.

[Figura 3] Una fotografía del artículo moldeado que se obtuvo en el ejemplo de aplicación 1.

[Figura 4] Una fotografía del artículo moldeado que se obtuvo en el ejemplo de aplicación comparativo 1.

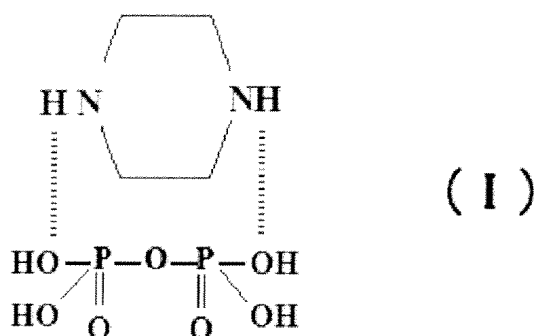
35 MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

La presente invención se describirá en detalle a continuación.

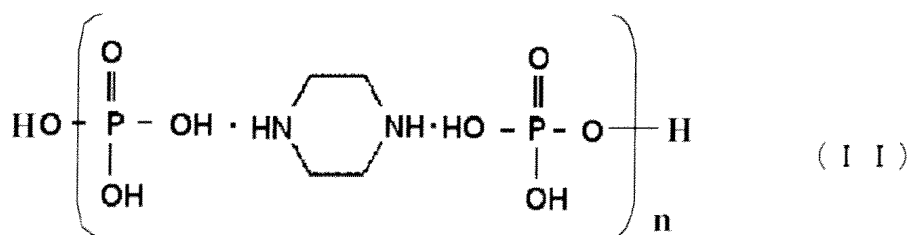
<Pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento>

El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención tiene una blancura de 80 a 100 como un valor W, y una amarillez de 0 a 5 como un valor YT.

40 El "pirofosfato de (poli)piperazina" usado en el presente documento significa un pirofosfato de piperazina representado mediante la siguiente fórmula (I):



en la fórmula (I), las líneas discontinuas representan enlaces químicos (por ejemplo, puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, enlaces iónicos, etc.), un poli(pirofosfato de piperazina) representado mediante la fórmula (II):



5 en la fórmula, n es un número entero de 2 a 100, y es una mezcla del pirofosfato de piperazina representado mediante la fórmula (I) y poli(pirofosfato de piperazina) representado mediante la fórmula (II).

En el presente documento, el "valor W" significa un valor del índice de blancura, y el valor "YI" significa un valor del índice de amarillez. El índice de blancura (W) y el índice de amarillez (YI) pueden calcularse mediante las ecuaciones a continuación en base a valores triestímulos X, Y y Z, donde X representa un valor de detección principalmente del rojo entre los tres colores primarios (rojo, azul, verde), Y representa un valor de detección del verde, Z representa un valor de detección del azul. Dichos índice de blancura e índice de amarillez pueden medirse automáticamente mediante un medidor de la diferencia de color (por ejemplo, Tipo Z-300 A, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.). Un valor mayor del índice de blancura corresponde a una mayor blancura. Un valor mayor del índice de amarillez corresponde a una amarillez más incrementada.

15 Índice de blancura $W = Y + 800 (x_n - x) + 1700 (y_n - y)$ en la que x e y son coordenadas de cromaticidad del espécimen en el sistema colorimétrico XYZ, y x_n e y_n son coordenadas de cromaticidad del difusor de reflexión perfecto en el sistema colorimétrico XYZ (véase la norma JIS Z 8715).

$$\text{Índice de amarillez (YI)} = 100 (1,28X - 1,06Z) / Y$$

20 El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención tiene un valor W dentro de un intervalo de 80 a 100. El valor W está, preferentemente, dentro de un intervalo de 90 a 100 y, más preferentemente, dentro de un intervalo de 95 a 100.

El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención tiene un valor YI dentro de un intervalo de 0 a 5. El valor YI está, preferentemente, dentro de un intervalo de 0 a 4 y, más preferentemente, dentro de un intervalo de 0 a 3.

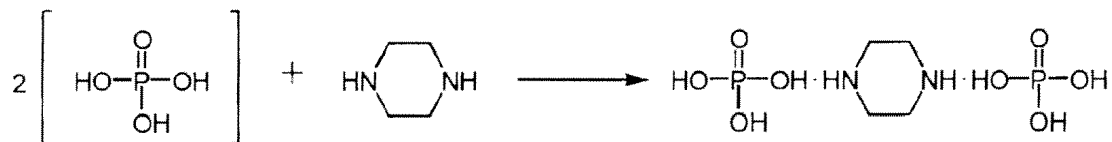
25 El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención tiene valores W e YI dentro del intervalo tal como se ha descrito anteriormente y, por lo tanto, muestra un aspecto blanco cuando es observado a simple vista. Por lo tanto, los artículos moldeados que contienen el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento pueden evitar problemas o defectos de productos causados por coloración.

(Método de producción de pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento)

30 A continuación, se describe el método de producción de pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención.

En la presente invención, el pirofosfato de (poli)piperazina puede obtenerse mediante condensación por deshidratación de difosfato de piperazina.

5 El difosfato de piperazina puede producirse a través de una reacción entre dos equivalentes de ácido ortofosfórico y un equivalente de piperazina, tal como se ilustra en la siguiente fórmula de reacción. La reacción puede llevarse a cabo, aunque no está limitada a, en un disolvente acuoso calentando de 70 a 90°C durante de 0,5 a 1 hora.

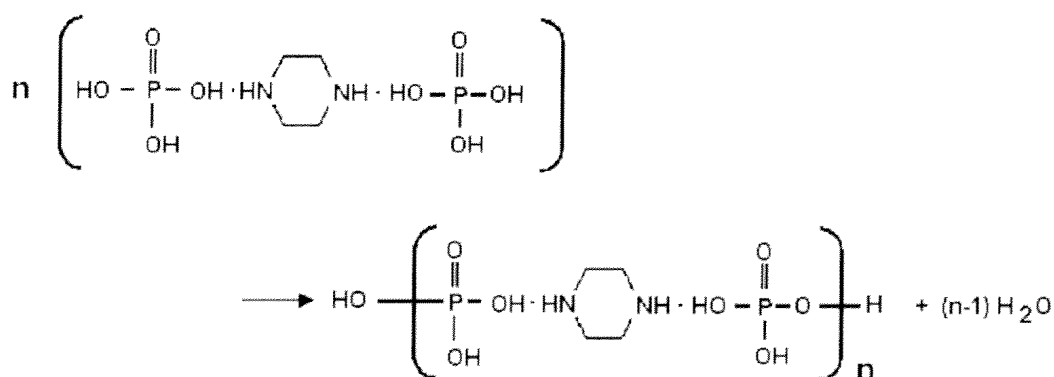


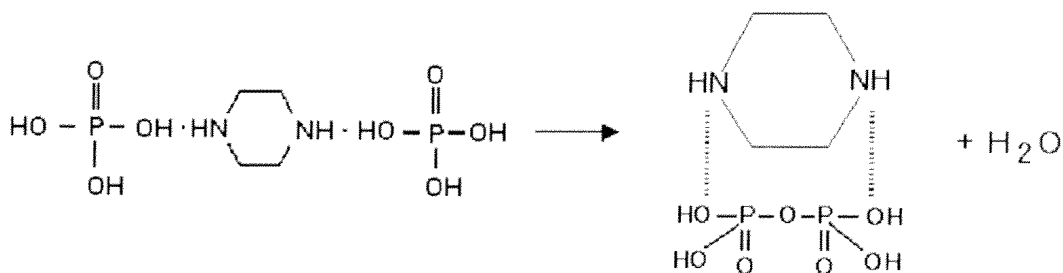
A continuación, puede realizarse la condensación por deshidratación del difosfato de piperazina resultante para producir el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento deseado.

10 Una de las características de la presente invención es que la etapa de condensación por deshidratación se realiza en una atmósfera de gas inerte. Si la etapa de condensación por deshidratación se realiza en una atmósfera ordinaria, el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento resultante generalmente muestra un color gris o marrón. Por el contrario, cuando se realiza condensación por deshidratación en una atmósfera de gas inerte de acuerdo con la presente invención, se previene la coloración, y por lo tanto, puede producirse pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento blanco.

15 Los ejemplos del gas inerte incluyen, aunque no se limitan a, nitrógeno, argón, helio y dióxido de carbono. Es preferible nitrógeno, dado que es ventajoso por su alta seguridad y bajo coste.

20 Aunque sin limitarse a, condensación por deshidratación de difosfato de piperazina puede realizarse de acuerdo con la siguiente fórmula calentando, por ejemplo, difosfato de piperazina en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de entre 230 y 320°C durante de 0,5 a 12 horas, o durante de 0,5 a 5 horas, o durante de 0,5 a 3 horas. En este documento, en el caso en el que la condensación por deshidratación de difosfato de piperazina prosigue de forma intermolecular, se produce poli(pirofosfato de piperazina) representado mediante la fórmula (II), mientras que en el caso en el que la condensación por deshidratación de difosfato de piperazina prosigue de forma intramolecular, se produce pirofosfato de piperazina representado mediante la fórmula (I). La condición en la que la reacción intermolecular es dominante o la condición en la que la reacción intramolecular es dominante se selecciona apropiadamente en base al conocimiento general de un experto en la materia. Es decir, la proporción de poli(pirofosfato de piperazina) y pirofosfato de piperazina en el producto de reacción puede variar de forma arbitraria dependiendo de las condiciones de reacción. Típicamente, el producto de reacción es una mezcla de poli(pirofosfato de piperazina) representado mediante la fórmula (II) y pirofosfato de piperazina representado mediante la fórmula (I).





en la fórmula, las líneas discontinuas representan enlaces químicos (por ejemplo, puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, enlaces iónicos, etc.).

5 El aparato para la condensación por deshidratación de difosfato de piperazina no está particularmente limitado siempre que el aparato resista el calentamiento y la deshidratación y permita la reacción en atmósfera de nitrógeno. Por ejemplo, la condensación por deshidratación puede realizarse usando un aparato de amasado equipado con un dispositivo calentador, aparato de secado por aire caliente, etc.

10 Específicamente, el método que usa el aparato de amasado equipado con un dispositivo calentador incluye la etapa de condensación por deshidratación de difosfato de piperazina a una temperatura de calentamiento de 230 a 290°C, una velocidad de alimentación de materia prima de 20 a 100 kg/h, y un número de rotación de 30 a 1.600 rpm. El aparato de amasado equipado con un calentador no está particularmente limitado siempre que pueda producir una gran cantidad del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento diana con un coste económicamente aceptable, y puede usarse un aparato de amasado normal. Los ejemplos del mismo incluyen una extrusora, un mezclador Henschel, un mezclador Banbury, un Plastomill, un amasadora KRC, una amasadora al vacío y una amasadora a presión. Entre ellos, un mezclador Banbury es adecuado, dado que puede promover la reacción eficazmente.

15 Específicamente, el método que usa el aparato de secado por aire caliente incluye la etapa de condensación por deshidratación de difosfato de piperazina a una temperatura del aire caliente de 230 a 290°C. El aparato de secado por aire caliente no está particularmente limitado siempre que pueda producir una gran cantidad del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento diana con un coste económicamente aceptable, y puede usarse un aparato de secado por aire caliente normal. Los ejemplos del mismo incluyen un secador con agitación, un secador instantáneo, un secador por circulación, un secador de bandeja, un horno atmosférico, un secador de lecho fluido, un horno de tubo, Drymeister(TM), un secador de aire, Torusdisc(TM), Solidaire(TM), y un secador por pulverización.

20 El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento producido mediante condensación por deshidratación de difosfato de piperazina contiene pocas impurezas, y tiene excelentes propiedades físicas tales como resistencia al calor y resistencia al agua. Además, el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención que tiene valores W e YI dentro del intervalo tal como se ha descrito anteriormente muestra un aspecto blanco cuando es observado a simple vista. Por lo tanto, los artículos moldeados que contienen el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento pueden evitar problemas o defectos de productos causados por coloración.

25 El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención es excelente en resistencia al calor y resistencia al agua, y está libre de la problemática de la coloración. Por lo tanto, es adecuado para uso como agente que otorga retardancia de la llama para una resina. El agente que otorga retardancia de la llama para una resina que contiene el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento constituye un aspecto de la presente invención.

30 El agente que otorga retardancia de la llama de la presente invención puede usarse en combinación con diversas resinas. Aunque no particularmente limitados, ejemplos específicos de la resina incluyen resinas termoplásticas que incluyen poliolefinas o copolímeros de olefina, por ejemplo, polímeros de α -olefina tales como polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polibuteno-1 y poli(3-metilpenteno), o copolímeros tales como copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-propileno; resinas que contienen halógenos tales como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polietileno clorado, polipropileno clorado, fluoruro de polivinilideno, cauchos clorados, copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, copolímero de cloruro de vinilo/etileno, copolímero de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, terpolímero de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno/acetato de vinilo, copolímero de cloruro de vinilo/acrilato, copolímero de cloruro de vinilo/maleato, copolímero de cloruro de vinilo/ciclohexilmaleimida; resinas de petróleo; resina de coumarona; poliestireno; acetato de polivinilo; resinas acrílicas; copolímeros de estireno y/o α -metilestireno con otros monómeros (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, fenilmaleimida, metacrilato de metilo, butadieno, acrilonitrilo, etc.), por ejemplo, resina AS, resina ABS, resina MBS, resina ABS termorresistente, etc.; poli(metacrilato de metilo); resinas de polivinilo tales como alcohol polivinílico, poli(vinilformal) y poli(vinilbutiral); poliésteres lineales tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno; óxido de polifenileno; poliamidas tales como policaprolactama y polihexametilenadipamida; policarbonato; policarbonato/resina ABS; policarbonato ramificado; poliactal; sulfuro de polietileno; poliuretano; resinas de celulosa; o mezclas de estas resinas termoplásticas; y resinas termoendurecibles

tales como resina de fenol, resina de urea, resina de melamina, resina epoxi y resinas de poliéster insaturadas. Entre ellas, las resinas de poliolefina son particularmente preferibles.

La composición de resina retardante de la llama que contiene una resina y el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento que es un agente que otorga retardancia de la llama también constituye un aspecto de la presente invención. La composición de resina retardante de la llama de la presente invención contiene de 20 a 80 partes en masa del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento con respecto a 100 partes en masa de la resina. El límite inferior de la cantidad del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento en la composición es, preferentemente, de 25 partes en masa y, más preferentemente, de 30 partes en masa, y el límite superior es, preferentemente, de 60 partes en masa y, más preferentemente, de 40 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina.

La composición de resina retardante de la llama de la presente invención puede contener, además del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento, otros retardantes de la llama tales como pirofosfato de melamina, poli(fosfato de piperazina), poli(fosfato de melamina), poli(amida del ácido fosfórico), o fosfatos, amidas de éster fosfórico, e ingredientes de mezclado tales como compuestos de polisiloxano, óxidos metálicos, dióxido de silicio, o ácidos carboxílicos grasos superiores. En este caso, la cantidad de los otros retardantes de la llama que se mezclará en la composición es, preferentemente, de 0 a 100 partes en masa y, más preferentemente, de 10 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención. La cantidad de los ingredientes de mezclado que se mezclarán en la composición es, preferentemente, de 0 a 50 partes en masa y, más preferentemente, de 5 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina. El pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento y los otros retardantes de la llama y/o los ingredientes de mezclado pueden mezclarse entre sí para formar una composición retardante de la llama con antelación a la adición de la resina.

Dicha composición de resina retardante de la llama que contiene una resina seleccionada entre los ejemplos de resinas enumeradas anteriormente y el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención es excelente en resistencia al calor, y tiene un color blanco. Por lo tanto, la composición de resina es preferible en que la disposición de color usando pigmentos puede realizarse libremente, y la composición puede usarse ampliamente. Dicha composición de resina retardante de la llama constituye un aspecto de la presente invención.

La composición de resina retardante de la llama de la presente invención puede formarse en un artículo moldeado mediante un método de moldeo normal tal como moldeo por inyección, moldeo por extrusión y moldeo por hinchado. Dicho artículo moldeado también constituye un aspecto de la presente invención. El artículo moldeado de la presente invención no está limitado en su forma. Los ejemplos del artículo moldeado incluyen tomas de corriente, conectores, manguitos, cajas, recubrimientos de cable eléctrico, sustratos de cinta, tubos, láminas y películas.

Cuando se producen artículos moldeados por inyección tales como partes de cable eléctrico como el artículo moldeado de la presente invención, el moldeo por inyección puede realizarse en una condición de una temperatura del cilindro de aproximadamente 190°C, y una temperatura del cabezal de aproximadamente 190°C. El aparato para moldeo por inyección puede ser un moldeador por inyección normal para moldear resina de PVC o similares.

EJEMPLOS

La presente invención se describe con más detalle por medio de los ejemplos. Estos ejemplos son para fines de ilustración y no deben limitar el alcance de la invención. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, "%" significa % en masa a menos que se indique lo contrario.

<Medición de blancura y amarillez>

La blancura (valor W) y la amarillez (valor YI) del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento se midieron usando un espectrofotómetro fotométrico simultáneo (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., SQ-2000). Para muestras pulverulentas, se pesaron aproximadamente 5 g de una muestra en una celda, y se pusieron a prueba. Para materiales en lámina, se usaron láminas de 1,6 mm de grosor para la prueba de retardante de la llama.

<Medición de la temperatura a la cual se producía la pérdida del 5% de la masa>

Una temperatura a la cual se producía la pérdida del 5% de la masa (una temperatura a la cual la pérdida de masa de la muestra alcanzaba el 5%) se determinó midiendo la TG (Termogravimetría) del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento en un analizador térmico de termogravimetría/diferencial (Seiko Instruments Inc., EXSTAR6300). Se pesó una muestra 7 ± 1 mg, y la TG se midió en una atmósfera de aire a una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min.

<Prueba del índice de oxígeno (de acuerdo con la norma JIS K 7291)>

Un espécimen de prueba que tenía una longitud de 125 mm, una anchura de 6 mm, y un grosor de 3 mm se apoyó verticalmente, y se prendió el extremo superior del espécimen mediante la llama de un quemador. Después de que el extremo superior se quemó como una vela, la llama se retiró, y a continuación la medición del tiempo de combustión y la longitud quemada se inició pronto. De este modo, se determinó la concentración mínima de oxígeno

ES 2 532 430 T3

requerida para mantener la combustión durante 3 minutos o 50 mm de longitud (junto con la concentración de nitrógeno en el momento).

<Prueba UL-94V de retardancia de la llama>

5 Un espécimen de prueba que tenía una longitud de 127 mm, una anchura de 12,7 mm, y un grosor de 1,6 mm se apoyó verticalmente. La llama de un quemador se puso en contacto en primer lugar con el extremo inferior del espécimen durante 10 segundos. A continuación, la llama se retiró, y se midió el tiempo hasta el cual la llama del espécimen de prueba se extinguió. Simultáneamente con la extinción, el segundo contacto con la llama se realizó durante 10 segundos, y el tiempo hasta que la llama se extinguió se midió de forma similar a la primera medición. 10 Además, se observó si el algodón colocado debajo del espécimen de prueba se prendía por la brasa caída del espécimen de prueba.

Las muestras puestas a prueba se clasificaron en clases de llama de acuerdo con la norma UL-94 en vista del tiempo de combustión después del primero y el segundo contactos con la llama, y la presencia o ausencia de ignición de algodón, etc. La clase de llama V-0 representa la mayor retardancia de la llama, y la retardancia de la llama disminuye en el orden de V-0, V-1 y V-2. Cuando una muestra no corresponde a ninguna clase entre V-0 y V-2, la muestra se clasificó como "NR". 15

<Métodos de producción de (poli)pirofosfatos de piperazina pulverulentos>

[Ejemplo 1]

20 En un mezclador Banbury (fabricado por MORIYAMA Co., Ltd., DSO.5-3GHH-E, volumen: 2 l), 200 g de difosfato de piperazina se mezclaron con calentamiento durante de 1 a 3 horas en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de calentamiento de 240 a 270°C y una rotación del tornillo de 30 a 100 rpm para producir 198 g (rendimiento: 99%) de pirofosfato de (poli)piperazina como un polvo blanco. En este caso, el nitrógeno se aireó desde el comienzo del calentamiento hasta el final de la refrigeración (12 l/hora).

[Ejemplo 2]

25 En un horno atmosférico de tipo de tubo (fabricado por Motoyama K. K., Tipo: NLT-2035D), 3 g de difosfato de piperazina se mezclaron con calentamiento durante de 1 a 3 horas en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de calentamiento de 240 a 270°C para producir 3 g (rendimiento: 100%) de pirofosfato de (poli)piperazina como un polvo blanco. En este caso, el nitrógeno se aireó desde el comienzo del calentamiento hasta el final de la refrigeración (12 l/hora).

[Ejemplo 3]

30 En un dispositivo Solidaire(TM) (fabricado por Hosokawa Micron, Tipo: Solidaire SJ), 20 kg de difosfato de piperazina se mezclaron con calentamiento durante de 0,5 a 1 hora en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de calentamiento de 240 a 270°C para producir 18 kg (rendimiento: 90%) de pirofosfato de polipiperazina como un polvo blanco. En este caso, el nitrógeno se aireó desde el comienzo del calentamiento hasta el final de la refrigeración (20 l/hora).

35 [Ejemplo comparativo 1]

En un mezclador Banbury (fabricado por MORIYAMA Co., Ltd., DSO.5-3GHH-E), 200 g de difosfato de piperazina se mezclaron con calentamiento durante de 1 a 3 horas en atmósfera de aire a una temperatura de calentamiento de 240 a 270°C y una rotación del tornillo de 30 a 100 rpm para producir 190 g (rendimiento: 95%) de pirofosfato de (poli)piperazina.

40 [Ejemplo comparativo 2]

En un horno atmosférico de tipo de tubo (fabricado por Motoyama K. K., Tipo: NLT-2035D), 3 g de difosfato de piperazina se mezclaron con calentamiento durante de 1 a 3 horas en atmósfera de aire a una temperatura de calentamiento de 240 a 270°C para producir 3 g (rendimiento: 100%) de pirofosfato de (poli)piperazina.

45 El aspecto, blancura, amarillez y la temperatura a la cual se producía la pérdida del 5% de masa de cada uno de los (poli)pirofosfatos de piperazina obtenidos en los ejemplos 1 y 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se determinaron de acuerdo con el método tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
Polvo: Aspecto	Blanco	Blanco	Blanco	Marrón	Marrón

Polvo: Blancura (valor W)	97,48	96,24	95,49	73,09	86,57
Polvo: Amarillez (valor YI)	1,85	1,85	1,89	15,17	9,08
La temperatura a la cual se producía la pérdida del 5% de masa (°C)	300	300	300	300	300
*Ej. comp.: ejemplo comparativo					

[Ejemplo de aplicación y ejemplo de aplicación comparativo]

5 A 70 partes en masa de resina de polipropileno (fabricada por Prime Polymer: una categoría para moldeo por inyección), se le añadieron 2 partes en masa de estearato de calcio (lubricante) y 30 partes en masa de pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento, y a continuación se mezclaron, para preparar una composición de resina de polipropileno. La composición de resina de polipropileno se amasó en un Labo Plastomill (TM) (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., 10C100) a una temperatura entre 160 y 200°C. El artículo moldeado resultante se granuló usando una trituradora (fabricada por DIAKO SEIKI Seisaku-sho., DAS-14). La masa granular se moldeó por inyección a 190°C para preparar un espécimen de prueba de 1,6 mm de grosor. Se midieron la blancura y la amarillez del espécimen de prueba obtenido. Los resultados se muestran en la tabla 2. Las imágenes de los polvos y el artículo moldeado se muestran en las figuras 1 a 4. La retardancia de la llama del espécimen de prueba también se puso a prueba.

[Tabla 2]

	Ejemplo de aplicación 1	Ejemplo de aplicación comp. 1
Resina de polipropileno	70	70
Pirofosfato de (poli)piperazina (polvo obtenido en el ejemplo 1)	30	
Pirofosfato de (poli)piperazina (polvo obtenido en el ejemplo comparativo 1)		30
Estearato de calcio	2	2
Artículo moldeado Aspecto	White	Gray
Artículo moldeado Blancura (valor W)	89,33	67,87
Artículo moldeado amarillez (valor YI)	5,56	17,30
UL-94	V-0	V-0
Índice de oxígeno (L. O. I.)	36,0	36,0
* Ejemplo de aplicación comp.: Ejemplo de aplicación comparativo		

15 Además, los resultados de blancura, amarillez, la temperatura a la cual se producía la pérdida del 5% de la masa, y el aspecto, que se enumeran en las tablas 1 y 2, y las imágenes de las figuras 1 a 4 se resumieron en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Ejemplo 1, polvo	Ejemplo comparativo 1, polvo
Fotografía	Figura 1	Figura 2
Propiedades del polvo	Blancura (valor W): 97,48 Amarillez (valor YI): 1,85 Aspecto: blanco La temperatura a la que se producía la	Blancura (valor W): 73,09 Amarillez (valor YI): 15,17 Aspecto: Marrón La temperatura a la que se producía la

	pérdida del 5% de la masa: 300°C	pérdida del 5% de la masa: 300°C
	Ejemplo de aplicación 1, lámina	Ejemplo de aplicación comparativo 1, lámina
Fotografía	Figura 3	Figura 4
Propiedades de la lámina	Blancura (valor W): 89,33 Amarillez (valor YI): 5,56 Aspecto: blanco	Blancura (valor W): 67,87 Amarillez (valor YI): 17,30 Aspecto: gris

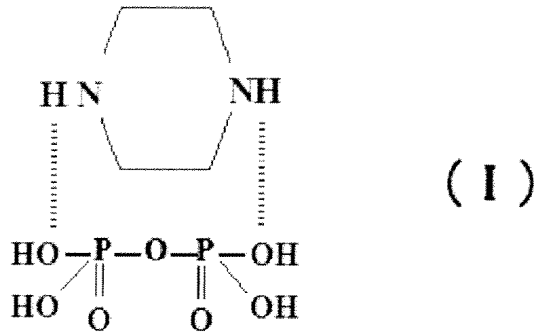
- 5 Tal como es evidente a partir de las tablas 1 y 3, el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento producido mediante el método de acuerdo con la presente invención, que implica una reacción en atmósfera inerte, mostraba una mayor blancura y menor amarillez que los productos convencionales, que se produjeron mediante un método convencional en el que todo el proceso se realizó al aire.
- Tal como también es evidente a partir de las tablas 2 y 3, un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina retardante de la llama que contenía el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención mostraba una mayor blancura y aparentemente menor amarillez que el artículo moldeado que contenía el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento producido mediante un método convencional.
- 10 Tal como se ilustra en las figuras 1 a 4, la observación a simple vista reveló que el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención y el artículo moldeado que contenía pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento tenían una mayor blancura y una menor amarillez que los convencionales que habían sido producidos mediante un método en el que todo el proceso se realizó al aire.
- 15 Tal como es evidente a partir de la tabla 1, el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención mostraba una temperatura a la que se producía la pérdida del 5% de la masa de 300°C, que era la misma que la del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento obtenido convencionalmente. Dado que la temperatura a la que se producía la pérdida del 5% de la masa de difosfato de piperazina, que era un material de partida, es de 255°C, el resultado de que la temperatura a la que se producía la pérdida del 5% de la masa de 300°C significa que la condensación por deshidratación se produjo en el método de producción de la presente invención, y se sintetizó pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento.
- 20 Tal como es evidente a partir de la tabla 2, el artículo moldeado hecho de la composición de resina retardante de la llama que contenía el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de la presente invención mostraba casi la misma retardancia de la llama que el artículo moldeado que contenía pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento producido convencionalmente.
- 25 Por lo tanto, la condensación por deshidratación de difosfato de piperazina que se realizó en una atmósfera de gas inerte de acuerdo con el método de la presente invención permite proporcionar pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento con elevada blancura y baja amarillez.

REIVINDICACIONES

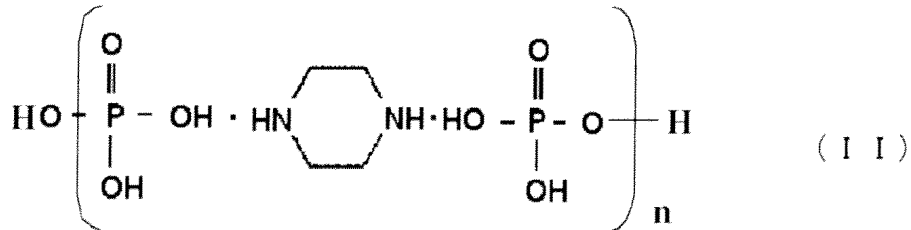
1. Pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento,

que tiene una blancura de 80 a 100 como un valor W, y una amarillez de 0 a 5 como un valor Y1,

5 en el que dicho pirofosfato de (poli)piperazina es una mezcla entre pirofosfato de piperazina representado mediante la fórmula (I):



en el que, en la fórmula (I), las líneas discontinuas representan enlaces químicos y un poli(pirofosfato de piperazina) representado mediante la fórmula (II):



10

en el que, en la fórmula (II), n es un número entero de 2 a 100.

2. Un agente que otorga retardancia de la llama para una resina, que comprende el pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de acuerdo con la reivindicación 1.

15

3. Una composición de resina retardante de la llama, que comprende

100 partes en masa de una resina, y

de 20 a 80 partes en masa del pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de acuerdo con la reivindicación 1.

20

4. La composición de resina retardante de la llama de acuerdo con la reivindicación 3,

en la que la resina es una resina de poliolefina.

5. Un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina retardante de la llama de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4.

25

6. Un método de producción de pirofosfato de (poli)piperazina pulverulento de acuerdo con la reivindicación 1,

que comprende la etapa de condensación por deshidratación de difosfato de piperazina para producir pirofosfato de (poli)piperazina, realizándose la etapa en una atmósfera de gas inerte,

en el que la condensación por deshidratación se realiza usando un aparato de amasado equipado con un dispositivo calentador a una temperatura de calentamiento de 230 a 290°C, y un número de rotación de 30 a 1.600 rpm

5

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6,

en el que el gas inerte es nitrógeno gaseoso.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7,

10 en el que el difosfato de piperazina es un producto de una reacción entre ácido ortofosfórico y piperazina.

Fig. 1

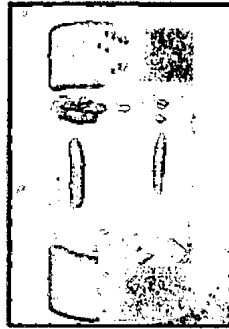


Fig. 2

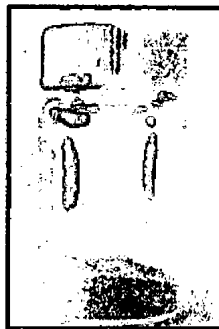


Fig. 3



Fig. 4

