

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 331**

51 Int. Cl.:

C09K 21/12 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10790979 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2513251**

54 Título: **Agente ignífugo**

30 Prioridad:

16.12.2009 EP 09179445

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

10.09.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FLECKENSTEIN, CHRISTOPH;
DENECKE, HARTMUT;
BELLIN, INGO;
KRIHA, OLAF;
SPIES, PATRICK;
FUCHS, SABINE;
MASSONNE, KLEMENS;
HAHN, KLAUS;
DEGLMANN, PETER;
HOFMANN, MAXIMILIAN y
KINDLER, ALOIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 545 331 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

Agente ignífugo

La invención se refiere al uso de compuestos de fósforo como agentes ignífugos así como polímeros, en particular espumas que contienen estos agentes ignífugos, un método para la producción de polímeros protegidos contra el fuego, en particular espumas, así como nuevos tipos de compuestos de fósforo.

En la actualidad como agentes ignífugos en plásticos, se usan principalmente hidrocarburos con varios átomos de halógeno, dado el caso en combinación con agentes sinérgicos adecuados, por ejemplo peróxidos orgánicos o compuestos que contienen nitrógeno. Un representante típico de estos agentes ignífugos clásicos es hexabromociclododecano (HBCD), el cual encuentra aplicación por ejemplo en poliestireno. Debido a la acumulación biológica así como la persistencia de algunos hidrocarburos polihalogenados, es un gran empeño en la industria de los plásticos, sustituir los agentes ignífugos halogenados.

En tanto sea posible los agentes ignífugos, aparte de un elevado efecto protector contra la llama, deberían exhibir con baja carga para el procesamiento en el plástico, también suficiente estabilidad a la temperatura e hidrólisis. Además ellos no deberían exhibir ninguna acumulación biológica ni persistencia.

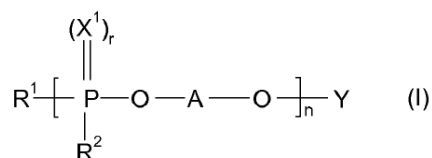
En la WO-A 2009/035881 y la WO-A 2008/088487 se describen agentes ignífugos halogenados con enlaces azufre-fósforo, en particular tiofosfatos y tiofosfonatos. WO-A 96/17853 manifiesta biofosfatos orgánicos como agentes ignífugos, donde el grupo puente orgánico es un grupo aromático o alquileo. Sin embargo queda un amplio espacio para mejoramientos de tales agentes ignífugos, por ejemplo porque por regla general para alcanzar el mismo efecto protector contra la llama de los agentes ignífugos que contienen halógenos, los agentes ignífugos libres de halógenos tienen que ser empleados en cantidades claramente mayores. Por ello, frecuentemente los agentes ignífugos halogenados que pueden ser usados en polímeros termoplásticos, como poliestireno, no pueden ser usados tampoco en espumas de polímero, puesto que ellos bien sea perturban el proceso de la espuma o influyen las propiedades mecánicas y térmicas de la espuma de polímero. Además, en la producción por polimerización en suspensión de poliestireno que puede expandirse, las elevadas cantidades de agentes ignífugos pueden reducir la estabilidad de la suspensión. Además, el efecto de los agentes ignífugos empleados en polímeros termoplásticos para espumas de polímeros, es frecuentemente impredecible debido al diferente comportamiento ante el fuego y diferentes pruebas ante el fuego.

De allí que es objetivo de la invención poner a disposición compuestos que un lado sean libres de halógenos y por el otro ya en bajas cantidades exhiban buenas propiedades de protección contra la llama en polímeros, en particular en espumas de polímero.

Se halló que determinados compuestos de fósforo de la fórmula (I) son adecuados de manera particular para el uso como agentes ignífugos.

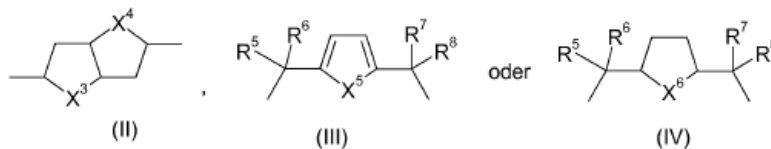
Si bien es cierto que ya a partir de las siguientes citas se conocen compuestos individuales de la fórmula (I), de estos documentos no se deriva sin embargo una idoneidad como protectores contra la llama: DeMaine, M. M.; Benkovic, S. J., Biochemical and Biophysical Research Communications (1979), 88(3), 835-40 (D1); Grachev, M. K.; Anfilov, K. L.; Bekker, A. K.; Nifant'ev, E. E., Zhurnal Obshchei Khimii (1995), 65(12), 1946-50 (D2), (D6), (D7), (D20); Petrov, K. A.; Nifant'ev, E. E.; Shcheglov, A. A.; Khudyntsev, N. A. Zhurnal Obshchei Khimii (1962), 32 3074-80 (D3), (D4), (D5), (D22); Chen, Min-dong; Yuan, Jian-chao; Zhang, Yu-hua; Lu, Shi-jie; Sun, Wei; Wang, Lai-lai., Fenzi Cuihua (2001), 15(5), 385-387 (D8), (D9); Kurochkina, G. I.; Grachev, M. K.; Vasyanina, L. K.; Piskaev, A. E.; Nifant'ev, E. F., Doklady Akademii Nauk (2000), 371(2), 189-193 (D10), (D25), US 5,569,015 (D11), (D26); Reetz, Manfred T.; Neugebauer, Torsten, Angew. Chem., Int. Ed. (1999), 38(1/2), 179-181 (D12), (D13), (D15), (D16), (D17); Dieguez, Montserrat; Pamies, Oscar; Claver, Carmen., Journal of Organic Chemistry (2005), 70(9), 3363-3368 (D14), DE-A 197 41 777 (D18), (D19), (D21 Nifant'ev, E. E.; Tuseev, A. P.; Koshurin, Yu. I., Otd. Obshch. i Tekhn. Khim. (1965), 38-41 (D23); Nifant'ev, E. E.; Markov, S. M.; Tuseev, A. P.; Vasil'ev, A. F. Otd. Obshch. i Tekhn. Khim. (1965), 42-5 (D24); Hauptman, Elisabeth; Shapiro, Rafael; Marshall, William, Organometallics (1998), 17(23), 4976-4982, (D27), (D28), (D29), (D30).

De allí que el objetivo de la invención es el uso de compuestos de fósforo de la fórmula (I) como agentes ignífugos,

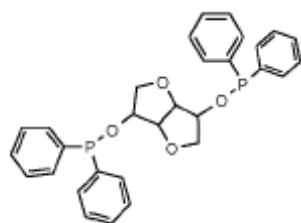
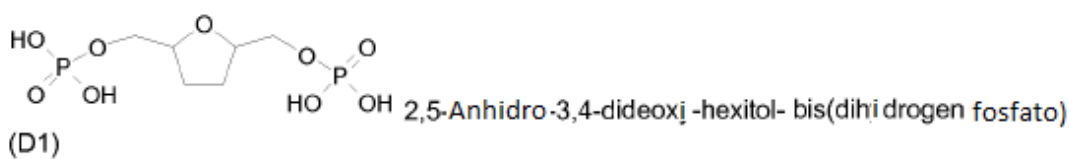


donde los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

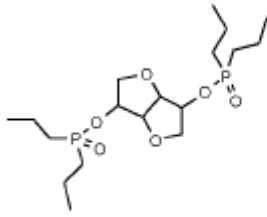
A es un grupo



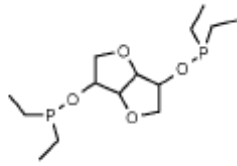
- 5 Y es $-P(=X^2)_sR^3R^4$, H, un grupo alquilo C_1-C_{12} de cadena recta o ramificada, cicloalquilo C_5-C_6 , arilo C_6-C_{12} , bencilo, donde los cuatro últimos grupos mencionados son no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales alquilo C_1-C_4 o alquenoilo C_2-C_4 ;
- 10 R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales o diferentes a hidrógeno, OH, alquilo C_1-C_{16} , alquenoilo C_2-C_{16} , alcoxi C_1-C_{16} , alquenoxi C_2-C_{16} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalcoxi C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , ariloxi C_6-C_{10} , arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_{16} , arilo C_6-C_{10} -alcoxi C_1-C_{16} , SR^9 COR^{10} , COR^{11} , $CONR^{12}R^{13}$ o dos radicales R^1, R^2, R^3, R^4 forman junto con el átomo de fósforo al cual están unidos, o un grupo P-O-A-O-P, un sistema de anillo;
- R^5, R^6, R^7, R^8 son iguales o diferentes a H, alquilo C_1-C_{16} , alquenoilo C_2-C_{16} , alcoxi C_1-C_{16} , alquenoxi C_2-C_{16} ;
- 15 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ son iguales o diferentes a H, alquilo C_1-C_{16} , alquenoilo C_2-C_{16} , arilo C_6-C_{10} , arilo C_6-C_{10} -alquilo- C_1-C_{16} , arilo C_6-C_{10} -alcoxi C_1-C_{16} ;
- X^1, X^2 son iguales o diferentes a S u O;
- r, s son iguales o diferentes a, preferiblemente iguales a 0 o 1;
- X^3, X^4, X^5, X^6 son iguales o diferentes a S u O y
- n es un número natural de 1 a 50.
- 20 Son objetivo de la invención también compuestos de fósforo de la fórmula (I), donde en los significados de los símbolos en la fórmula (I) X^4 representa S y donde se exceptúan los siguientes compuestos:



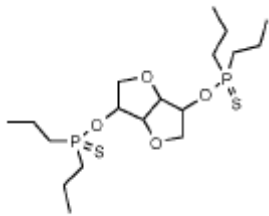
1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-2,5-bis(P,P-difenil fosfinito) (D2)



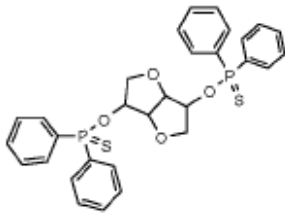
1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-bis(dipropilfosforinato) (D3)



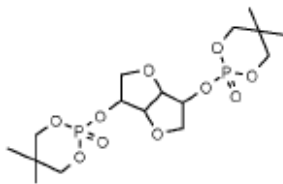
1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-bis(dietilfosforinato) (D4)



1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-bis(dipropilfosforinotioato) (D5)

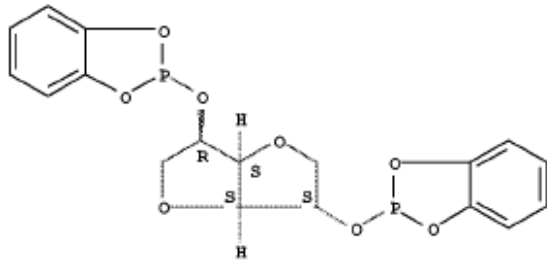


1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-bis(difenilfosforinotioato) (D6)



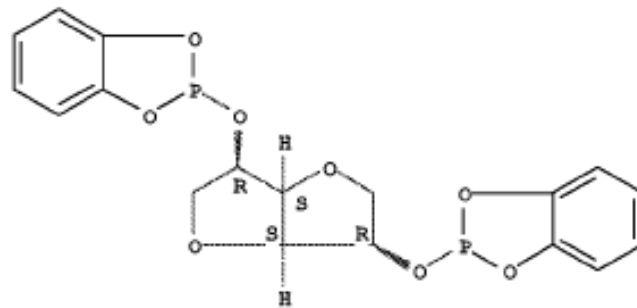
1,4:3,6-Dianhidro-2,5-bis-O-(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)-hexitol (D7)

1,4:3,6-Dianhidro-2,5-bis-O-(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)-hexitol (D7)

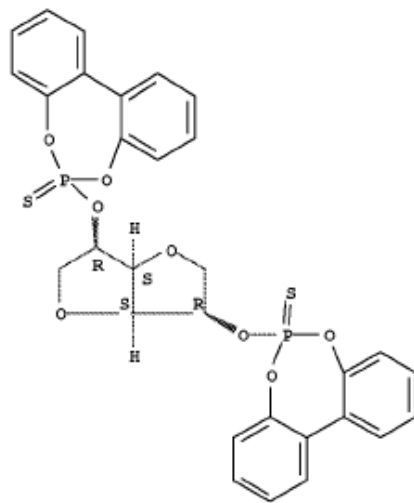


1,4:3,6-Dianhidro-2,5-di-O-1,3,2-benzodioxafosfol-2-il-hexitol (D8)

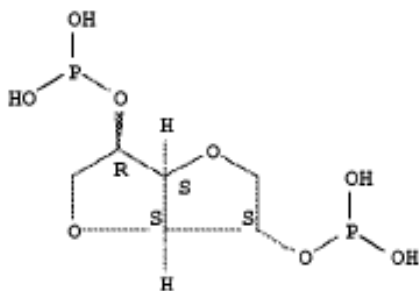
1,4:3,6-Dianhidro-2,5-di-O-1,3,2-



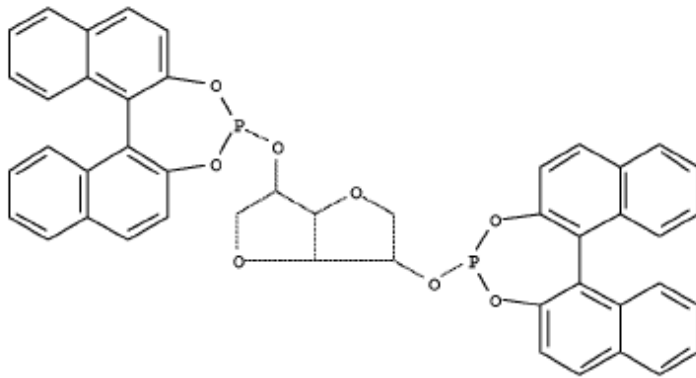
1,4:3,6-Dianhidro-2,5-di-O-1,3,2-benzodioxafosfol-2-il-hexitol (D9)



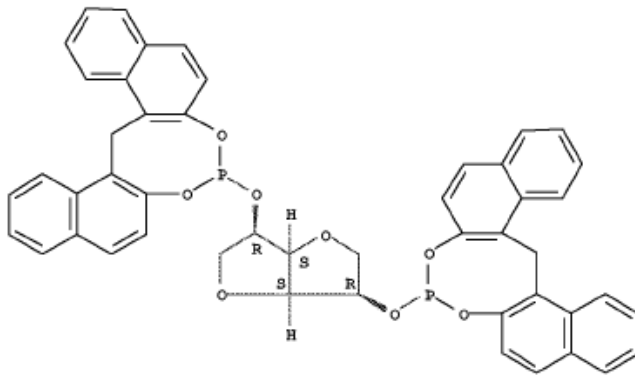
1,4:3,6-Dianhidro-2,5-bis-O-(6-sulfido-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina-6-il)-hexitol (D10)



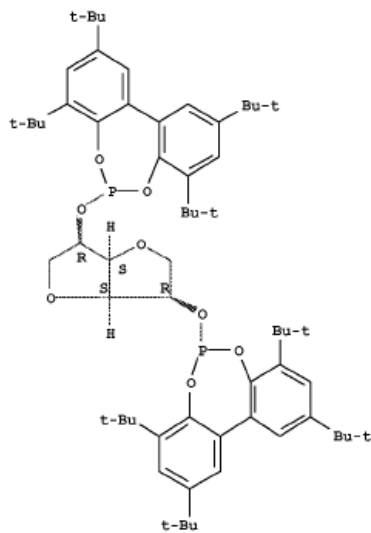
1,4:3,6-Dianhidro-bis(dihidrogen fosfito)-hexitol (D11)



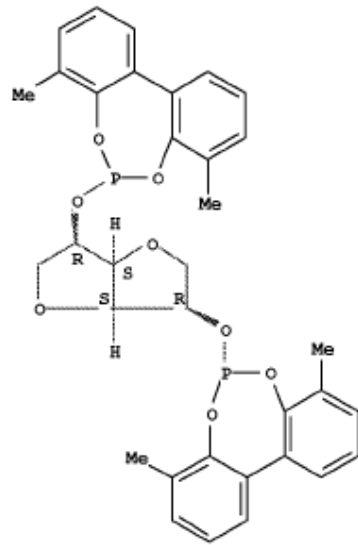
1,4:3,6-Dianhidro-2,5-bis-O-[(11bR)-dinafto [2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina-4-il]-hexitol (D12)



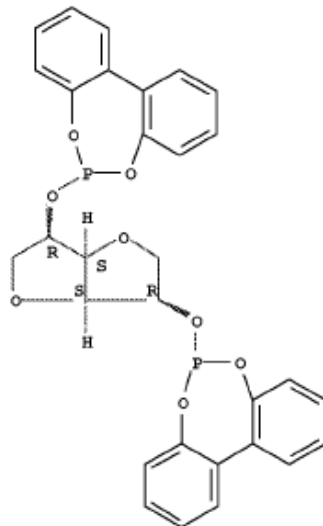
1,4:3,6-Dianhidro-2,5-bis-O-(16H-dinafto [2,1-d:1',2'-g][1,3,2]dioxafosfocina-8-il)-hexitol (D13)



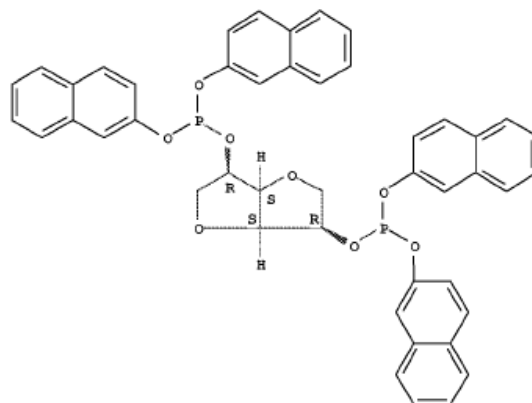
1,4:3,6-Dianhidro-2,5-bis-O-[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletil)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina-6-il]-hexitol (D14)



1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-bis-O-(4,8-dimetildibenzo[d,f][1,3,2]dioxæ fosfefina-6-il)-hexitol (D15)

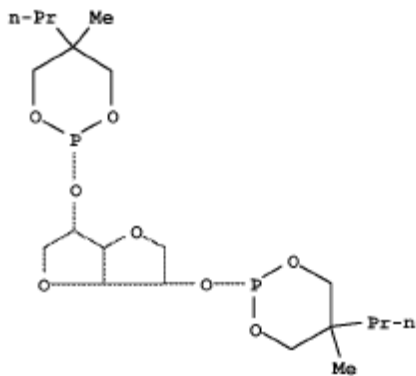


1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-di-O-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxæ fosfefina-6-il)-hexitol(D16)



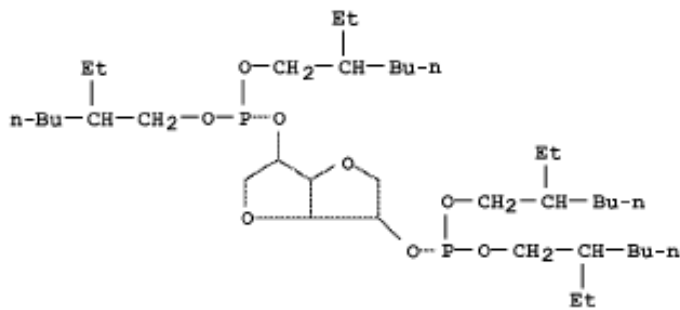
1,4:3,6-Dianhi dro-bis(di-2-naftalenil fosfito)-hexitol (D17)

1,4:3,6-Dianhi dro-bis(di-2-



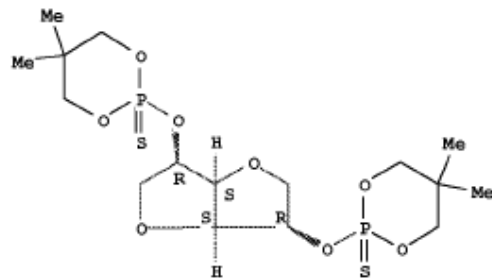
1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-bis-O-(5-metil-5-propil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)-hexitol (D18)

1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-bis-O-(5-metil-5-propil-1,3,2-



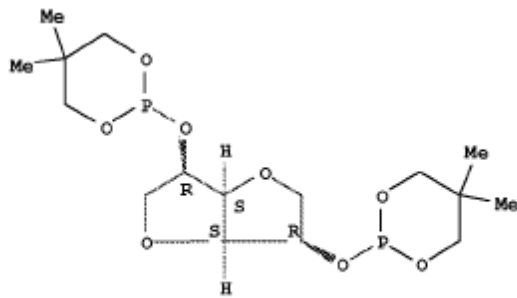
fosfito]-hexitol (D19)

1,4:3,6-Dianhi dro-bis[bis(2-etilhexil)



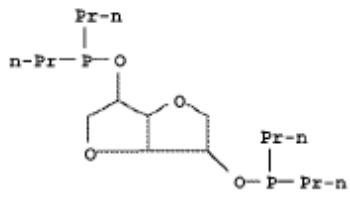
1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-bis-O-(5,5-dimetil-2-sulfido-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)-hexitol (D20)

1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-bis-O-(5,5-dimetil-2-

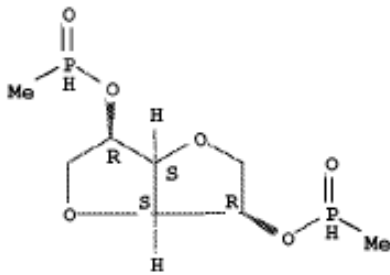


1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-bis-O-(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)-hexitol(D21)

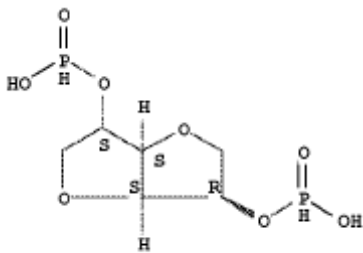
1,4:3,6-Dianhi dro-2,5-bis-O-(5,5-dimetil-1,3,2-



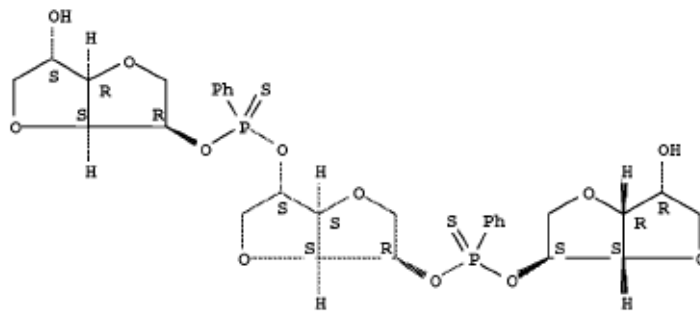
1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-bis(dipropilfosfinito) (D22)



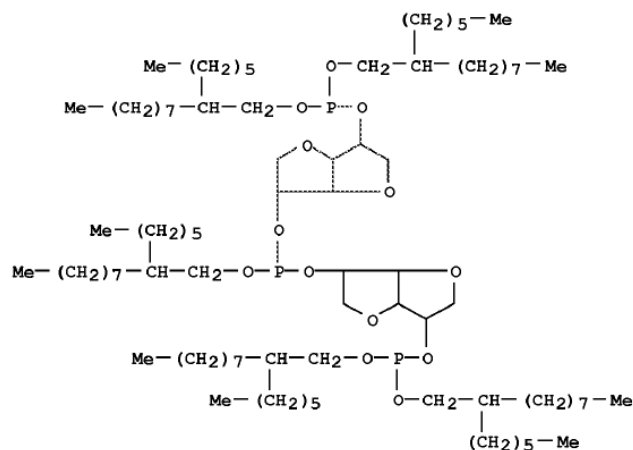
1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-bis(metilfosfinito) (D23)



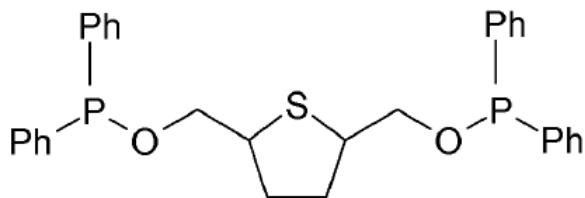
1,4:3,6-Dianhidro-hexitol-bis(hidrogenofosfinato) (D24)



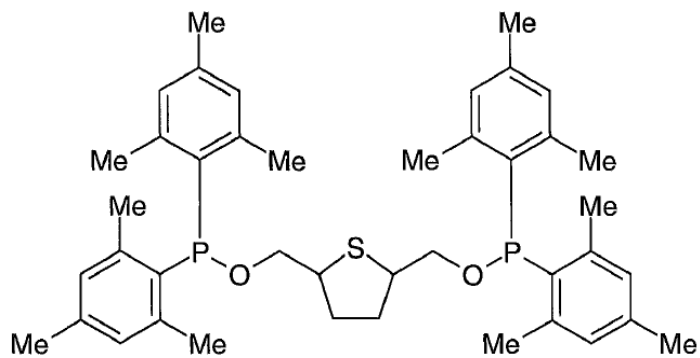
1,4:3,6-Dianhidro-D-Glucitol-2,5':2',5''-bis(fenilfosfonotiato) (D25)



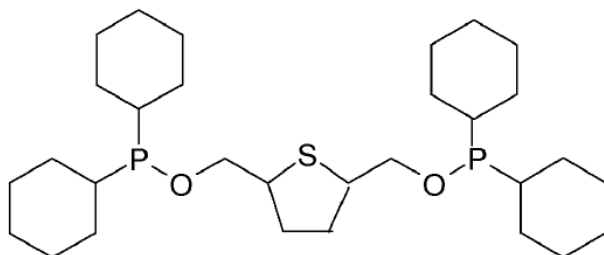
1,4:3,6-Dianhi dro-hexitol-2,2'-(2-hexi ldecil fosfito)-5,5'-bis[bis(2-hexi ldecil) fosfito](D26)



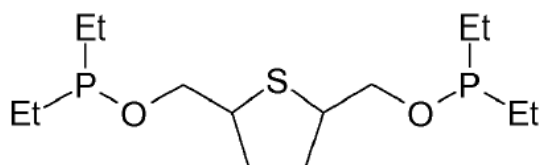
Hexitol-2,3,4,5-tetradexi-2,5-epitio-bis(difeni lfosfinito) (D27)



Hexitol-2,3,4,5-tetradexi-2,5-epitio-bis[bis(2,4,6-trimethi lphen i l)fosfinito] (D28)



Hexitol-2,3,4,5-tetradexi-2,5-epitio-bis(dic i clohexi lfosfinito) (D29)



Hexitol-2,3,4,5-tetraoxo-2,5-bis(dietilfosfito) (D30)

Además, es objetivo de la invención un método para dotar a un material de inhibición contra la llama, donde al material se añade un agente ignífugo que contiene uno o varios compuestos de la fórmula (I).

5 Así mismo es objetivo de la invención una composición de polímero en forma de un polímero de estireno (EPS) que puede expandirse o una espuma por extrusión de estireno (XPS), que contienen uno o varios compuestos de la fórmula (I), preferiblemente un polímero de estireno que puede expandirse, obtenible por un método de extrusión o un método de suspensión. De allí que es objetivo de la invención también un método para la producción de un polímero de estireno (EPS) que puede expandirse, protegido contra la llama, que por ejemplo incluye las etapas:

10 a) mezcla íntima de un agente propelente orgánico y uno o varios compuestos de la fórmula (I) así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares, en un fundido de polímero de estireno por medio de un mezclador estático y/o dinámico a una temperatura de por lo menos 150°C,

b) enfriamiento del fundido de polímero de estireno que contiene el agente propelente a una temperatura de por lo menos 120°C,

15 c) descarga a través de una placa frontal con perforaciones, cuyo diámetro en la salida de la placa es de máximo 1,5 mm y

d) transformación en gránulos del fundido que contiene el agente propelente, directamente frente a la placa frontal aguas abajo a una presión en el rango de 1 a 20 bar.

Así mismo se prefiere un método para la producción de un polímero de estireno que puede expandirse de acuerdo con la invención, que incluye las etapas:

20 a) polimerización de uno o varios monómeros de estireno en suspensión;

b) adición de uno o varios compuestos de la fórmula (I) así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares antes, durante y/o después de la polimerización;

c) adición de un agente propelente orgánico antes, durante y/o después de la polimerización y

25 d) separación de las partículas de polímero de estireno que puede expandirse que contienen uno o varios compuestos de la fórmula (I), de la suspensión.

Otro objetivo de la invención es así mismo un método para la producción de una espuma por extrusión de estireno (XPS) en las etapas:

a) calentamiento de un componente de polímero P, el cual contiene por lo menos un polímero de poliestireno, para la formación de un fundido de polímero,

30 b) introducción de un componente de agente propelente T en el fundido de polímero, para la formación de un fundido que puede formar espuma,

c) extrusión del fundido que puede formar espuma en un rango de baja presión con formación de espuma, hasta dar una espuma por extrusión y

35 d) adición de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como agente ignífugo así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares en por lo menos una de las etapas a) y b).

Los compuestos de la fórmula (I) son libres de halógeno y exhiben también en bajas cantidades una eficacia claramente mejorada como agentes ignífugos, en particular en espumas, comparada con la de los agentes ignífugos conocidos a partir del estado de la técnica, como Disflamoll TP® (trifenilfosfato (O)P(OPh)₃) o Dibenz[c,e][1,2]-oxafosforin-6-óxido (DOPO, EP-A 1 791 896).

- 5 Preferiblemente los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:
- A es preferiblemente un grupo de la fórmula (II), (III) o (IV).
- Y es preferiblemente $(X^2)_rPR^3R^4$ o H.
- R^1, R^2, R^3, R^4 son preferiblemente iguales o diferentes a arilo C₆-C₁₀, ariloxi C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₁₆ o arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆.
- 10 R^5, R^6, R^7, R^8 son preferiblemente H, alquilo C₁-C₁₆, alqueno C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, o alqueno C₂-C₁₆. Ellos son iguales o diferentes, preferiblemente iguales.
- X^1, X^2 son preferiblemente iguales o diferentes a S u O.
- r, s son preferiblemente iguales a 0 o 1.
- X^3, X^4, X^5, X^6 son preferiblemente O.
- 15 n es preferiblemente un número natural de 1 a 30.
- Se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales todos los símbolos tienen los significados preferidos.
- De modo particular, preferiblemente los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:
- A es particularmente preferido un grupo de la fórmula (II), (III) o (IV).
- Y es particularmente preferido $(X^2)_rPR^3R^4$.
- 20 R^1, R^2, R^3, R^4 son de modo particular preferiblemente iguales o diferentes a fenilo, fenoxi, fenil- alquilo C₁-C₁₆, fenil-alcoxi C₁-C₁₆.
- R^5, R^6, R^7, R^8 son de modo particular preferiblemente H.
- X^1, X^2 son de modo particular preferiblemente iguales o diferentes a S u O.
- r, s son de modo particular preferiblemente iguales a 0 o 1.
- 25 X^3, X^4, X^5, X^6 son de modo particular preferiblemente O.
- n es particularmente preferido 1.
- Particularmente se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales todos los símbolos e índices tienen los significados preferidos de modo particular.
- Se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales R^1 y R^2 son iguales.
- 30 Además, se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales R^1 y R^3 o R^1 y R^4 son iguales. Más preferidos son compuestos de la fórmula (I), en los cuales R^2 y R^3 o R^2 y R^4 son iguales.
- Más preferidos son compuestos en los cuales R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales.
- De modo particularmente preferido, los símbolos e índices en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:
- A es de modo particularmente preferido un grupo de la fórmula (II), (III) o (IV).
- 35 Y es de modo particularmente preferido $(X^2)_rPR^3R^4$.

R^1, R^2, R^3, R^4 son de modo particularmente preferido iguales a fenilo o fenoxi.

R^5, R^6, R^7, R^8 son de modo particularmente preferido H.

X^1, X^2 son de modo particularmente preferido iguales a S u O.

r, s son de modo particularmente preferido iguales a 0 o 1.

5 X^3, X^4, X^5, X^6 son de modo particularmente preferido oxígeno.

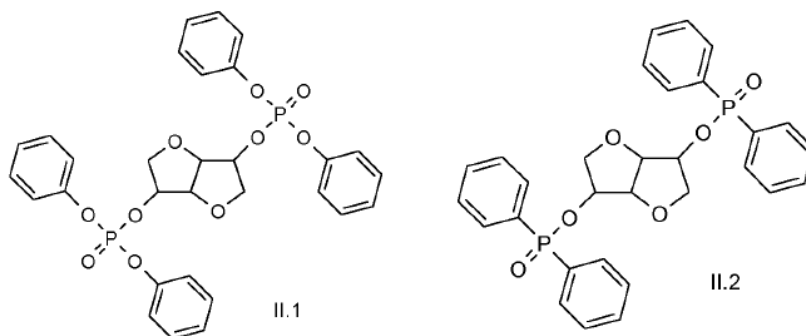
n es de modo particularmente preferido 1.

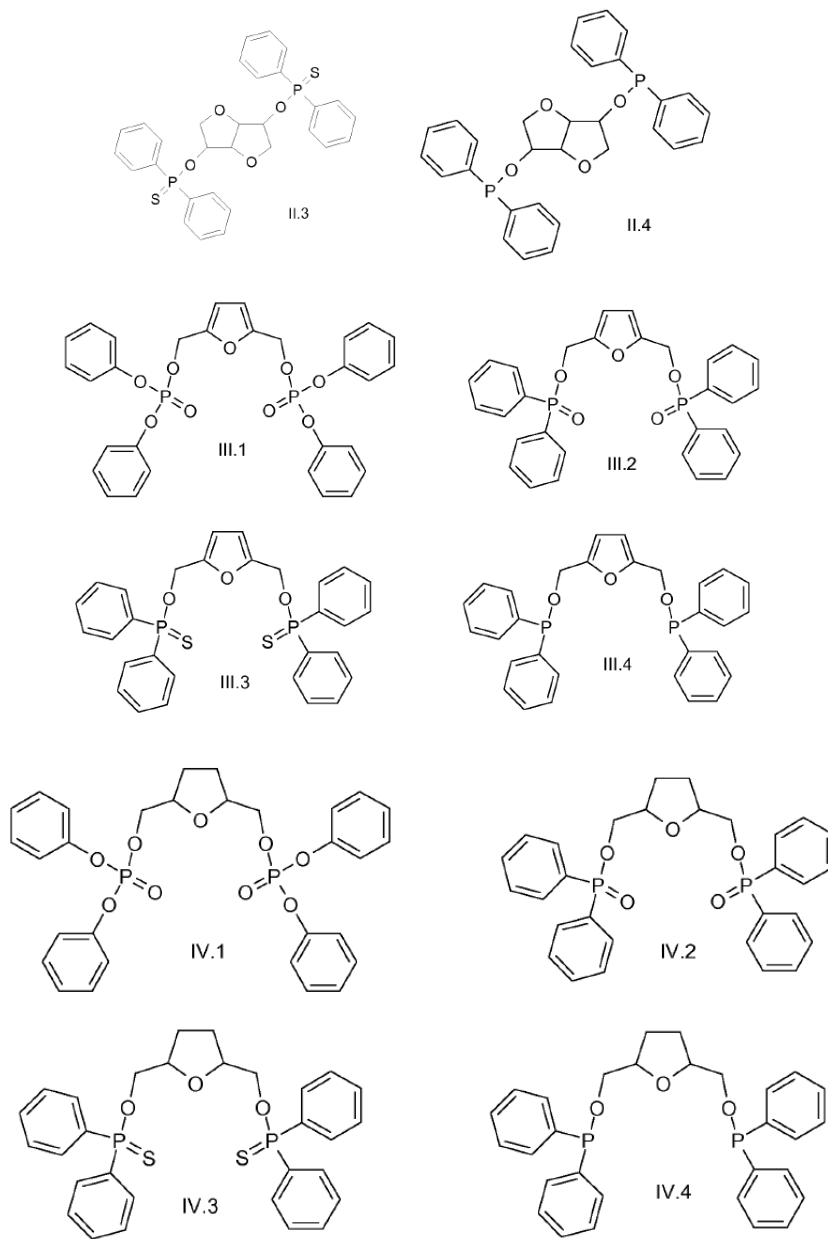
De modo particular, se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales todos los símbolos e índices tienen los significados preferidos de modo particular.

10 Se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales en cada caso dos de los radicales R^1, R^2, R^3, R^4 junto con el átomo de fósforo al cual están unidos, o el grupo P-O-A-O-P-, forman un sistema de anillo de tres a 12 miembros..

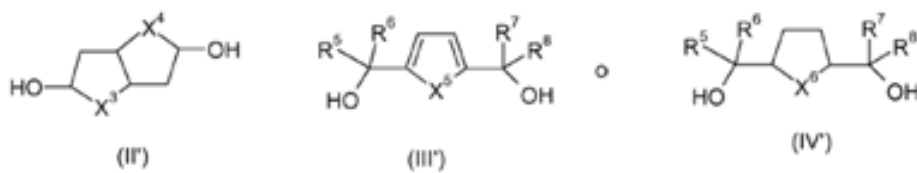
Además se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales dos radicales R^1, R^2, R^3, R^4 juntos no forman sistema de anillo.

Además, se prefieren de modo particular los siguientes compuestos:

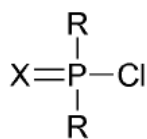




5 La síntesis de los dioles a base de furano o bien tiofeno (I) fosforilados con efecto como agonistas de llama, es exitosa por ejemplo mediante reacción de los correspondientes cuerpos base de diol a base de furano o tiofeno (II' a IV')



con los clorocompuestos de fósforo (V)

(V) (R = R¹-R⁴, X = X¹, X²)

en presencia de una base. El tipo de reacción que aquí sirve de base para la transformación de clorocompuestos de fósforo con alcoholes, es conocida ampliamente en la literatura [ver por ejemplo WO-A 2003/062251; Dhawan, Balram; Redmore, Derek, J. Org. Chem. (1986), 51(2), 179-83; WO 96/17853; Kumar, K. Ananda; Kasthuraiah, M.; Reddy, C. Suresh; Nagaraju, C, Heterocyclic Communications (2003), 9(3), 313-318; Givélet, Cecile; Tinant, Bernard; Vano Meervelt, Luc; Buffeteau, Thierry; Marchand-Geneste, Nathalie; Bibal, Brigitte. J. Org. Chem. (2009), 74(2), 652-659.]

Los cuerpos base de diol a base de furano o tiofeno son obtenibles mayormente en el comercio o pueden ser preparados fácilmente partiendo de azúcares según métodos conocidos en la literatura [ver por ejemplo: WO 2006/063287 (Darstellung von 2,5-Bis(hydroxymethyl)Tetrahydrofuran); Cottier, Louis; Descotes, Gerard; Soro, Yaya. Synth. Comm. (2003), 33(24), 4285 - 4295),(Darstellung von 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan);

CA 2196632, Katritzky, Alano R.; Zhang, Zhongxing; Lang, Hengyuan; Jubran, Nusrallah; Leichter, Louis M.; Sweeny, Norman. J. Heterocycl. Chem. (1997), 34(2), 561-565].

También es bien conocida en la literatura la preparación de derivados a base de furano sustituidos en posiciones 2,5 (R⁵-R⁸ total o parcialmente iguales o diferentes a H):

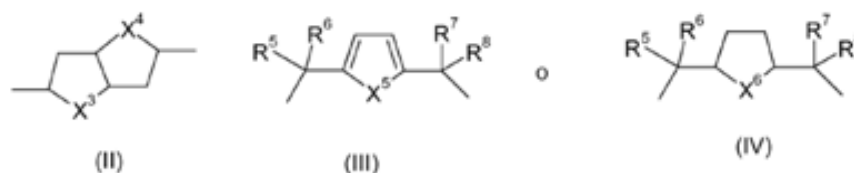
- por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)furano) con grupos arilo en α2,α5: Ishii, Akihiko; Horikawa, Yasuaki; Takaki, Ikuo; Shibata, Jun; Nakayama, Juzo; Hoshino, Masamatsu, Tetrahedron Lett. (1991), 32(34), 4313-16; Jang, Yong-Sung; Kim, Han-Je; Lee, Phil-Ho; Lee, Chang-Hee. Tetrahedron Lett. (2000), 41(16), 2919-2923,

- por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)furano) con grupos alquilo en α2,α5: Krauss, Juergen; Unterreitmeier, Doris; Antlsperger, Dorothee, Archiv der Pharmazie, (2003), 336(8), 381-384, por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofuranos) con grupos alquilo en α2,α5: Walba, D. M.; Wand, M. D.; Wilkes, M. C., J. Am. Chem. Soc., (1979), 101 (15), 4396-4397, o

-por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofuranos) con grupos alqueno en α2,α5: Morimoto, Yoshiaki; Kinoshita, Takamasa; Iwai, Toshiyuki, Chirality (2002), 14(7), 578-586.

También es conocida en la literatura la síntesis de dioles este tipo a base de furano sustituidos de manera asimétrica en posiciones 2,5, por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofuranos con grupos alquilo en α2: Donohoe, Timothy J.; Williams, Oliver; Churchill, Gwydiano H, Angew. Chem. Int. Ed. (2008), 47(15), 2869-2871; o la síntesis de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofuranos con grupos alquilo en α2 y grupos alquilo en α5: Abe, Masato; Kubo, Akina; Yamamoto, Shuhei; Hatoh, Yoshinori; Murai, Masatoshi; Hattori, Yasunao; Makabe, Hidefumi; Nishioka, Takaaki; Miyoshi, Hideto. Biochemistry (2008), 47(23), 6260-6266; o la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)furanos con grupos α2-alcoxilo: Lu, Dan; Li, Pingya; Liu, Jinping; Li, Haijun, CN 101544624 A.

También es conocida en la literatura la síntesis de los tioanálogos (X=S) de (II) [ver Kuszmann, J.; Sohar, P., Carbohydrate Research (1972), 21(1), 19-27].



Así mismo se conoce la síntesis de los tioanálogos (X=S) de (III). [ver Garrigues, Bernard., Fosf., Sulfur and Silicon

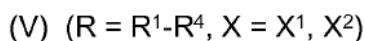
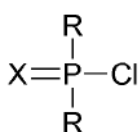
(1990), 53(1-4), 75-9.] y tioanálogos sustituidos de (III), por ejemplo 2,5-bis(hidroxiometil)tiofenos con grupos arilo en $\alpha, \alpha 5$ [ver Kumaresan, D.; Agarwal, Neeraj; Gupta, Iti; Ravikanth, M. *Tetrahedron* (2002), 58(26), 5347-5356.]

Además se conoce la síntesis de los tioanálogos (X=S) descritos en (IV) [ver Luttringhaus, A.; Merz, H. *Archiv*

- 5 der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (1960), 293 881-890.] o bien tioanálogos sustituidos de (IV), por ejemplo 2,5-bis(hidroxiometil)tetrahidrotiofenos con grupos alquilo en $\alpha, \alpha 5$ [ver Block, Eric; Ahmad, Saleem. *Fosf. Sulfur and the Related Elements* (1985), 25(2), 139-145].

Los dioles a base de furano o tiofeno están presentes parcialmente en forma pura de enantiómeros o bien diastereoisómeros. Los dioles a base de furano o tiofeno pueden ser empleados en forma de su enantiómero puro o diastereoisómero. Sin embargo, se prefieren mezclas de los respectivos isómeros de configuración.

- 10 Los derivados de cloro y fósforo adecuados para la síntesis de los agonistas de llama de la fórmula (V)



son comúnmente obtenibles comercialmente o se pueden preparar mediante rutas de síntesis bien conocidas en la literatura [ver *Science of Synthesis* (former Houben Weyl) 42 (2008); Houben Weyl E1-2 (1982); Houben Weyl 12 (1963-1964)]. Como ejemplos explícitos se mencionan:

- 15 - Clorodifenilfosfina (X=; R¹ = R² = Ph), [ver Sun, Dengli; Wang, Chunyu; Gong, Shengming; Sun, Shengwen. CN 101481390 A 20090715];

- cloruro de ácido de difenilfosfina (X=O; R¹ = R² = Ph), [ver Caminade, Anne Marie; El Khatib, Fayez; Baceiredo, Antoine; Koenig, Max. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* (1987), 29(2-4), 365-7.];

- 20 - cloruro de ácido de difeniltiofosfina (X=S; R¹ = R² = Ph), [ver Hodgson, Linda M.; Platel, Rachel H.; White, Andrew J. P.; Williams, Charlotte K. *Macromolecules* (Washington, DC, Estados Unidos) (2008), 41(22), 8603-8607.];

- Difenilclorofosfato (X=O; R¹ = R² = OPh), [ver Fadeicheva, A. G.; Rudenko, L. G.; Skuratovskaya, T. N. *Metody Polucheniya Khimicheskikh Reaktivov i Preparatov* (1969), No. 18 207-9.].

- 25 Son solventes adecuados los solventes orgánicos inertes, por ejemplo DMSO, hidrocarburos halogenados, por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano y clorobenceno. Además son solventes adecuados éteres por ejemplo dietiléter, metiltterbutiléter, dibutiléter, dioxano o tetrahidrofurano. Además son solventes adecuados hidrocarburos, por ejemplo hexano, benceno o tolueno. Además son solventes adecuados nitrilos por ejemplo acetonitrilo o propionitrilo. Además son solventes adecuados cetonas por ejemplo acetona, butanona o tert.butilcetona.

Pueden emplearse también mezclas de solventes.

- 30 Son bases adecuadas hidruros metálicos, por ejemplo hidruro de sodio, o bases de amina no nucleofílicas, por ejemplo trietilamina, base de Hünig, aminas bicíclicas como 1,8 diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), N-metilimidazol y N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, piridina y piridinas sustituidas como lutidina. De modo particular se prefieren trietilamina y N-metilimidazol.

- 35 Las bases son empleadas en general en cantidades equimolares. Ellas pueden ser empleadas también en exceso o dado el caso como solvente.

- 40 Los reactivos son transformados en general en cantidades estequiométricas en la relación 1:2 (diol : componente de cloro y fósforo). Puede ser ventajoso emplear el componente de cloro y fósforo en exceso al número de grupos funcionales hidroxilo del diol. El uso parcialmente aleatorio de fósforo puede ser alcanzado mediante el uso en cantidad deficiente del componente de cloro y fósforo.

- La fosforilación simple selectiva es exitosa mediante protección previa, con ayuda de un grupo protector adecuado, de uno de los dos grupos hidroxilo de diol el cual después de la secuencia exitosa de fosforilación es desprotegido nuevamente. Son por ejemplo grupos protectores adecuados los grupos protectores sililéter (TMS, TPDMS) o metoximetiléter (MOM). El empleo de grupos protectores es ampliamente conocido en la literatura pertinente [ver Peter G. M. Wuts, Theodora W. Greene en: Greene's Protective Groups en Organic Synthesis, 4ª edición, VCH Wiley 2006].
- El heteroátomo X puede ser introducido como se describe, directamente mediante acoplamiento de los respectivos componentes de cloro y fósforo. Una segunda posibilidad representa inicialmente el acoplamiento de una especie de fósforo trivalente al grupo funcional hidroxilo y subsiguiente oxidación para la introducción del heteroelemento X con reactivos oxidantes o que introducen azufre [ver Grachev, M. K.; Anfilov, K. L.; Bekker, A. K.; Nifant'ev, E. E. Zhurnal Obshchei Khimii (1995), 65(12), 1946-50].
- Las reacciones son ejecutadas comúnmente a temperaturas de 0 °C hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, preferiblemente de 0 °C a 110 °C, de modo particular preferiblemente de temperatura ambiente hasta 110 °C.
- Las mezclas de reacción son procesadas de la manera común, por ejemplo mediante filtración, mezcla con agua, separación de las fases y, dado el caso, purificación cromatográfica de los productos crudos. Los productos se presentan por una parte en forma de aceites espesos, los cuales son purificados o liberados de fracciones volátiles, bajo presión reducida y a temperatura moderadamente elevada. En tanto los productos se obtengan como sólidos, la purificación puede ocurrir también por recristalización o digestión.
- El rendimiento de los productos aislados es comúnmente de 40-100 %, 90-100 %.
- Preferiblemente se emplea como agente ignífugo 1 compuesto de la fórmula (I).
- Además, preferiblemente se emplea como agente ignífugo una mezcla de por lo menos dos, de modo particular preferiblemente dos a cuatro, en particular preferiblemente dos, compuestos de la fórmula (I).
- Los compuestos de la fórmula (I) empleados de acuerdo con la invención son usados por regla general en una cantidad en el rango de 0,1 a 25 % en peso, referida al material que se va a proteger, en particular material polimérico. Cantidades de 2 a 15 % en peso, referidas al polímero, garantizan una suficiente protección contra la llama, en particular en espumas de poliestireno que puede expandirse.
- La eficacia de los compuestos (I) puede ser mejorada aún más, mediante la adición de sinergistas de protección contra la llama adecuados, en particular formadores térmicos de radicales, preferiblemente peróxidos orgánicos, como dicumilperóxido o di-tert.-butilperóxido, polisulfuros orgánicos, es decir sulfuros con una cadena de tres o más átomos de azufre, o iniciadores que escinden C-C, como biscumilo (2,3-difenil-2,3-dimetil-butano). En este caso se emplean comúnmente adicionalmente al o los compuestos (I) 0,05 a 5 % en peso del sinergista de protección contra la llama, referido al material que se va a proteger, en particular material polimérico.
- Así mismo, se prefiere como se sinergista el azufre elemental, preferiblemente en una proporción de 0,05 a 4 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 2,5 % en peso (referida al material que va a protegerse, en particular material polimérico).
- El azufre elemental puede ser empleado también en forma de compuestos de partida, que se descomponen bajo las condiciones del método, para dar azufre elemental.
- Además, es posible emplear azufre elemental en forma encapsulada. Como materiales para el encapsulamiento son adecuados por ejemplo resina de melamina (análoga a US-A 4,440,880) y resina de urea-formaldehído (análoga a US-A 4,698,215). En la WO 99/10429 se encuentran otros materiales y citas.
- De allí que una forma preferida de operar es también un uso de acuerdo con la invención, donde el(los) compuesto(s) de la fórmula (I) son empleados en mezcla con uno o varios otros compuestos que inhiben la llama y/o uno o varios sinergistas.
- También pueden emplearse adicionalmente otros materiales que inhiben la llama, como melamina, cianurato de melamina, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, fosfatos, fosfinatos y grafito expandido, o sinergistas, como Sb₂O₃ o compuestos de Zn. Por ejemplo materiales adicionales adecuados que inhiben la llama, libres de halógenos, son obtenibles en el comercio bajo la denominación Exolit OP 930, Exolit OP 1312, DOPO, HCA-HQ, M-Ester Cyagard RF-1241, Cyagard RF-1243, Fyrol PMP, Phoslite IP-A (hipofosfito de aluminio), Melapur 200, Melapur MC, APP (polifosfato de amonio).

5 En caso de que pueda renunciarse a la total ausencia de halógenos, pueden producirse materiales reducidos en halógenos mediante el empleo de los compuestos de acuerdo con la invención (I) y la adición de pequeñas cantidades de agentes ignífugos que contienen halógenos, en particular bromados, como hexabromociclododecano (HBCD), preferiblemente en cantidades en el rango de 0,05 a 1, en particular 0,1 a 0,5 % en peso (referida al material que va a protegerse, en particular la composición de polímeros).

En una forma preferida de operar, el agente ignífugo de acuerdo con la invención es libre de halógenos.

De modo particularmente preferido, la composición del material que va a protegerse, agente ignífugo y otros aditivos, es libre de halógenos.

10 El material que va a protegerse es preferiblemente una composición de polímeros, es decir una composición, que contiene uno o varios polímeros y que consiste preferiblemente en uno o varios polímeros. Preferiblemente son polímeros termoplásticos. Particularmente preferido, el material polimérico es una espuma.

15 Los agentes ignífugos de acuerdo con la invención, es decir compuestos de la fórmula (I) solos o en mezcla mutua y/o con sinergistas y/u otras sustancias que inhiben la llama, son empleados de acuerdo con la invención para la producción de polímeros dotados con inhibición de la llama (o bien protectores contra la llama), en particular polímeros termoplásticos. Para ello se mezclan el agente ignífugo, preferiblemente de modo físico, con el correspondiente polímero en el fundido y entonces bien sea, se deja listo primero como mezcla de polímero con contenido de fósforo entre 0,05 % en peso y 5 % en peso (referido al polímero) y después en una segunda etapa del método se procesa nuevamente junto con el mismo o con otro polímero. De modo alternativo, en el caso de polímeros de estireno, se prefiere también el uso de los compuestos de acuerdo con la invención (I) antes, durante
20 y/o después de la producción mediante polimerización en suspensión.

También es objetivo de la invención una composición de polímero que contiene una espuma de polímero en forma de un polímero de estireno (EPS) que puede expandirse o una espuma por extrusión de estireno (XPS), y uno o varios compuestos de la fórmula (I) como agente ignífugo.

25 Se prefieren homopolímeros y copolímeros de estireno en forma de espuma, en cada caso individualmente o en mezcla como mezclas de polímero.

Las espumas de polímero protegidas contra la llama exhiben preferiblemente una densidad en el rango de 5 a 200 kg/m³, de modo particular preferiblemente en el rango de 10 a 50 kg/m³, y preferiblemente tienen celdas cerradas en más de 80 %, de modo particular preferiblemente hasta 90 a 100 %.

30 Los polímeros de estireno (EPS) que pueden expandirse y espumas por extrusión de polímeros de estireno (XPS) protegidos contra la llama de acuerdo con la invención, pueden ser procesados mediante adición del agente propelente y el agente ignífugo de acuerdo con la invención antes, durante o después de la polimerización en suspensión o por mezcla de un agente propelente y el agente ignífugo de acuerdo con la invención en el fundido de polímero, y subsiguiente extrusión y formación de gránulos bajo presión hasta dar granulados que pueden expandirse (EPS) o por extrusión y reducción de la presión empleando las correspondientes toberas conformadas,
35 para dar placas de espuma (XPS) o cuerdas de espuma.

De acuerdo con la invención, el concepto de polímero de estireno incluye polímeros a base de estireno, alfa-metilestireno o mezclas de estireno y alfa-metilestireno; de modo análogo esto aplica para la fracción de estireno en SAN, AMSAN, ABS, ASA, MBS y MABS (ver abajo). Los polímeros de estireno de acuerdo con la invención se basan en por lo menos 50 % en peso de monómeros de estireno y/o alfa-metilestireno.

40 En una forma preferida de operar, el polímero es un poliestireno que puede expandirse (EPS).

En otra forma preferida de operar, la espuma es una espuma por extrusión de polímero de estireno (XPS).

45 Preferiblemente los polímeros de estireno que pueden expandirse exhiben un peso molecular M_w en el rango de 120.000 a 400.000 g/mol, de modo particular preferiblemente en el rango de 180.000 a 300.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel con detección refractométrica (RI), contra estándares de poliestireno. Debido a la reducción del peso molecular por cizallamiento y/o efecto de la temperatura, por regla general el peso molecular del poliestireno que puede expandirse esta en aproximadamente 10.000 g/mol por debajo del peso molecular del poliestireno empleado.

50 Preferiblemente como polímeros de estireno se emplean poliestireno transparente (GPPS), poliestireno resistente al impacto (HIPS), poliestireno o poliestireno resistente al impacto polimerizado por vía aniónica (A-IPS), copolímeros de estireno-alfa-metilestireno, polimerizados de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno-

butadieno (SB), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilonitrilo-alfa-metilestireno (AMSAN), polimerizados de acrilonitrilo-estireno-acriléster (ASA), metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS), metilmetacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o mezclas de ellos o con polifeniléneter (PPE).

5 Para el mejoramiento de las propiedades mecánicas o de la estabilidad a la temperatura, los polímeros de estireno mencionados pueden ser mezclados, dado el caso empleando promotores de compatibilidad, con polímeros termoplásticos, como poliamidas (PA), poliolefinas, como polipropileno (PP) o polietileno (PE), poliacrilatos, como polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poliésteres, como polietilentereftalato (PET) o polibutilentereftalato (PBT), polietersulfonas (PES), polietercetonas o polietersulfuros (PES) o mezclas de ellos, por regla general en una proporción de máximo 30 % en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 10 % en peso, referida al fundido de polímero. Además son posibles mezclas, en los rangos mencionados de cantidades, también como por ejemplo polímeros u oligómeros modificados o con adición de grupos funcionales para que sean hidrófobos, cauchos, como poliacrilatos o polidienos, por ejemplo copolímeros de bloque de estireno-butadieno o copoliésteres alifáticos o alifáticos/aromáticos que pueden ser degradados biológicamente.

15 Como promotores de compatibilidad son adecuados por ejemplo copolímeros de estireno modificados con anhídrido maleico, polímeros que contienen grupos epóxido u organosilanos.

A los fundidos de polímeros de estireno pueden añadirse también reciclados de polímeros de los mencionados polímeros termoplásticos, en particular polímeros de estireno y polímeros de estireno que puede expandirse (EPS), en cantidades que no deterioran esencialmente sus propiedades, por regla general en cantidades de máximo 50 % en peso, en particular en cantidades de 1 a 20 % en peso.

20 El fundido de polímero de estireno que tiene agente propelente contiene por regla general uno o más agentes propelentes en distribución homogénea, en una proporción de en total 2 a 10 % en peso, preferiblemente 3 a 7 % en peso, referida al fundido de polímero de estireno que contiene agente propelente. Como agentes propelentes son adecuados los propelentes físicos empleados de manera común en EPS, como hidrocarburos alifáticos con 2 a 7 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres o hidrocarburos halogenados. Preferiblemente se emplean iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano. Para XPS se emplean preferiblemente CO₂ o sus mezclas con alcoholes y/o compuestos de carbonilo C₂-C₄, en particular cetonas.

30 Para el mejoramiento de la capacidad para formar espuma, pueden incorporarse gotitas internas de agua altamente dispersas en la matriz de polímero de estireno. Esto puede ocurrir por ejemplo por adición de agua a la matriz fundida de polímero de estireno. La adición del agua puede ocurrir localmente antes, con o después de la dosificación de agente propelente. Puede alcanzarse una distribución homogénea del agua, por medio de un mezclador dinámico o estático. Por regla general, son suficientes 0 a 2, preferiblemente 0,05 a 1,5 % en peso de agua, referida al polímero de estireno.

35 Se forman polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS), con por lo menos 90% del agua interna en forma de gotitas internas de agua con un diámetro en el rango de 0,5 a 15 µm, en la formación de espuma con suficiente número de células y estructura homogénea de la espuma.

La cantidad añadida de agua y agentes propelente es elegida de modo que los polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS) exhiben un poder de expansión α , definido como densidad aparente antes de la formación de espuma/densidad aparente después de la formación de espuma de máximo 125, preferiblemente 15 a 100.

40 Los granulados de polímero de estireno que puede expandirse de acuerdo con la invención (EPS) exhiben por regla general una densidad aparente de máximo 700 g/l, preferiblemente en el rango de 590 a 660 g/l. Por uso de materiales de relleno pueden, dependiendo del tipo y cantidad del material de relleno, ocurrir densidades aparentes en el rango de 590 a 1200 g/l.

45 Además, al fundido de polímero de estireno pueden añadirse aditivos, formadores de núcleo, materiales de relleno, suavizantes, colorantes y pigmentos solubles e insolubles, orgánicos y/o inorgánicos, por ejemplo sustancias que absorben IR, como hollín, grafito o polvo de aluminio conjuntamente o separados espacialmente, por ejemplo sobre el mezclador o extrusor lateral. Por regla general los colorantes y pigmentos son añadidos en cantidades en el rango de 0,01 a 30, preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso. Para la distribución homogénea y microdispersa de los pigmentos en el polímero de estireno, puede ser conveniente en particular con pigmentos polares usar un agente auxiliar de dispersión, por ejemplo organosilanos, polímeros que tienen grupos epóxido o polímeros de estireno injertos con anhídrido maleico. Son suavizantes preferidos los aceites minerales, ftalatos, que pueden ser empleados en cantidades de 0,05 a 10 % en peso, referidas al polimerizado de estireno. De modo análogo, estos materiales pueden ser añadidos también antes, durante o después de la polimerización en suspensión, a los EPS de acuerdo con la invención.

5 Para la producción de los polimerizados de estireno que pueden expandirse de acuerdo con la invención, según el método de producción de gránulos, el agente propelente pueden mezclarse dentro del fundido de polímero. Un posible método incluye las etapas a) generación del fundido, b) mezcla c) enfriamiento d) promoción y e) granulación. Cada una de estas etapas puede ser conducida a través de los equipos y combinaciones de equipos conocidos en el procesamiento de los plásticos. Para la mezcla, son adecuados mezcladores estáticos o dinámicos, por ejemplo extrusores.

10 El fundido de polímero puede ser retirado directamente de un reactor de polimerización o ser generado directamente en el extrusor de mezcla o un extrusor de fundido separado mediante fusión de granulados de polímero. El enfriamiento del fundido puede ocurrir en los agregados de mezcla o en enfriadores separados. Para la formación de gránulos entran en consideración por ejemplo la formación de gránulos aguas abajo con admisión por presión, formación de gránulos con cuchillas que rotan y enfriamiento mediante nebulización por atomización de líquidos atemperados o formación de gránulos por pulverización. Para la ejecución del método, son disposiciones adecuadas de equipos por ejemplo:

a) reactor de polimerización - mezclador estático/enfriador - formador de gránulos

15 b) reactor de polimerización - extrusor - formador de gránulos

c) extrusor - mezclador estático - formador de gránulos

d) extrusor - formador de gránulos

Además, la disposición puede exhibir extrusores laterales para la introducción de aditivos, por ejemplo de sólidos o aditivos térmicamente sensibles.

20 El fundido de polímero de estireno que contiene agente propelente es entregado por regla general con una temperatura en el rango de 140 a 300°C, preferiblemente en el rango de 160 a 240°C a través de la placa de toberas. No es necesario un enfriamiento en el rango de la temperatura de transición al vidrio.

25 La placa de toberas es calentada por lo menos a la temperatura del fundido de poliestireno que tiene agente propelente. Preferiblemente, la temperatura de la placa de toberas está en el rango de 20 a 100°C por encima de la temperatura del fundido de poliestireno que tiene agente propelente. Mediante ello se evitan residuos de polímero en las toberas y se garantiza una formación de gránulos sin falla.

30 Para obtener tamaños de gránulos que pueden ser comercializados, el diámetro (D) de las perforaciones de las toberas en la descarga de las mismas debería estar en el rango de 0,2 a 1,5 mm, preferiblemente en el rango de 0,3 a 1,2 mm, de modo particular preferiblemente en el rango de 0,3 a 0,8 mm. Mediante ello se ajustan también según el ancho de la cuerda, tamaños de gránulo focalizados por debajo de 2 mm, en particular en el rango 0,4 a 1,4 mm.

De modo particular se prefiere un método para la producción de polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS), protegidos contra la llama, libres de halógenos, que incluye las etapas

a) mezcla de un agente propelente orgánico y 1-25 % en peso del agente ignífugo de acuerdo con la invención en el fundido de polímero, por medio de un mezclador estático o dinámico a una temperatura de por lo menos 150°C,

35 b) enfriamiento del fundido de polímero de estireno que tiene agente propelente, a una temperatura de por lo menos 120°C

c) descarga a través de una placa de toberas con perforaciones cuyo diámetro a la salida de la descarga de las toberas es de máximo 1,5 mm y

40 d) formación de gránulos del fundido que tiene agente propelente directamente al final de la placa de toberas, aguas abajo a una presión en el rango de 1 a 20 bar.

También se prefiere producir los polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS) de acuerdo con la invención, por polimerización en suspensión, en suspensión acuosa en presencia del agente ignífugo de acuerdo con la invención y un agente propelente orgánico.

45 En la polimerización en suspensión se emplea como monómero preferiblemente estireno solo. Sin embargo, puede reemplazarse hasta 20 % de su peso por otro monómero etilénicamente insaturado, como alquilestirenos, divinilbenceno, acrilonitrilo, 1,1-difeniléter o alfa-metilestireno.

5 En la polimerización en suspensión pueden añadirse las sustancias auxiliares comunes, como por ejemplo iniciadores de peróxido, estabilizantes de suspensión, agentes propelentes, propagadores de cadena, agentes auxiliares de expansión, formadores de núcleo y suavizantes. El agente ignífugo de acuerdo con la invención es añadido en la polimerización en cantidades de 0,5 a 25 % en peso, preferiblemente de 5 a 15 % en peso. Los agentes propelentes son añadidos en cantidades de 2 a 10 % en peso, referidas al monómero. Ellos pueden ser añadidos a la suspensión antes, durante o después de la polimerización. Son agentes propelentes adecuados por ejemplo hidrocarburos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono. Es ventajoso añadir como estabilizantes de suspensión dispersantes Pickering inorgánicos, por ejemplo pirofosfato de magnesio o fosfato de calcio.

10 En la polimerización en suspensión surgen partículas esencialmente redondas en forma de perla, con un diámetro promedio en el rango de 0,2 a 2 mm.

Para el mejoramiento de la capacidad para ser procesados, los granulados listos de polímero de estireno que pueden expandirse pueden recubrirse con ésteres de glicerina, antiestáticos o agentes antiadherentes.

15 El granulado EPS puede ser recubierto con monoestearato de glicerina GMS (típicamente 0,25 %), triestearato de glicerina (típicamente 0,25 %) ácido silícico finamente particulado Aerosil R972 (típicamente 0,12 %) y estearato de Zn (típicamente 0,15 %), así como antiestático.

Los granulados de polímero que pueden expandirse de acuerdo con la invención, pueden ser transformados previamente en espuma, en una primera etapa por medio de aire caliente o vapor de agua hasta partículas de espuma con una densidad en el rango de 5 a 200 kg/m³, en particular 10 a 50 kg/m³ y sellados en una segunda etapa en una forma cerrada hasta componentes moldeados.

20 Las partículas de poliestireno que puede expandirse pueden ser procesadas hasta dar espumas de poliestireno con densidades de 8 a 200 kg/m³ preferiblemente de 10 a 50 kg/m³. Para esto, las partículas que pueden expandirse son transformadas previamente en espuma. Esto ocurre mayormente por calentamiento de las partículas con vapor de agua, en la denominada formación previa de espuma. Las partículas así transformadas previamente en espuma son después fundidas a cuerpos moldeados. Para ello, las partículas previamente transformadas en espuma son
25 llevadas a formas que cierran de manera no hermética al gas y se les aplica vapor de agua. Después del enfriamiento, pueden retirarse los componentes moldeados.

En otra forma preferida de operar, la espuma de un poliestireno extrudido (XPS) puede ser obtenida por:

- (a) calentamiento de un componente de polímero P para la formación de un fundido de polímero,
- 30 (b) introducción de un componente de agente propelente T en el fundido de polímero para la formación de un fundido que puede formar espuma,
- (c) extrusión del fundido que puede formar espuma en un ámbito de baja presión, con formación de espuma hasta dar una espuma por extrusión y
- (d) adición del agente ignífugo de acuerdo con la invención así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares en por lo menos una de las etapas a) y/o b).

35 Las espumas de acuerdo con la invención a base de polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS) o espumas por extrusión de estireno (XPS) son adecuadas, por ejemplo, para la aplicación como materiales aislantes, en particular en la industria de la construcción. Se prefiere un uso como materiales de aislamiento y/o aislantes libres de halógenos, en particular en la industria de la construcción.

40 Las espumas de acuerdo con la invención a base de polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS) o espumas por extrusión de estireno (XPS) muestran preferiblemente un tiempo de extinción (prueba de fuego B2 según DIN 4102 a una densidad de espuma de 15 g/l y un tiempo de deposición de 72 h) de ≤ 15 seg, de modo particular preferiblemente ≤ 10 seg, y satisfacen con ello las condiciones para superar la mencionada prueba de fuego, en tanto la altura de las llamas no supera la marca de medida indicada en la norma.

La invención es ilustrada en más detalle mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse por ello.

45 Ejemplos

A. Ejemplos de síntesis

Procedimiento general para la síntesis de ésteres de fósforo

5 En un aparato estándar de agitación de 4 L se coloca el diol a base de furano (2 mol) en tolueno (2000 mL) y trietilamina (5 mol) a RT (temperatura ambiente). A RT hasta 50 °C se añade gota a gota el respectivo componente de cloro y fósforo (4 mol) dentro de un periodo de 5 h. Se agita adicionalmente la carga durante la noche a RT. Los controles de reacción mediante ^{31}P -RMN indican transformación cuantitativa. Para transformación incompleta, se prolonga el tiempo de reacción.

10 A continuación se separa por filtración el cloruro de trietilamonio precipitado y se lava adicionalmente la torta del filtro con tolueno (1x300 mL). Se sacude intensamente el filtrado con solución acuosa saturada de Na_2CO_3 (2 x 500 mL), a continuación se lava adicionalmente con agua (2 x 500 mL) y se seca sobre Na_2SO_4 . Se realiza aspiración al Na_2SO_4 y se lava adicionalmente con tolueno (1x 300 mL). Se concentra el filtrado en el evaporador rotativo al vacío (65 °C, 77 mbar), a continuación se seca a 4 h a 80°C al vacío por bomba de aceite, para obtener el respectivo producto como residuo en rendimientos de 75-99 %.

A.1 síntesis de isosorbida-bis-difenilfosfato (II.1)

Equipo

Equipo de agitación de 4000 ml, en condiciones inertes con argón

15 Carga:

298,2 g (2,0 mol)	Isosorbida 98 %
506 g (5,0 mol)	Trietilamina
2000 mL	Tolueno
1120 g (4,0 mol)	Clorodifenilfosfato 96 %

20 En un aparato estándar de agitación de 4 L se colocó isosorbida (298,2 g, 2 mol) en tolueno (2000 mL) y trietilamina (506 g, 5,0 mol) a temperatura ambiente (RT). A 22 hasta 42°C se añadió gota a gota clorodifenilfosfato (1120 g, 4,0 mol) dentro de un periodo de 5 h. Se agitó adicionalmente la carga amarilla turbia durante la noche a RT. Los controles de reacción por ^{31}P -RMN mostraron una transformación cuantitativa.

25 Se separó por filtración el cloruro de trietilamonio precipitado y se lavó adicionalmente con tolueno (1x 300 mL). Se sacudió intensamente el filtrado con solución acuosa saturada de Na_2CO_3 (2 x 500 mL), a continuación se lavó adicionalmente con agua (2 x 500 mL) y se secó sobre Na_2SO_4 durante la noche. Se realizó aspiración al Na_2SO_4 y se lavó adicionalmente con tolueno (1x 300 mL). Se concentró el filtrado en el evaporador rotativo al vacío (65 °C, 77 mbar) y a continuación se secó a 4 h a 80°C al vacío por bomba de aceite.

El producto fue obtenido como aceite marrón rojo (1046 g, 86 % d.Th.), pureza >96 % (basado en P-RMN).

30 Una emulsión acuosa del producto exhibía un valor de pH de 5,0.

Datos analíticos:

^{31}P -RMN (tolueno- d_8), [ppm] : -11.2 (d, $^3J_{\text{P,H}}=7$ Hz), -11.9 (d, $^3J_{\text{P,H}}=7$ Hz) (2 Isómero).

35 ^1H -RMN (tolueno- d_8), [ppm] : 7.37-7.22 (m, 8 H, ar), 7.16-7.00 (m, 8 H, ar), 7.00-6.89 (m, 4H, ar), 5.15-5.01 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 4.95-4.82 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 4.62-4.52 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 4.50-4.40 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 4.08-3.96 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 3.83-3.71 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 3.69-3.59 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 3.59-3.47 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$).

De modo análogo se obtuvieron los siguientes compuestos:

A.2 Isosorbida-O,O'-bis(éster del ácido difenilfosfínico) (II.2)

Datos analíticos:

40 ^1H -RMN (360 MHz, Tolueno- d_8 , 300 K): = 3.62 (dd, 1 H, CH_2 , $^3J=6.2$ Hz, $^2J=9.2$ Hz), 3.69 (dd, 1H, CH_2 , $^3J=6,5$ Hz, $^2J=9.3$ Hz), 3.77 (dd, 1H, CH_2 , $^3J=3.2$ Hz, $^2J=10.6$ Hz), 4.17 (d, 1H, CH_2 , $^2J=10.6$ Hz), 4.46 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$, $^3J=4.4$ Hz), 4.52 (d, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$, $^3J=4.4$ Hz), 4.60-4.68 (m, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$), 4.85 (dd, 1 H, $\text{CH}_{\text{Isosorbida}}$, $^3J=3.0$ Hz, $^3J=8.1$ Hz), 7.04-7.15 (m, 12H, $\text{CH}_{\text{m,p}}$), 7.96-8.03 (m, 8H, CH_o) ppm.

¹³C-RMN (90 MHz, CDCl₃, 300 K): δ= 70.1 (d, CH₂, ³J_{C-P}=3.7 Hz), 73.7 (d, CH_{Isosorbida}, J_{C-P}=6.0 Hz), 74.0 (d, CH₂, ³J_{C-P}=3.7 Hz), 78.3 (d, CH_{Isosorbida}, J_{C-P}=5.7 Hz), 80.6 (d, CH_{Isosorbida}, J_{C-P}=4.7 Hz), 85.8 (d, CH_{Isosorbida}, J_{C-P}=5.3 Hz), 127.9 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=13.3 Hz), 128.0 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=13.0 Hz), 128.0 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=13.3 Hz), 128.0 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=13.3 Hz), 129.5 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J=9.3 Hz), 129.7 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J=25.9 Hz), 130.8 (d, CH_{o,Isómero}, ²J=10.3 Hz), 130.8 (d, 2C, CH_{o,Isómero}, ²J_{C-P}=10.3 Hz), 131.0 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=8.0 Hz), 131.2 (d, CH_{o,Isómero}, ²J_{C-P}=10.3 Hz), 131.2 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=27.6 Hz), 131.9 (m, 4C, CH_{p,Isómero}) ppm.

³¹P-RMN (145 MHz, Tolueno-d₈, 300 K): δ = 26.170 (m), 26.6 (m) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 547.1439 [C₃₀H₂₉O₆P₂]⁺ gef.: 547.1416 [M+H]⁺.

10 Análisis termogravimétrico (TGA) (bajo argón): 302 °C (Pérdida de masa 2 %), 340 °C (Pérdida de masa 5 %), 358 °C (Pérdida de masa 10 %).

A.3 Isosorbida-O,O'-bis(éster del ácido difeniltiofosfínico) (II.3)

Datos analíticos:

15 ¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃, 300 K): = 3.68 (dd, 1 H, CH₂, ³J=7.1 Hz, ²J= 9.2 Hz), 3.82 (dd, 1 H, CH₂, ³J=6.2 Hz, ²J= 9.2 Hz), 3.96 (dd, 1 H, CH₂, ³J=3.7 Hz, ²J= 10.6 Hz), 4.11 ("d", 1 H, CH₂, J=10.6 Hz), 4.55 ("d", CH_{Isosorbida}, ³J=4.7 Hz), 4.71 (t, 1 H, CH_{Isosorbida}, ³J=4.6 Hz), 4.97 (m, CH_{Isosorbida}), 5.10 (dd, 1 H, CH_{Isosorbida}, ³J=3.0 Hz, 3J=11.8 Hz), 7.35-7.50 (m, 12H, CH_{m,p}), 7.78-8.00 (m, 8H, CH_o) ppm.

20 ¹³C-RMN (90 MHz, CDCl₃, 300 K): δ= 70.3 (d, CH₂, ³J_{C-P}=4.0 Hz), 74.4 (m, 2C, CH₂, CH_{Isosorbida}) 79.0 (d, CH_{Isosorbida}, J_{C-P}=5.3 Hz), 81.2 (d, CH_{Isosorbida}, J_{C-P}=5.0 Hz), 86.3 (d, CH_{Isosorbida}, J_{C-P}=5.6 Hz), 128.4 (d, 2C, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=13.3 Hz), 128.5 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=13.3 Hz), 128.5 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=13.6 Hz), 131.0 (d, CH_{o,Isómero}, ²J=11.6 Hz), 130.0 (d, CH_{o,Isómero}, ²J=11.3 Hz), 131.0 (d, CH_{o,Isómero}, ²J=11.3 Hz), 131.3 (d, CH_{o,Isómero}, ²J_{C-P}=11.6 Hz), 132.0 (m, 4C, CH_{p,Isómero}), 133.6 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=19.9 Hz), 133.7 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=2.0 Hz), 134.8 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=20.6 Hz), 134.9 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=3.0 Hz) ppm.

³¹P-RMN (145 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 83.3 (m), 84.8 (m) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 579.0983 [C₃₀H₂₉O₄P₂ S₂]⁺ gef.: 579.1016 [M+H]⁺.

25 Análisis elemental [%]: ber.: C: 62.3; O: 11.1; S: 11.1; H: 4.9

gef.: C: 61.1; O: 11.3; S: 11.9; H: 4.8

TGA (bajo argón): 293 °C (Pérdida de masa 2 %), 319 °C (Pérdida de masa 5 %), 335 °C (Pérdida de masa 10 %).

A.4 Isosorbida-O,O'-bis(difenilfosfinito) (II.4)

Datos analíticos:

30 ¹H-RMN (360 MHz, Tolueno-d₈, 300 K): = 3.49 (dd, 1 H, CH₂, ³J=6.2 Hz, ²J= 9.0 Hz), 3.62 (dd, 1H, CH₂, ³J=6.7 Hz, ²J= 9.0 Hz), 3.71 (dd, 1H, CH₂, ³J=3.2 Hz, ²J= 10.4 Hz), 3.95 ("d", 1 H, CH₂, J= 10.2 Hz), 4.01-4.09 (m, 1 H, CH_{Isosorbida}), 4.34 (dd, 1H, CH_{Isosorbida}, ³J=0.93 Hz, ³J= 4.16 Hz), 4.40 (dd, CH_{Isosorbida}, ³J=3.2 Hz, ³J= 9.3 Hz), 4.49 (t, 1H, CH_{Isosorbida}, ³J=4.6 Hz), 6.99-7.13 (m, 12H, CH_{m,p}), 7.42-7.54 (m, 6H, CH_o), 7.62-7.67 (m, 2H, CH_o) ppm.

35 ¹³C-RMN (90 MHz, CDCl₃, 300 K): δ= 71.0 (d, CH₂, ³J_{C-P}=6.6 Hz), 74.9 (d, CH₂, ³J_{C-P}=7.0 Hz), 79.7 (d, CHOP, ²J_{C-P}=17.6 Hz), 81.4 (d, CHOC, ³J_{C-P}=4.0 Hz), 83.6 (d, CHOP, ²J_{C-P}=18.6 Hz), 92.0 (d, CHOC, ³J_{C-P}=6.3 Hz), 128.2 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=7.0 Hz), 128.3 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=7.0 Hz), 128.3 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=7.0 Hz), 128.4 (d, CH_{m,Isómero}, ³J_{C-P}=7.0 Hz), 129.3 (s, 2C, CHp), 129.5 (s, CHp), 129.53 (s, CHp), 130.1 (d, CH_{o,Isómero}, ²J_{C-P}=21.6 Hz), 130.4 (d, CH_{o,Isómero}, ²J_{C-P}=22.3 Hz), 130.4 (d, CH_{o,Isómero}, ²J_{C-P}=21.9 Hz), 130.5 (d, CH_{o,Isómero}, ²J_{C-P}=21.6 Hz), 141.2 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=15.6 Hz), 141.4 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=16.3 Hz), 141.5 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=15.3 Hz), 141.7 (d, CH_{i,Isómero}, ¹J_{C-P}=17.0 Hz) ppm.

40 ³¹P-RMN (145 MHz, tolueno-d₈, 300 K): δ= 112.2 (sexteto, 7.8 Hz), 116.0 (sexteto, 8.0 Hz) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 515.1541 [C₃₀H₂₉O₄P₂]⁺

gef.: 515.1510 [M+H]⁺.

TGA (bajo argón): 300 °C (Pérdida de masa 2 %), 322 °C (Pérdida de masa 5 %), 337 °C (Pérdida de masa 10 %).

A.5 Furan-2,5-il-dimetil-2,5-bis(éster del ácido difenilfosfínico) (III.2)

Datos analíticos:

5 $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, Tolueno- d_8 , 300 K): = 4.79 (d, 4H, CH_2 , $^3\text{J}_{\text{P-H}}=8.2$ Hz), 5.89 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Furano}}$), 7.01-7.07 (m, 12H, $\text{CH}_{\text{m,p}}$), 7.82-7.87 (m, 8H, CH_o) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, tolueno- d_8 , 300 K): $\delta=$ 58.1 (d, CH_2 , $^2\text{J}_{\text{C-P}}=5.2$ Hz), 111.6 (s, CH), 128.6 (d, CH_m , $^3\text{J}_{\text{C-P}}=13.2$ Hz), 131.9 (d, CH_p , $^4\text{J}_{\text{C-P}}=2.9$ Hz), 132.1 (d, CH_o , $^2\text{J}_{\text{C-P}}=9.7$ Hz), 133.0 (d, CH_i , $^1\text{J}_{\text{C-P}}=135.4$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (145 MHz, Tolueno- d_8 , 300 K): $\delta=$ 31,2 (m) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 529.1334 [$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{P}_2$] $^+$

10 gef.: 529.1328 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

TGA (bajo argón): 155 °C (pérdida de masa 2 %), 160 °C (pérdida de masa 5 %), 200 °C (10 % pérdida de masa).

A.6 2,3,4,5-Tetrahidrofurano-2,5-il-dimetil-2,5-bis(éster del difenilfosfato) (IV.1)

Datos analíticos:

15 $^1\text{H-RMN}$ (360 MHz, tolueno- d_8 , 300 K): = 1.29-1.35 (m, 4H, CH_2 , THF), 3.78-3.82 (m, 2H, CH_{THF}), 3.91-4.05 (m, 4H, CH_2 , metileno), 6.81-6.85 (m, 4H, CH_p), 6.98-7.03 (m, 8H, CH_m), 7.27-7.30 (m, 8H, CH_o) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, tolueno- d_8 , 300 K): $\delta=$ 27.3 (s, CH_2 , THF), 70.5 (d, CH_2 , metileno, $^2\text{J}_{\text{C-P}}=6.3$ Hz), 78.1 (d, CH_{THF} , $^3\text{J}_{\text{C-P}}=7.5$ Hz), 120.6 (d, CH_o , $^2\text{J}_{\text{C-P}}=4.6$ Hz), 125.4 (s, CH_p), 129.9 (s, CH_m), 151.4 (d, CH_i , isómero1, $^1\text{J}_{\text{C-P}}=6.9$ Hz), 151.4 (d, CH_i , isómero2, $^1\text{J}_{\text{C-P}}=6.9$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (145 MHz, tolueno- d_8 , 300 K): $\delta=$ -15.8 ("t", $\text{J}=18.4$ Hz) ppm.

20 ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 597.1443 [$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{P}_2$] $^+$

gef.: 597.1429 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

TGA (bajo argón): 260 °C (Pérdida de masa 2 %), 265 °C (Pérdida de masa 5 %), 270 °C (Pérdida de masa 10 %).

A.7 2,3,4,5-Tetrahidrofurano-2,5-il-dimetil-2,5-bis(éster del ácido difenilfosfínico) (IV.2)

Datos analíticos:

25 $^1\text{H-RMN}$ (360 MHz, Tolueno- d_8 , 300 K): = 1.44-1.46 (m, 4H, CH_2 , THF), 3.88-3.91 (m, 4H, CH_2 , metileno), 3.97-4.03 (m, 2H, CH_{THF}), 7.08-7.18 (m, 12H, $\text{CH}_{\text{m,p}}$), 7.89-7.89 (m, 8H, CH_o) ppm.

30 $^{13}\text{C-RMN}$ (90 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=$ 27.3 (s, CH_2 , THF), 66.2 (d, CH_2 , metileno, $^2\text{J}_{\text{C-P}}=6.0$ Hz), 78.1 (d, CH_{THF} , $^3\text{J}_{\text{C-P}}=7.3$ Hz), 128.2 (d, CH_m , isómero1/2, $^3\text{J}_{\text{C-P}}=2.0$ Hz), 128.4 (d, CH_m , isómero1/2, $^3\text{J}_{\text{C-P}}=2.0$ Hz), 130.1 (d, CH_i , isómero1/2, $^1\text{J}_{\text{C-P}}=10.6$ Hz), 131.3 (d, CH_o , isómero1/2, $^2\text{J}_{\text{C-P}}=10.3$ Hz), 131.4 (d, CH_o , isómero1/2, $^2\text{J}_{\text{C-P}}=10.0$ Hz), 131.6 (d, CH_i , isómero1/2, $^1\text{J}_{\text{C-P}}=11.0$ Hz), 132 ("t", CH_p , isómero1/2) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (145 MHz, Tolueno- d_8 , 300 K): $\delta=$ 25.2 (m) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 533.1647 [$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{P}_2$] $^+$

gef.: 533.1629 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

TGA (bajo argón): 307 °C (Pérdida de masa 2 %), 320 °C (Pérdida de masa 5 %), 323 °C (Pérdida de masa 10 %).

35 A.8 2,3,4,5-Tetrahidrofurano-2,5-il-dimetil-2,5-bis(éster del ácido difeniltiofosfínico) (IV.3)

Datos analíticos:

¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃, 300 K): = 1.65-1.80 (m, 2H, CH₂, THF), 1.82-2.00 (m, 2H, CH₂, THF), 3.90-4.04 (m, 4H, CH₂, metileno), 4.15-4.30 (m, 2H, CH_{THF}), 7.32-7.43 (m, 12H, CH_{m,p}), 7.82-7.93 (m, 8H, CH_o) ppm.

5 ¹³C-RMN (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 27.5 (s, CH₂, THF), 66.3 (d, CH₂, metileno, ²J_{C-P}= 6.0 Hz), 78.1 (d, CH_{THF}, ³J_{C-P}=8.6 Hz), 128.2 (d, CH_m, Isómero1/2, ³J_{C-P}=4.6 Hz), 128.3 (d, CH_m, Isómero1/2, ³J_{C-P}=4.0 Hz), 130.9 (d, CH_o, Isómero1/2, ²J_{C-P}=13.8 Hz), 131.0 (d, CH_o, Isómero1/2, ³J_{C-P}=13.8 Hz), 131.7 (d, CH_p, Isómero1/2, ⁴J_{C-P}=2.9 Hz), 131.7 (d, CH_p, Isómero1/2, ⁴J_{C-P}=2.9 Hz), 133.6 (d, CH_i, Isómero1/2, ¹J_{C-P}=27.0 Hz), 134.5 (d, CH_i, Isómero1/2, ¹J_{C-P}=27.0 Hz) ppm.

³¹P-RMN (145 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 83.2 (m) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 565.1190 [C₃₀H₃₁O₂P₂S₂]⁺

10 gef.: 565.1165 [M+H]⁺.

TGA (bajo argón): 323 °C (Pérdida de masa 2 %), 329 °C (Pérdida de masa 5 %), 333 °C (Pérdida de masa 10 %).

A.9 2,3,4,5-Tetrahidrofurano-2,5-il-dimetil-2,5-bis(difenil-fosfinito) (IV.4)

Datos analíticos:

15 ¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃, 300 K): = 1.67-1.94 (m, 4H, CH₂, THF), 3.71-3.85 (m, 4H, CH₂, metileno), 4.08-4.22 (m, 2H, CH_{THF}), 7.25-7.32 (m, 12H, CH_{m,p}), 7.44-7.52 (m, 8H, CH_o) ppm.

¹³C-RMN (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 27.7 (s, CH₂, THF), 72.1 (d, CH₂, metileno, ²J_{C-P}=17.8 Hz), 79.0 (d, CH_{THF}, ³J_{C-P}=8.0 Hz), 128.1 (d, CH_m, ³J_{C-P}=6.9 Hz), 129.1 (s, CH_p), 130.2 (d, CH_o, ²J_{C-P}=21.8 Hz), 141.7 (d, CH_i Isómero1, ¹J_{C-P}=5.7 Hz), 141.9 (d, CH_i Isómero2, ¹J_{C-P}=6.3 Hz) ppm.

20 ³¹P-RMN (145 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 115.7 (Producto, "hepteto", J=7.6 Hz), 116.4 (producto secundario, "quinteto", J=7.6 Hz) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 501.1748 [C₃₀H₃₁O₃P₂]⁺

gef.: 501.1762 [M+H]⁺.

TGA (bajo argón): 310 °C (Pérdida de masa 2 %), 336 °C (Pérdida de masa 5 %), 347 °C (Pérdida de masa 10 %).

B. Ejemplos de aplicación

25 Pruebas de protección contra la llama:

Descripción de las pruebas:

La determinación del comportamiento al fuego de las placas de espuma ocurrió, cuando no se indique de otro modo, para una densidad de espuma de 15 kg/m³ según DIN 4102 (prueba de fuego B2).

Como comparación se empleó hexabromociclododecano (denominado a continuación como HBCD).

30 Polimerizados de estireno que pueden expandirse (proceso de extrusión)

Se mezclaron 7 partes en peso de n-pentano en un fundido de poliestireno de PS 148H (Mw = 240 000 g/mol, Mn = 87 000 g/mol, determinado por medio de GPC, detector de RI, poliestireno (PS) como estándar) de la compañía BASF SE, con un número de viscosidad VZ de 83 ml/g. Después del enfriamiento desde inicialmente 260°C hasta una temperatura de 190°C del fundido que contenía agente propelente, en un extrusor de corriente lateral se mezcló en la corriente principal un fundido de poliestireno, el cual contenía los agentes ignífugos mencionados en la Tabla.

35

Las cantidades indicadas en partes en peso se refieren a la cantidad total de poliestireno.

Se pasó la mezcla de fundido de poliestireno, agente propelente y agente ignífugo con 60 kg/h a través de una placa de toberas con 32 perforaciones (diámetro de las toberas 0,75 mm). Con ayuda de una producción de gránulos, de admisión por presión aguas abajo, se produjeron gránulos compactos con distribución estrecha de tamaño.

5 El peso molecular del granulado fue de 220 000 g/mol (Mw) o bien 80 000 g/mol (Mn) (determinado por medio de GPC, detector de RI, PS como estándar). Mediante la acción de una corriente de vapor de agua se formó la espuma previa de granulado y después de almacenamiento por 12 horas, mediante otro tratamiento con vapor de agua fueron sellados en una forma cerrada a bloques de espuma de una densidad de 15 kg/m³. La determinación del comportamiento al fuego de las placas de espuma ocurrió después de almacenamiento por 72 horas con una densidad de espuma de 15 kg/m³ según DIN 4102.

En la Tabla 1a (B.1-B.12) se recopilan los resultados.

Polimerizados de estireno que pueden expandirse (proceso de suspensión)

10 Para la producción de EPS se disolvieron peróxido de dibenzoilo, peróxido de dicumilo, dado el caso otros sinergistas y Ceridust 3620 (cera de polietileno, Clariant) en estireno. Para ello se añadió el agente ignífugo de acuerdo con la invención que contenía fósforo. Se llevó la fase orgánica a agua totalmente desmineralizada en un recipiente con agitación. La fase acuosa contenía además pirofosfato de sodio y heptahidrato de sulfato de magnesio (sal amarga). Se calentó la suspensión por un periodo de 1,75 horas a 104°C y a continuación en 5,5 horas a 136°C. 1.8 horas después de alcanzar 80°C se dosificó el emulsificante K30 (una mezcla de diferentes alquilsulfonatos lineales, Lanxess AG). Después de otra hora se dosificó adicionalmente 7,8 % en peso de pentano. 15 Finalmente se realizó la polimerización a una temperatura final de 136°C.

Se separaron por decantación las perlas obtenidas de poliestireno que contenían agente propelente, se les secó el agua interior y se las recubrió con un cubrimiento de EPS estándar.

20 Mediante la acción de una corriente de vapor de agua se formó la espuma previa de perlas de poliestireno que contenían agente propelente y después de almacenamiento por 12 horas, mediante otro tratamiento con vapor de agua fueron sellados en una forma cerrada a bloques de espuma de una densidad de 15 kg/m³. La determinación del comportamiento al fuego de las placas de espuma ocurrió después de almacenamiento por 72 horas con una densidad de espuma de 15 kg/m³ según DIN 4102.

En la Tabla 1 b (B.13-B.20) se recopilan los resultados de la polimerización en suspensión.

25 Tabla 1a: comportamiento frente al fuego de la composición de polímeros de acuerdo con la invención (ejemplos) y de ejemplos de comparación (escritos en cursiva)

Ejemplo	Agente ignífugo (partes en peso, referidas a 100 partes en peso de poliestireno)	Adición de sinergista partes en peso referidas a 100 partes en peso de poliestireno)	Prueba de fuego (B2 según DIN 4102) / tiempo de extinción (s)
V1	-	-	<i>No aprobado/quemado</i>
V2	<i>HBCD (4, 0)</i>	-	<i>Aprobado/6,4 s</i>
B.1	II.1 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado/ 5,7 s
B.2	II.2 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 5,9 s
B.3	II.3 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 7,0 s
B.4	II.4 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 5,7 s
B.5	III.1 (5,0)	Azufre (5,0)	Aprobado / 7,9 s
B.6	III.2 (5,0)	Azufre (5,0)	Aprobado / 8,7 s
B.7	III.3 (5,0)	Azufre (5,0)	Aprobado / 8,8 s

Ejemplo	Agente ignífugo (partes en peso, referidas a 100 partes en peso de poliestireno)	Adición de sinergista partes en peso referidas a 100 partes en peso de poliestireno)	Prueba de fuego (B2 según DIN 4102) /tiempo de extinción (s)
B.8	III.4 (5,0)	Azufre (5,0)	Aprobado / 9,1 s
B.9	IV.1 (5,0)	Azufre (2,5)	Aprobado / 6,6 s
B.10	IV.2 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 6,6 s
B.11	IV.3 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 7,0 s
B.12	IV.4 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 7,5 s

Tabla 1b: comportamiento frente al fuego de la composición de polímeros de acuerdo con la invención (ejemplos) y de ejemplos de comparación (escritos en cursiva)

Ejemplo	Agente ignífugo (% en peso referido a estireno)	Sinergista (% en peso referido a estireno)	Prueba de fuego (B2 según DIN 4102) /tiempo de extinción (s)
V3	-	-	<i>No aprobado/quemado</i>
V4	<i>HBCD (3, 5)</i>	-	<i>Aprobado / 7,1 s</i>
B.13	II.1 (5,0)	DCP ¹ (1,5)	Aprobado / 6,4 s
B.14	II.1 (6,0)	DCP ¹ (1,7)	Aprobado / 5,6 s
B.15	II.2 (6,0)	DCP ¹ (1,5)	Aprobado / 9,2 s
B.16	II.3 (6,0)	DCP ¹ (1,5)	Aprobado / 7,4 s
B.17	II.4 (6,0)	DCP ¹ (1,5)	Aprobado / 10,6 s
B.18	IV.1 (6,0)	DCP ¹ (1,7)	Aprobado / 8,7 s
B.19	IV.3 (6,0)	DCP ¹ (1,7)	Aprobado / 6,9 s
B.20	IV.4 (5,0)	DCP (1,7)	Aprobado / 11,2 s
1: Dicumilperóxido (CAS: 80-43-3)			

Tabla 2: influencia de la densidad de la espuma de cuerpos de prueba de espuma de poliestireno producidos a partir de EPS, sobre el resultado al fuego. Las partes descritas en los ejemplos son partes en peso

Ejemplo	Agente ignífugo (partes en peso)	Densidad de la espuma [kg/m ³] (ISO 845)	Prueba de fuego (B2 según DIN 4102) / tiempo de extinción (s)
B.1	II.1 (2,5) + azufre (2,5)	15,8	Aprobado / 5,7 s
B.21	II.1 (2,5) + azufre (2,5)	61,5	Aprobado / 10,2 s
B.22	II.1 (2,5) + azufre (2,5)	109,3	Aprobado / 13,6 s

Placas extrudidas de espuma de poliestireno

- 5 Se alimentaron de modo continuo a un extrusor con diámetro de tornillo sinfín interno de 120 mm, 100 partes en peso de poliestireno 158K (Mw = 261 000 g/mol, Mn = 77 000 g/mol determinado por medio de GPC, detector de RI, PS como estándar) de la compañía BASF SE con un número de viscosidad de 98 ml/g, 0,1 partes de talco como formador de núcleo para el control del tamaño de la celda y las partes indicadas en la tabla de agentes ignífugos así como dado el caso azufre u otros sinergistas. A través de una abertura de ingreso realizada en el extrusor se forzó
- 10 simultáneamente de manera continua una mezcla de agente propelente de 3,25 partes en peso de etanol y 3,5 partes en peso de CO₂. El gel amasado homogéneamente en el extrusor a 180 °C fue conducido a través de una zona de estabilización y después de un tiempo de permanencia de 15 minutos fue extrudido a la atmósfera con una temperatura de descarga de 105 °C a través de una tobera de 300 mm de profundidad y 1,5 mm de ancho. La espuma fue conducida a través de un canal conformado unido al extrusor, donde una surgió una vía en placa de
- 15 espuma con un corte transversal de 650 mm x 50 mm y una densidad de 35 g/l. El peso molecular del poliestireno fue de 240 000 g/mol (Mw) o bien 70 000 g/mol (Mn) (determinado por medio GPC, detector de RI, PS como estándar). El producto fue cortado en placas. Se probó el comportamiento al fuego de muestras con espesores de 10 mm después de un tiempo de reposo de 30 días según DIN 4102.

En la Tabla 3 se recopilan los resultados de los ejemplos.

20

Tabla 3:

Ejemplo	Agente ignífugo (partes en peso)	Adición de sinergista (partes en peso)	Prueba de fuego (B2 según DIN 4102) / tiempo de extinción (s)
V5	HBCD (4, 0)		Aprobado / 9,4 s
B.23	II.1 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 7,1 s
B.24	II.2 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 8,7 s
B.25	II.3 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 9,1 s
B.26	II.4 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 11,7 s
B.27	III.2 (5,0)	Azufre (5,0)	Aprobado / 10,9 s
B.28	IV.1 (5,0)	Azufre (2,5)	Aprobado / 7,3 s
B.29	IV.3 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 8,0 s

ES 2 545 331 T3

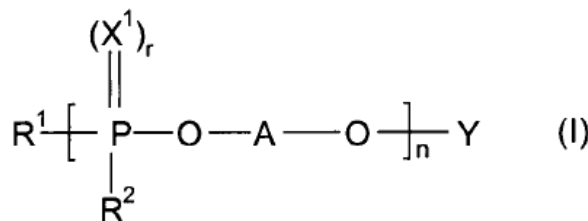
Ejemplo	Agente ignífugo (partes en peso)	Adición de sinergista (partes en peso)	Prueba de fuego (B2 según DIN 4102) /tiempo de extinción (s)
B.30	IV.4 (2,5)	Azufre (2,5)	Aprobado / 9,5 s

Los ejemplos de aplicación prueban que con los agentes ignífugos de acuerdo con la invención puede producirse una espuma, la cual sin uso de un agente ignífugo halogenado muestra un comportamiento frente al fuego igual o mejor que con estos agentes.

5

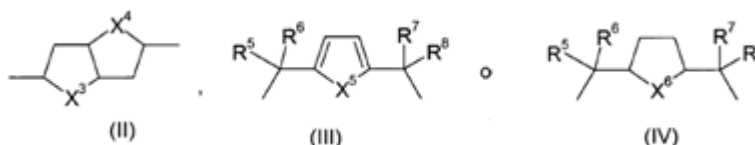
REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de fósforo de la fórmula (I) como agente ignífugo,



donde los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

5 A es un grupo



Y es $-P(=X^2)_sR^3R^4$, H, un grupo alquilo C₁-C₁₂ de cadena recta o ramificada, cicloalquilo C₅-C₆, arilo C₆-C₁₂, bencilo, donde los cuatro últimos grupos mencionados son no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales alquilo C₁-C₄ o alquenoilo C₂-C₄;

10 R¹, R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes a hidrógeno, OH, alquilo C₁-C₆, alquenoilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, ariloxi C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆, SR⁹ COR¹⁰, COR¹¹, CONR¹²R¹³ o dos radicales R¹, R², R³, R⁴ forman junto con el átomo de fósforo al cual están unidos, o el grupo P-O-A-O-P, un sistema de anillo;

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ son iguales o diferentes a H, alquilo C₁-C₁₆, alquenoilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₂-C₁₆;

15 R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ son iguales o diferentes a H, alquilo C₁-C₁₆, alquenoilo C₂-C₁₆, arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀-alquilo-C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆;

X¹, X² son iguales o diferentes a S u O;

r, s son iguales o diferentes a 0 o 1;

X³, X⁴, X⁵, X⁶ son iguales o diferentes a S u O y

20 n es un número natural de 1 a 50.

2. Uso según la reivindicación 1, donde los símbolos e índices en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

A es un grupo de la fórmula (II), (III) o (IV);

Y es (X²)_rPR³R⁴ o H;

R¹, R², R³, R⁴ son iguales o diferentes a ariloxi C₆-C₁₀, arilo C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₁₆ o arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆;

25 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ son iguales o diferentes a H, alquilo C₁-C₁₆, alquenoilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₂-C₁₆;

X¹, X² son iguales o diferentes a S u O;

r, s son iguales a 0 o 1;

X^3, X^4, X^5, X^6 son O y

n es un número natural de 1 a 30.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, donde los símbolos e índices en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

5 A es un grupo de la fórmula (II), (III) o (IV);

Y es $(X_2)_r PR^3 R^4$;

R^1, R^2, R^3, R^4 son iguales o diferentes a fenilo, fenoxi, fenil- C_1 - C_{16} -alquilo, fenilo- C_1 - C_{16} -alcoxi;

R^5, R^6, R^7, R^8 son H;

X^1, X^2 son iguales o diferentes a S u O;

10 r, s son iguales a 0 o 1;

X^3, X^4, X^5, X^6 son O y

n es 1.

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde los símbolos e índices en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

15 A es un grupo de la fórmula (II), (III) o (IV);

Y es $(X_2)_r PR^3 R^4$;

R^1, R^2, R^3, R^4 son iguales a fenilo o fenoxi;

R^5, R^6, R^7, R^8 son H;

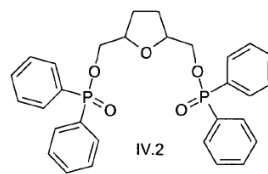
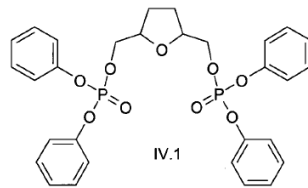
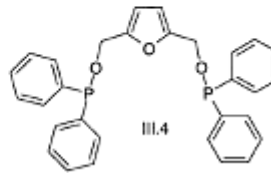
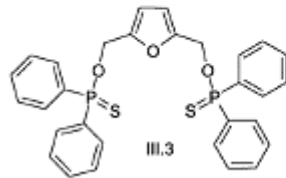
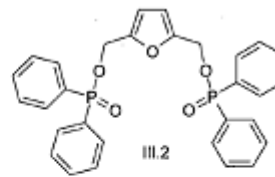
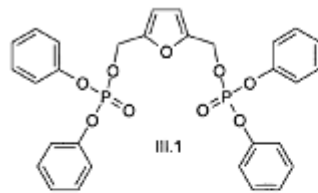
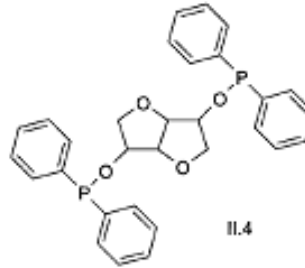
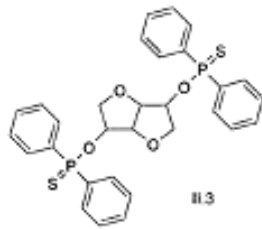
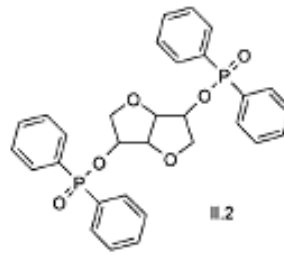
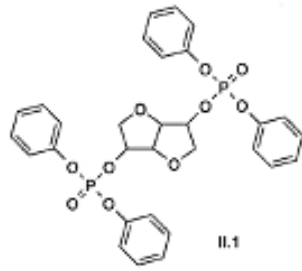
X^1, X^2 son iguales a S u O;

20 r, s son iguales a 0 o 1;

X^3, X^4, X^5, X^6 son oxígeno y

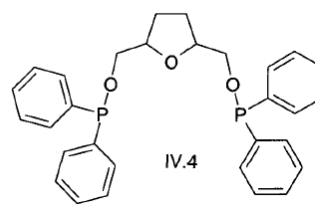
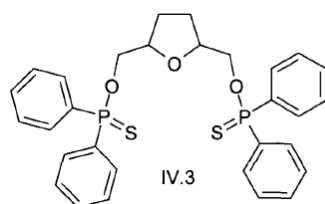
n es 1.

5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto de la fórmula (I) es elegido de entre:



5

y



6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde se usa 1 compuesto de la fórmula (I).
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde se usan por lo menos dos compuestos de la fórmula (I).
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde se usan los compuesto(s) de la fórmula (I) en mezcla con uno o varios otros compuestos que inhiben la llama y/o uno o varios sinergistas.
- 5 9. Uso según la reivindicación 8, donde se usa un sinergista del grupo consistente en peróxidos orgánicos, polisulfuros orgánicos, iniciadores que escinden C-C y azufre elemental.
10. Composición de polímeros que contienen uno o varios polímeros y un agente ignífugo según una de las reivindicaciones 1 a 9, en forma de un polímero de estireno que puede expandirse (EPS).
- 10 11. Composición de polímeros que contiene uno o varios polímeros y un agente ignífugo, según una de las reivindicaciones 1 a 9, en forma de una espuma por extrusión de polímeros de estireno (XPS).
12. Composición de polímeros según una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizada porque** es libre de halógenos.
13. Composición de polímeros según una de las reivindicaciones 10 a 12, que contiene 0,1 a 25 % en peso (referido a la fracción de polímero) del agente protector.
- 15 14. Método para la producción de un polímero de estireno que puede expandirse (EPS) según la reivindicación 10, que incluye las etapas:
- a) mezcla de un agente propelente orgánico y uno o varios compuestos de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 5, así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares, en un fundido de polímero de estireno por medio de mezclador estático y/o dinámico, a una temperatura de por lo menos 150°C,
- 20 b) enfriamiento del fundido de polímero de estireno que contiene agente propelente, a una temperatura de por lo menos 120°C,
- c) descarga a través de una placa de toberas con perforaciones cuyo diámetro a la salida de la tobera es de máximo 1,5 mm y
- 25 d) formación de gránulos del fundido que contiene agente propelente directamente delante de la placa de toberas, aguas abajo a una presión en el rango de 1 a 20 bar.
15. Método para la producción de un polímero de estireno que puede expandirse según la reivindicación 10, que incluye las etapas:
- a) polimerización de uno o varios monómeros de estireno en suspensión;
- 30 b) adición de uno o varios compuestos de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 5 así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares antes, durante y/o después de la polimerización
- c) adición de un agente propelente orgánico antes, durante y/o después de la polimerización y
- d) separación de la suspensión de las partículas de polímero de estireno que puede expandirse, que contiene uno o varios compuestos de la fórmula (I).
- 35 16. Método para la producción de una espuma de estireno por extrusión (XPS) según la reivindicación 11, que incluye las etapas:
- a) calentamiento del componente de polímero P, que contiene por lo menos un polímero de estireno, para la formación de un fundido de polímero,
- b) incorporación de un componente de agente propelente T en el fundido de polímero para la formación de un fundido que puede formar espuma,
- 40 c) extrusión del fundido que puede formar espuma en un ámbito de baja presión con formación de espuma hasta dar una espuma por extrusión y

d) adición de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 5 como agente ignífugo así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares. En por lo menos una de las etapas a) y b).

y/o de una composición de polímero libre de halógenos según la reivindicación 10 en forma expandida como material aislante

5 17. Uso de una composición de polímero libre de halógenos según la reivindicación 11 y/o de una composición de polímero libre de halógenos según la reivindicación 10 en forma expandida como material aislante.

18. Compuesto de fósforo de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde en las condiciones de los símbolos en la fórmula (I) X⁴ representan S y donde se excluyen los siguientes compuestos:

a. 2,5-anhidro-3,4-didesoxi-hexitol- bis(dihidrogenofosfato)

10 aa. hexitol-2,3,4,5-tetradesoxi-2,5-epitio-bis[bis(2,4,6-trimetilfenil)fosfonito]

bb. hexitol-2,3,4,5-tetradesoxi-2,5-epitio-bis(diciclohexilfosfinito) y

cc. hexitol-2,3,4,5-tetradesoxi-2,5-epitio-bis(dietilfosfinito),