

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 327**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/36 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2011 PCT/EP2011/054874**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11121001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011 E 11712233 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2553008**

54 Título: **Agentes ignífugos**

30 Prioridad:

01.04.2010 EP 10158989

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

13.03.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HAHN, KLAUS;
FUCHS, SABINE;
BELLIN, INGO;
SPIES, PATRICK;
HOFMANN, MAXIMILIAN;
DEGLMANN, PETER;
MASSONNE, KLEMENS;
DENECKE, HARTMUT;
FLECKENSTEIN, CHRISTOPH;
JANSSENS, GEERT;
WAGNER, JOCHEN;
CIESIELSKI, MICHAEL y
DÖRING, MANFRED**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 605 327 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

Agentes ignífugos

5 La invención se refiere a unos agentes ignífugos que contiene un compuesto de fósforo y un compuesto de azufre, una composición de polímero, en particular como espuma, que contiene el agente ignífugo, método para la producción de la composición de polímero y el uso de la composición de polímero transformada en espuma, como material aislante.

Dotar a los polímeros, en particular espumas, con agentes ignífugos es de importancia para una multiplicidad de aplicaciones, por ejemplo para espumas de partículas de poliestireno, de poliestireno expandido (EPS) o placas de espuma de poliestireno por extrusión (XPS), para aislar edificios.

10 Actualmente se usan como agentes ignífugos en plásticos principalmente hidrocarburos polihalogenados, 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 bioacumulación así como persistencia de algunos hidrocarburos polihalogenados, es un gran empeño de la industria de los plásticos sustituir agentes
15 ignífugos halogenados.

En el documento DE-A 16 94 945 se proponen ya combinaciones de compuestos de azufre con bromo y fósforo, como agentes ignífugos para espumas de poliestireno.

En el documento EP-A 0 806 451 se manifiestan, aparte de azufre elemental, también polisulfuro de dialquilo como agente sinérgico para agentes ignífugos que tienen fósforo orgánico, para el uso en espuma de poliestireno expandido (EPS) y expandido (XPS).
20

En el documento WO 2009/035881 se describen compuestos de fósforo y azufre, que dado el caso exhiben grupos di- o polisulfuro.

Aunque con los sistemas conocidos se alcanzan ya buenos resultados, existe un amplio espacio para mejoramientos, en particular que se refieren a producción, propiedades técnicas de aplicación e interacciones entre adiciones asociadas a los materiales que van a ser protegidos. De este modo por ejemplo, tienen que usarse cantidades aumentadas del agente ignífugo HBCD convencional, cuando adicionalmente están presentes sustancias atóxicas como tiza o grafito.
25

Por ello, es objetivo preparar otros agentes ignífugos, con los cuales al menos parcialmente se logren mejoramientos o se reduzcan las desventajas de los sistemas conocidos.

30 Se halló que agentes ignífugos, que aparte de un compuesto orgánico de fósforo portan un di- o polisulfuro con grupos terminales aromáticos o heterocíclicos, en particular en el uso en espumas de polímero, exhiben propiedades emergentes.

Por ello, es objetivo de la invención un agente ignífugo, que contiene

a) por lo menos un compuesto de azufre de la fórmula (I),



en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados,

A^1 , A^2 son iguales o diferentes, son arilo C_6-C_{12} , ciclohexilo, $Si(OR^a)_3$, un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, mono- o bicíclico con 3 a 12 miembros de anillo, el cual contiene uno o varios heteroátomos del grupo de N, O y S, y el cual es no sustituido o está sustituido por uno o varios sustituyentes del grupo de O, OH, S, SH, COOR^b, CONR^cR^d, alquilo C_1-C_{18} , alcoxi C_1-C_{18} , tioalquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{12} , ariloxi C_6-C_{12} , alquenoilo C_2-C_{18} , alquenoxi C_2-C_{18} , alquinoilo C_2-C_{18} y alquinoxio C_2-C_{18} ;
40

Z^1 , Z^2 son iguales o diferentes, son -CO- o -CS-;

R^a es alquilo C_1-C_{18} ;

R^b , R^c , R^d son iguales o diferentes, son H, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{12} o un anillo aromático, mono- o bicíclico con 3 a 12 miembros de anillo, el cual contiene uno o varios heteroátomos del grupo de N, O y S;
45

m, p son iguales o diferentes a 0 o 1

n es un número natural de 2 a 10 y

b) por lo menos un compuesto orgánico que tiene fósforo, libre de halógeno, con un contenido de fósforo en el intervalo de 5 a 80 % en peso, referido al compuesto de fósforo,

en una relación en peso a : b de 1 : 10 a 10 : 1.

Además es objetivo de la invención el uso de una mezcla de los componentes a) y b) como agentes ignífugos.

- 5 Otro objetivo de la invención es una composición de polímero, preferiblemente una espuma de polímero, de modo particularmente preferido una espuma de polímero a base de un polímero de estireno, que contiene 0,1 a 15 partes en peso, referido a 100 partes en peso del polímero, del agente ignífugo de acuerdo con la invención.

Así mismo, es objetivo de la invención un método para la producción de la composición de polímero de acuerdo con la invención, en el que se genera un fundido del polímero y se mezcla con el agente ignífugo de acuerdo con la invención.

También es objetivo de la invención el uso de la composición de polímero de acuerdo con la invención, como material de aislamiento y/o atenuación, en particular en la industria de la construcción.

El agente ignífugo de acuerdo con la invención se distingue por ejemplo por una capacidad mejorada para ser procesado, en la producción de espumas a base de polímero de estireno. Es adecuado en particular para la producción de espumas con baja densidad.

Es ventajoso que por la adición de compuestos atóxicos, en general no se influye en el efecto como agente ignífugo.

El agente ignífugo de acuerdo con la invención contiene uno o varios, preferiblemente 1 a 3, de modo particularmente preferido 1 compuesto de la fórmula (I).

20 Preferiblemente, los símbolos e índices en la fórmula (I) tienen los siguientes significados.

A^1 , A^2 son preferiblemente iguales o diferentes, son fenilo, bifenilo, naftilo, un anillo saturado con 5 a 8 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo N, S y O, o un anillo aromático mono- o bicíclico con 5 a 10 miembros, con 1 a 4 heteroátomos del grupo de N, S y O, en el que los cinco sistemas de anillo mencionados son iguales o diferentes, no sustituidos o sustituidos por uno o varios sustituyentes del grupo de O, OH, alcoxi C_1-C_{12} , alquenoiloxi C_2-C_{12} y $COOR^b$.

Z^1 , Z^2 son preferiblemente iguales o diferentes, son $-CO-$ o $-CS-$.

R^b es preferiblemente H, alquilo C_1-C_{12} , arilo C_6-C_{10} o un anillo aromático con 5 o 6 miembros, el cual contiene uno o varios heteroátomos del grupo N, O y S.

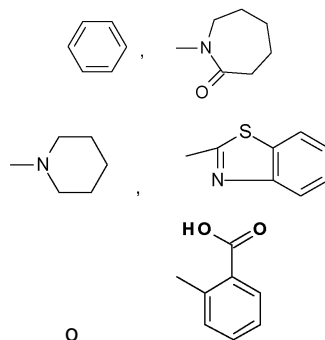
m, p son preferiblemente iguales a 0 o 1.

30 n es preferiblemente un número natural de 2 a 10.

Se prefieren compuestos de la fórmula (I), en la cual los símbolos e índices tienen los siguientes significados.

De modo particularmente preferido los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

A^1 , A^2 son de modo particularmente preferido iguales o diferentes, son



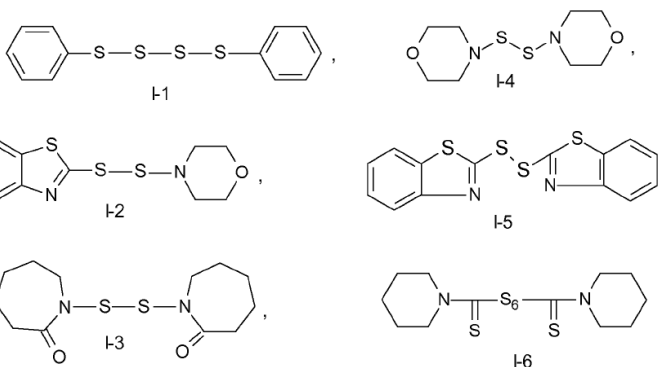
Z^1 , Z^2 son de modo particularmente preferido $-CS-$.

m, p son de modo particularmente preferido iguales a 0 o 1.

n es de modo particularmente preferido 2, 4 o 6.

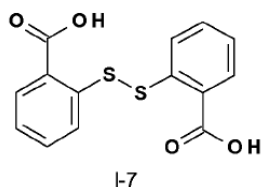
De modo particular se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los cuales todos los símbolos e índices tienen los significados preferidos de modo particular.

De modo muy particular se prefieren los siguientes compuestos de la fórmula (I)



5

y



10

Los compuestos de la fórmula (I) son conocidos y son obtenibles comercialmente o pueden ser producidos según métodos conocidos familiares para los expertos, como se describen por ejemplo para N-polisulfuros (por ejemplo I-3 y I-4) en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. 11/2, 1958 pp. 747 o bien 749, para organodisulfuros y diorganodisulfuros: (por ejemplo I-1, I-2, I-5) en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. E11, 1985 pp. 129-149 y para diorganopolisulfuros superiores: (por ejemplo I-6) en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. E11, 1985 p. 157.

La síntesis para los compuestos mencionados anteriormente se describe en detalle en:

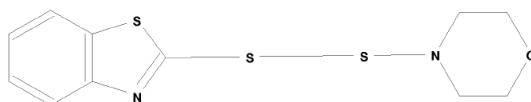
15

Compuesto I-1:



Zysman-Colman, Eli; Harpp, David N.; Journal of Organic Chemistry (2003), 68(6), 2487-2489.

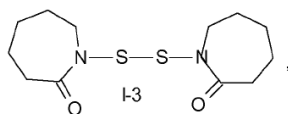
Compuesto I-2:



20

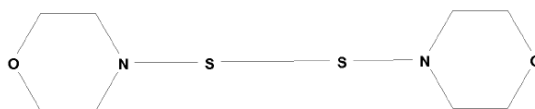
Bergfeld, Manfred; Eisenhuth, Ludwig. (Akzo Patente Gmbh, Alemania). Ger. Offen. (1992), DE 4032680 A1 19920416.

Compuesto I-3:



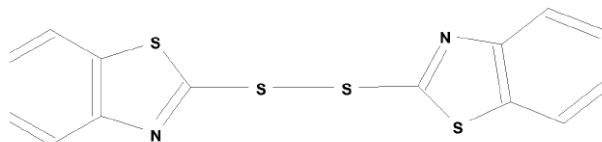
Obtenible comercialmente, por ejemplo de la compañía RASCHIG GmbH, Ludwigshafen, Alemania.

Compuesto I-4:



- 5 Sun, Ranfeng; Zhang, Yonglin; Chen, Li; Li, Yongqiang; Li, Qingshan; Song, Haibin; Huang, Runqiu; Bi, Fuchun; Wang, Qingmin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2009), 57(9), 3661-3668.

Compuesto I-5:

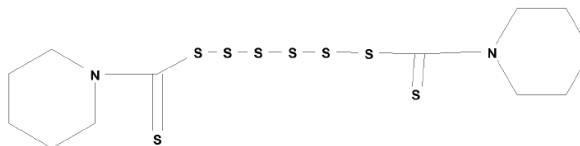


- 10 Naimi-Jamal, M. Reza; Hamzeali, Hamideh; Mokhtari, Javad; Boy, Jurgen; Kaupp, Gerd.; *ChemSusChem* (2009), 2(1), 83-88,

así como en

Ozen, Recep; Aydin, Fatma; *Monatshefte für Chemie* (2006), 137(3), 307-310.

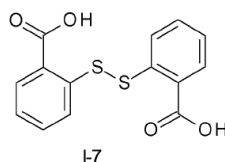
Compuesto I-6:



- 15 Yoshigaki, Satoru; Anzai, Kunitomo; Kawasaki, Tsuneo. (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., Japón). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (1989) JP 01261361 A 19891018, así como en:

Levi, T. G. *Gazzetta Chimica Italiana* (1931), 61 373-82.

Compuesto I-7:



- 20 Obtenible comercialmente, por ejemplo de la compañía Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania.

La relación en peso del(los) compuesto(s) de azufre a) al(los) compuesto(s) de fósforo b) es de 1 : 10 - 10 : 1, preferiblemente 1 : 6 - 6 : 1, de modo particularmente preferido 1 : 3 - 3 : 1.

- 25 El agente ignífugo de acuerdo con la invención contiene como componente b), uno o varios, preferiblemente 1 a 3, de modo particularmente preferido 1 o 2, en particular 1, compuesto de fósforo con un contenido de fósforo en el intervalo de 5 a 80 % en peso, referido al compuesto de fósforo.

Se prefieren los compuestos de fósforo de la fórmula (II),



en los que los símbolos e índices en la fórmula (II) tienen los siguientes significados:

R^1 es alquilo C₁-C₁₆, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alquenilo 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, COOR¹¹, CONR¹²R¹³;

- 5 R^2 es alquilo C₁-C₁₆, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆, SR⁹, COR¹⁰, COOR¹¹, CONR¹²R¹³;

R^3 es H, SH, SR⁴, OH, OR⁵ o un grupo $-(Y^1)_n-[P(=X^2)_uR^6-(Y^2)_n]_m-P(=X^3)_tR^7R^8$;

o dos grupos R^1 , R^2 , R^3 forman junto con el átomo de fósforo, al cual están unidos, un sistema de anillo;

- 10 X^1 , X^2 , X^3 son iguales o diferentes, independientemente uno de otro son O o S;

Y^1 , Y^2 son iguales o diferentes, son O o S;

R^4 , R^5 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} son iguales o diferentes, son alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₈, el cual es no sustituido o sustituido por uno o varios grupos alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₁₂, alquinilo C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄;

- 15 R^6 , R^7 , R^8 son iguales o diferentes, independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₁₆, alquenilo 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, COOR¹¹, CONR¹²R¹³;

n es 0 o 1 en caso de que Y^1 o Y^2 sean O, y 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, en caso de que Y^1 o Y^2 sean S, y

m es un número entero de 0 a 100;

- 20 s, t, u son independientemente uno de otro 0 o 1.

Preferiblemente los símbolos e índices de la fórmula (II) tienen los siguientes significados:

R^1 es preferiblemente alquilo C₁-C₁₆, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alquenilo 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.

- 25 R^2 es preferiblemente alquilo C₁-C₁₆, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆.

R^3 es preferiblemente H, SH, SR⁴, OH, OR⁵ o un grupo: $-(Y^1)_n-[P(=X^2)_uR^6-(Y^2)_n]_m-P(=X^3)_tR^7R^8$.

X^1 , X^2 y X^3 son preferiblemente iguales o diferentes, independientemente uno de otro son O o S.

Y^1 , Y^2 son preferiblemente iguales o diferentes, son O o S.

- 30 R^4 , R^5 son preferiblemente iguales o diferentes, son alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₈, el cual es no sustituido o sustituido por uno o varios grupos alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₁₂, alquinilo C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄.

R^6 , R^7 , R^8 son preferiblemente iguales o diferentes, independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₁₆, alquenilo 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, COOR¹¹, CONR¹²R¹³.

- 35 n es preferiblemente 1, en caso de que Y^1 o Y^2 sean O, y 1 o 2, en caso de que Y^2 sea S y

m es preferiblemente un número entero de 0 a 10.

s, t, u son preferiblemente 1.

- 40 Se prefieren compuestos de la fórmula (II), en los cuales todos los símbolos e índices tienen los significados preferidos.

Se prefieren también compuestos de la fórmula (II), en los cuales dos radicales R^1 , R^2 , R^3 juntos no forman sistema de anillo.

De modo particularmente preferido los símbolos e índices en la fórmula (II) tienen los siguientes significados:

R^1 es de modo particularmente preferido alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , ciclohexilo, fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi.

R^2 es de modo particularmente preferido alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , ciclohexilo, fenilo, bencilo, benciloxi.

R^3 es de modo particularmente preferido H, SH, SR^4 , OH, OR^5 o un grupo $-(Y^1)_n-P(=X^3)_tR^7R^8$.

X^1 y X^3 son de modo particularmente preferido iguales o diferentes, son O o S.

5 Y^1 es de modo particularmente preferido O o S.

R^4 , R^5 son de modo particularmente preferido iguales o diferentes, son alquilo C_1-C_8 , ciclohexilo, fenilo o bencilo.

R^7 , R^8 son de modo particularmente preferido iguales o diferentes, son alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , ciclohexilo, fenilo, fenoxi, bencilo y benciloxi.

n es de modo particularmente preferido 1 en caso de que Y^1 sea O, y 1 o 2 en caso de que Y^1 sea S.

10 s y t son de modo particularmente preferido 1.

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

En particular preferiblemente los símbolos e índices en la fórmula (II) tienen los siguientes significados:

R^1 es en particular preferiblemente fenilo, fenoxi.

15 R^2 es en particular preferiblemente fenilo.

R^3 es en particular preferiblemente H, SH, SR^4 , OH, OR^5 o un grupo $-(Y^1)_n-P(=X^3)_tR^7R^8$.

X^1 y X^3 son en particular preferiblemente iguales o diferentes, son O o S.

Y^1 es en particular preferiblemente O o S.

R^4 , R^5 son en particular preferiblemente iguales o diferentes, son ciclohexilo, fenilo o bencilo.

20 R^7 , R^8 son en particular preferiblemente iguales o diferentes, son fenilo, fenoxi.

n es en particular preferiblemente 1 en caso de que Y^1 sea O, y 1 o 2 en caso de que Y^1 sea S.

s y t son en particular preferiblemente 1.

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

25 Además se prefieren los siguientes grupos de compuestos de la fórmula (II):

$S=PR^1R^2-H$ (IIa)

$S=PR^1R^2-SH$ (IIb)

$S=PR^1R^2-OH$ (IIc)

$S=PR^1R^2-S$ -fenilo (IId)

30 $S=PR^1R^2-O$ -fenilo (IIe)

$S=PR^1R^2-S$ -bencilo (IIf)

$S=PR^1R^2-O$ -bencilo (IIg)

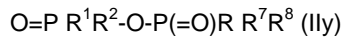
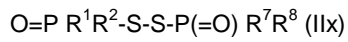
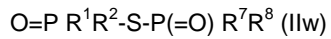
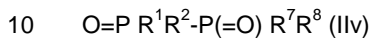
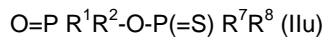
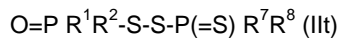
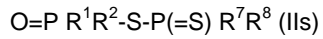
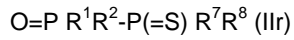
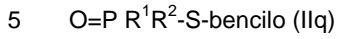
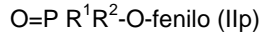
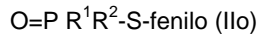
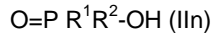
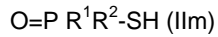
$S=PR^1R^2-P(=S)R^7R^8$ (IIh)

$S=PR^1R^2-S-P(=S)R^7R^8$ (IIi)

35 $S=PR^1R^2-S-S-P(=S)R^7R^8$ (IIj)

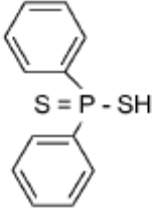
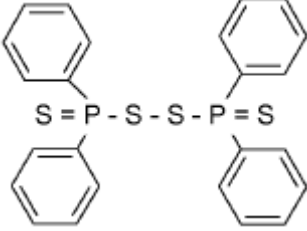

$S=P R^1R^2-O-P(=S)R^7R^8$ (IIk)

$O=P R^1R^2-H$ (III)

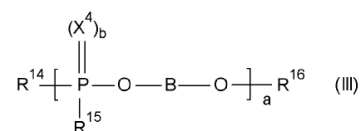


en las que los símbolos tienen los significados indicados en la fórmula (I).

15 En particular se prefieren los siguientes componentes b),

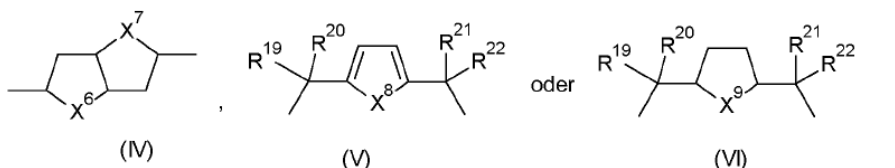
	Ácido difenilditiofosfínico
	Bis(difenilfosfintioil)disulfuro
	1,1,2,2-Tetrafenildifosfindisulfuro
$\text{O}=\text{P}(\text{O-Ph})_3$	Trifenilfosfato

Además, son compuestos preferidos de fósforo aquellos de la fórmula (III),



en la que los símbolos e índices en la fórmula (III) tienen los siguientes significados:

B es un grupo



5 R^{16} es $-P(=X^5)_cR^{17}R^{18}$, H, un grupo alquilo C_1-C_{12} de cadena recta o ramificada, cicloalquilo C_5-C_6 , arilo C_6-C_{12} , bencilo, en el que los cuatro últimos grupos mencionados son no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales del grupo alquilo C_1-C_4 y alquenilo C_2-C_4 ;

10 R^{14} , R^{15} , R^{17} y R^{18} son iguales o diferentes, son hidrógeno, OH, alquilo C_1-C_{16} , alquenilo 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^{23} , COR^{24} , $COOR^{25}$, $CONR^{26}R^{27}$ o dos radicales R^{14} , R^{15} , R^{17} , R^{18} junto con el átomo de fósforo, al cual están unidos, o un grupo P-O-B-O-P forman un sistema de anillo;

R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} son iguales o diferentes, son H, alquilo C_1-C_{16} , alquenilo C_2-C_{16} , alcoxi C_1-C_{16} , alquenoxi C_2-C_{16} ;

R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} son iguales o diferentes, son H, alquilo C_1-C_{16} , alquenilo 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^4 , X^5 son iguales o diferentes, son S u O;

15 b, c son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, son 0 o 1;

X^6 , X^7 , X^8 , X^9 son iguales o diferentes, son S o O y

a es un número natural de 1 a 50.

Preferiblemente los símbolos en la fórmula (III) tienen el siguiente significado:

B es preferiblemente un grupo de la fórmula (IV), (V) o (VI).

20 R^{16} es preferiblemente $(X^5)_rPR^{17}R^{18}$ o H.

R^{14} , R^{15} , R^{17} , R^{18} son preferiblemente iguales o diferentes arilo C_6-C_{10} , ariloxi C_6-C_{10} , arilo C_6-C_{10} -alquilo C_1-C_{16} o arilo C_6-C_{10} -alcoxi C_1-C_{16} .

R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} son preferiblemente H, alquilo C_1-C_{16} , alquenilo C_2-C_{16} , alcoxi C_1-C_{16} , alquenoxi C_2-C_{16} ,

X^4 , X^5 son preferiblemente iguales o diferentes S u O.

25 b, c son preferiblemente iguales a 0 o 1.

X^6 , X^7 , X^8 , X^9 son preferiblemente O.

a es preferiblemente un número natural de 1 a 30.

Se prefieren compuestos de la fórmula (III), en la que todos los símbolos tienen los significados preferidos.

De modo particularmente preferido los símbolos de la fórmula (III) el siguiente significado:

30 B es de modo particularmente preferido un grupo de la fórmula (IV), (V) o (VI).

R^{16} es de modo particularmente preferido $(X^5)_rPR^{17}R^{18}$.

R^{14} , R^{15} , R^{17} , R^{18} son de modo particularmente preferido iguales o diferentes, son fenilo, fenoxi, fenil-alquilo C_1-C_{16} , fenil- alcoxi C_1-C_{16} .

R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} son de modo particularmente preferido H.

35 X^4 , X^5 son de modo particularmente preferido iguales o diferentes, son S o O.

b, c son de modo particularmente preferido iguales a O o S.

X^6, X^7, X^8, X^9 son de modo particularmente preferido O.

a es de modo particularmente preferido 1.

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

5 Se prefieren compuestos de la fórmula (III), en los cuales R^{14} y R^{15} son iguales.

Además se prefieren compuestos de la fórmula (III), en los cuales R^{14} y R^{17} o R^{14} y R^{18} son iguales. Además se prefieren de modo particular compuestos de la fórmula (III), en los cuales R^{15} y R^{17} o R^{15} y R^{18} son iguales.

Además se prefieren compuestos, en los cuales R^{14}, R^{15}, R^{17} y R^{18} son iguales.

En particular preferiblemente los símbolos e índices de la fórmula (III) tienen el siguiente significado:

10 B es en particular preferiblemente un grupo de la fórmula (IV), (V) o (VI).

R^{16} es en particular preferiblemente $(X^5)_nPR^{17}R^{18}$.

$R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{18}$ son en particular preferiblemente iguales a fenilo o fenoxi.

$R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}$ son en particular preferiblemente H.

X^4, X^5 son en particular preferiblemente iguales, son S o O.

15 b, c son en particular preferiblemente iguales, son 0 o 1.

X^6, X^7, X^8, X^9 son en particular preferiblemente oxígeno.

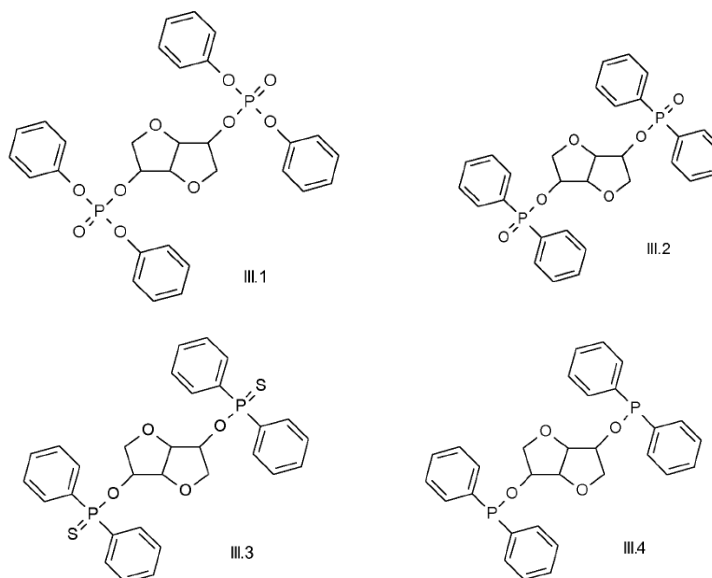
a es en particular preferiblemente 1.

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

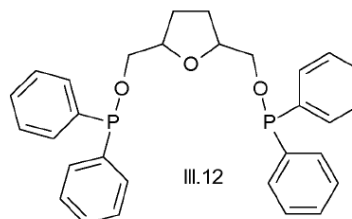
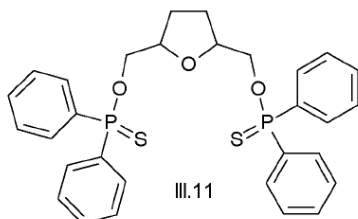
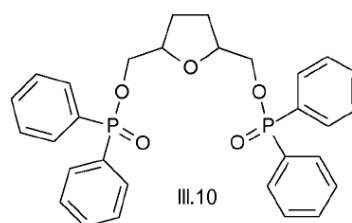
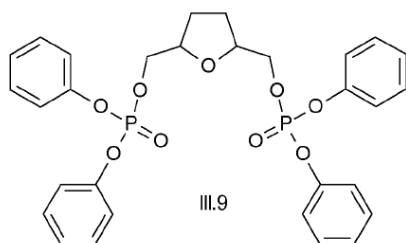
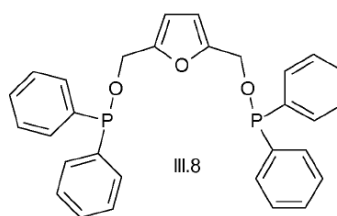
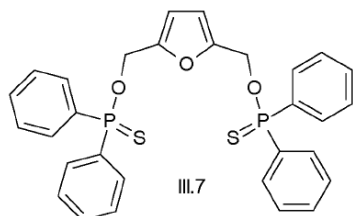
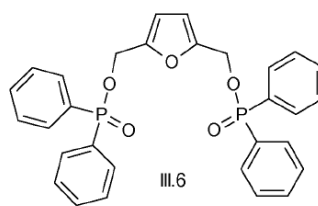
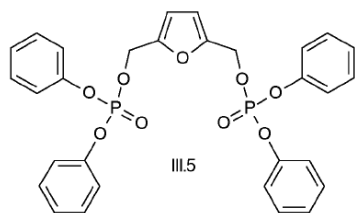
20 Se prefieren compuestos de la fórmula (III), en los cuales en cada caso los radicales $R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{18}$, junto con el átomo de fósforo al que están unidos, o el grupo P-O-B-O-P, forman un sistema de anillo de tres a doce miembros.

Se prefieren además compuestos de la fórmula (III), en los cuales dos radicales $R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{18}$ no forman juntos ningún sistema de anillo.

En particular se prefieren los siguientes compuestos:



25



Los compuestos de la fórmula (III) son parcialmente conocidos a partir de la literatura. Se alcanza la síntesis por ejemplo mediante reacción de los correspondientes cuerpos básicos de diol a base de furano o tiofeno con compuestos de cloro y fósforo, en presencia de una base. El tipo de reacción subyacente aquí de la transformación de compuestos de cloro y fósforo con alcoholes es ampliamente conocido en la literatura [véase por ejemplo WO-A 2003/062251; Dhawan, Bairam; 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; Van Meervelt, Luc; Buffeteau, Thierry; Marchand-Geneste, Nathalie; Bibal, Brigitte. *J. Org. Chem.* (2009), 74(2), 652-659.]

Los cuerpos básicos de diol a base de furano o tiofeno son obtenibles principalmente en el mercado o pueden prepararse fácilmente según métodos conocidos en la literatura, partiendo de azúcares [véase por ejemplo: WO 2006/063287 (preparación de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahidrofurano); Cottier, Louis; Descotes, Gerard; Soro, Yaya. *Synth. Comm.* (2003), 33(24), 4285 - 4295), (preparación de 2,5-bis(hidroximetil)furano); CA 2196632, Katritzky, Alan 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 las posiciones en 2,5 (R^5 - R^8 total o parcialmente iguales o diferentes, diferentes a H):

- por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)furano con arilo en α, α' : 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, Fil-Ho; Lee, Chang-Hee. *Tetrahedron Lett.* (2000), 41(16), 2919-2923, o

- por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)furano con alquilo en α, α' : Krauss, Juergen; Unterreitmeier, Doris; Antlsperger, Dorothee, *Archiv der Pharmazie*, (2003), 336(8), 381-384.

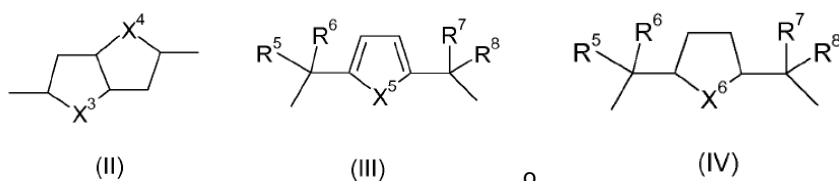
- por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahidrofurano con alquilo en α, α' : Walba, D. M.; Wand, M. D.; Wilkes, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), 101(15), 4396-4397.

por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofurano con alqueno en $\alpha 2, \alpha 5$: Morimoto, Yoshiki; Kinoshita, Takamasa; Iwai, Toshiyuki, *Chirality* (2002), 14(7), 578-586.

También es conocida en la literatura la síntesis de dioles de este tipo a base de furano sustituido de manera asimétrica en posiciones en 2,5, por ejemplo la preparación de 2,5-bis(hidroxi-metil)tetrahydrofurano con alquilo en $\alpha 2$: Donohoe, Timothy J.; Williams, Oliver; Churchill, Gwydian H, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), 47(15), 2869-2871; o la síntesis de 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofurano con alquilo en $\alpha 2$, con alquino en $\alpha 5$: 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)furano con alcoxilo en $\alpha 2$: Lu, Dan; Li, Pingya; Liu, Jinping; Li, Haijun, CN 101544624 A.

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



Así mismo es conocida la síntesis de los tioanálogos ($X=S$) de (III) [véase Garrigues, Bernard, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (1990), 53(1-4), 75-9] o bien tioanálogos de III sustituidos, por ejemplo 2,5-bis(hidroximetil)tiofeno con arilo en $\alpha 2, \alpha 5$ [véase Kumaresan, D.; Agarwal, Neeraj; Gupta, I; Ravikanth, M. *Tetrahedron* (2002), 58(26), 5347-5356.]

Además, se conoce la síntesis de los tioanálogos ($X=S$) descrita de (IV) [véase Luttringhaus, A.; Merz, H. *Archiv der Pharmazie y Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft* (1960), 293 881-890.] o bien tioanálogos de IV sustituidos, por ejemplo 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrotiofeno con alquilo en $\alpha 2, \alpha 5$ [véase Block, Eric; Ahmad, Saleem. *Ph UU osph. Sulfur and the Related Elements* (1985), 25(2), 139-145.]

Los dioles a base de furano o tiofeno están presentes parcialmente en forma de enantiómero puro o de diastereoisómero puro. Los dioles a base de furano o tiofeno pueden ser usados en forma de su enantiómero o diastereoisómero puro. Sin embargo, se prefieren mezclas de las respectivas configuraciones de isómero.

Los derivados de cloro y fósforo necesarios para la síntesis de agonistas protectores contra la llama son obtenibles comúnmente comercialmente o se preparan mediante rutas de síntesis bien conocidas en la literatura [véase *Science of Synthesis* (anteriormente Houben Weyl) 42 (2008); Houben Weyl E1-2 (1982); Houben Weyl 12 (1963-1964)].

El agente ignífugo de acuerdo con la invención es usado por regla general en una cantidad en el intervalo de 0,2 a 10 partes en peso, referida al polímero. Cantidades de 2 - 15 partes en peso, referidas al polímero, preferiblemente 2,5 - 10 partes en peso, referidas al polímero, garantizan en particular una suficiente protección contra la llama en espumas de polímeros de estireno que pueden expandirse.

En el marco de este documento, los datos de partes en peso, se refieren -en tanto no se indique de otro modo - siempre a 100 partes en peso del compuesto, en particular del polímero, que es dotado con inhibición de la llama, independientemente de otros aditivos.

La eficacia del agente ignífugo de acuerdo con la invención puede ser mejorada aún mediante la adición de otros agentes sinérgicos de protección contra la llama adecuados, como los formadores térmicos de radicales dicumilperóxido, di-tert-butilperóxido o dicumilo. En este caso se usan comúnmente 0,05 a 5 partes en peso del agente sinérgico de protección contra la llama, referidas al polímero.

Pueden usarse también adicionalmente otros agentes ignífugos, como melamina, melamincianuratos, óxidos metálicos, y óxidos metálicos, fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, grafito expandido o agentes sinérgicos, como Sb_2O_3 , compuestos de Sn o compuestos que contienen o liberan radicales nitroxilo. Por ejemplo, son obtenibles en el mercado agentes ignífugos adicionales libres de halógeno adecuados, bajo la denominación Exolit OP 930, Exolit OP 1312, HCA-HQ, Cyagard RF-1243, Fyrol PMP, Foslite IP-A, Melapur 200, Melapur MC y Budit 833.

En caso de que no pueda renunciarse por completo a la ausencia de halógenos, pueden producirse materiales con disminución de halógenos, mediante el uso del agente ignífugo de acuerdo con la invención y la adición de

pequeñas cantidades de agentes ignífugos que tienen halógenos, en particular bromo, como hexabromociclododecano (HBCD) u homopolímeros de estireno o bien copolímero/oligómeros de estireno con bromo (por ejemplo copolímeros de estireno-butadieno, como se describe en WO-A 2007/058736), preferiblemente en cantidades en el intervalo de 0,05 a 1, en particular 0,1 a 0,5 partes en peso (referidas al polímero).

- 5 En una forma preferida de realización, el agente ignífero de acuerdo con la invención es libre de halógeno.

De modo particularmente preferido, la composición de polímero, agentes ignífugos y otros aditivos, es libre de halógeno.

- 10 El agente ignífero de acuerdo con la invención, es decir la combinación de los componentes a y b solos y/o en mezcla con agentes sinérgicos y/o en mezcla con otras sustancias inhibidoras de la llama, es usado de acuerdo con la invención para la producción de materiales dotados con capacidad para inhibir la llama, preferiblemente polímeros en forma de espuma y/o no en forma de espuma, en particular polímeros termoplásticos. Para ello se mezcla en el fundido el agente ignífero preferiblemente de modo físico con el polímero correspondiente y entonces se alista primero como mezcla de polímero con contenido de fósforo entre 0,05 partes en peso y 5 partes en peso (referidas al polímero) y luego se procesa en una segunda etapa del método junto consigo mismo o con otro
15 polímero.

Es objetivo de la invención también una composición de polímero, preferiblemente termoplástico, que contiene un agente ignífero de acuerdo con la invención, (A) y un componente de polímero (B).

- 20 Como polímeros termoplásticos pueden usarse por ejemplo polímeros de estireno en forma de espuma o no en forma de espuma, incluyendo ABS, ASA, SAN, AMSAN, poliésteres, poliimidas, polisulfonas, poliolefinas como polietileno y polipropileno, poliacrilatos, polieteretercetonas, poliuretanos, policarbonatos, polifenilenoóxidos, resinas insaturadas de poliéster, resinas de fenol, poliamidas, polietersulfonas, polietercetonas y polietersulfuros, en cada caso individualmente o en mezcla como mezclas de polímero.

Se prefieren homopolímeros y copolímeros de estireno en forma de espuma o no en forma de espuma, en cada caso individualmente o en mezcla como mezclas de polímero.

- 25 Se prefieren espumas de polímero protegidas contra la llama, en particular a base de polímeros de estireno, preferiblemente EPS y XPS.

Las espumas de polímero protegidas contra la llama exhiben preferiblemente una densidad en el intervalo de 5 a 150 kg/m³, de modo particularmente preferido en el intervalo de 10 a 50 kg/m³. Ellas son preferiblemente de celda cerrada en más de 80 %, de modo particularmente preferido hasta 90 a 100 %.

- 30 Los polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS), protegidos contra la llama de acuerdo con la invención y espumas por extrusión de polímeros de estireno (XPS) pueden ser procesados mediante mezcla de un propelente y el agente ignífero 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 mediante extrusión y reducción de la presión, usando las correspondientes toberas moldeadas, hasta dar placas de espuma (XPS) o cuerdas de
35 espuma.

De acuerdo con la invención, el concepto de polímero de estireno comprende polímeros a base de estireno, alfa-metilestireno o mezclas de estireno y alfa-metilestireno; de modo análogo, esto es válido para la fracción de estireno en SAN, AMSAN, ABS, ASA, MBS y MABS (véase posteriormente).

En una forma preferida de realización, la espuma es un poliestireno que puede expandirse (EPS).

- 40 En otra forma preferida de realización, la espuma es una espuma por extrusión de polímero de estireno (XPS),

Preferiblemente, los polímeros de estireno que pueden expandirse exhiben un peso molecular M_w en el intervalo de 120.000 a 400.000 g/mol, de modo particularmente preferido en el intervalo de 180.000 a 300.000 g/mol, medido por medio de cromatografía de permeación en gel con detección refractométrica (RI), frente a estándares de poliestireno. Debido a la disminución del peso molecular por corte y/o efecto de la temperatura, el peso molecular del poliestireno que puede expandirse está por regla general en aproximadamente 10.000 g/mol por debajo del
45 peso molecular del poliestireno usado.

- Preferiblemente, como polímeros de estireno se usan poliestireno transparente (GPPS), poliestireno resistente al impacto (HIPS), poliestireno de polimerización aniónica o poliestireno resistente de impacto (A-IPS), copolímero de estireno-a-metilestireno, polimerizado de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero de acrilonitrilo-alfa-metilestireno (AMSAN), acrilonitrilo-estireno-acriléster (ASA), metiacrilato-butadieno-estireno (MBS), polimerizado de metilmetacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o mezclas de
50

ellos o con polifenilenoéter (PPE).

5 Para el mejoramiento de las propiedades mecánicas o de la estabilidad a la temperatura, pueden usarse los mencionados polímeros de estireno, dado el caso usando 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 polibutylentereftalato (PBT), polietersulfonas (PES), polietercetonas o polietersulfuros (PES) o mezclas de ellos, por regla general en cantidades de aproximadamente hasta máximo 30 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 % en peso, referidas al fundido de polímero. Además, son posibles mezclas en los intervalos mencionados de cantidades también con por ejemplo polímeros u oligómeros modificados o con adición de grupo funcional 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 degradarse biológicamente.

10 Como promotores de compatibilidad son adecuados por ejemplo copolímeros de estireno modificados con anhídrido maleico, polímeros que tienen grupo epóxido u organosilanos.

15 Los fundidos de polímero de estireno pueden mezclarse también con reciclados de polímero de los polímeros termoplásticos mencionados, en particular polímeros de estireno y polímeros de estireno que puede expandirse (EPS), en cantidades que no deterioren esencialmente sus propiedades, por regla general en cantidades máximas de 50 % en peso, en particular en cantidades de 1 a 20 % en peso.

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

25 Para el mejoramiento de la capacidad para formar espuma, pueden incorporarse a la matriz de polímero de estireno gotas interna de agua finamente distribuidas. Esto puede ocurrir por ejemplo mediante la adición de agua a la matriz de polímero fundido de estireno. La adición de agua puede ocurrir localmente antes, con o después de la dosificación del agente propelente. Puede alcanzarse una distribución homogénea del agua, por medio de mezcladores estáticos o dinámicos. Por regla general es suficiente 0 a 2, preferiblemente 0,05 a 1,5 % en peso de agua, referido al polímero de estireno.

30 Los polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS) con por lo menos 90% del agua interna en forma de gotas de agua interna con un diámetro en el intervalo de 0,5 a 15 µm, forman en la producción de espuma, espumas con suficiente número de celdas y estructura homogénea de la espuma.

35 Las cantidades de agua y agente propelente añadidas se eligen de modo que los polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS) exhiben un poder de expansión a, 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 (EPS) de acuerdo con la invención exhiben por regla general una densidad aparente de máximo 700 g/l, preferiblemente en el intervalo de 590 a 660 g/l. Por uso de materiales de relleno pueden ocurrir, dependiendo del tipo y cantidad de material de relleno, densidades aparentes en el intervalo de 590 a 1200 g/l.

45 Además, pueden añadirse al fundido de polímero de estireno, aditivos, formadores de semilla, materiales de relleno, plastificantes, colorantes y pigmentos orgánicos y/o inorgánicos solubles e insolubles, por ejemplo sustancias atérmicas, es decir sustancias que absorben IR, como hollín, grafito o aluminio en polvo, juntos o espacialmente separados, por ejemplo mediante mezclador o extrusor lateral. Por regla general, se añaden los colorantes y pigmentos en cantidades en el intervalo de 0,01 a 30, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 partes en peso. Para la distribución homogénea y microdispersa de los pigmentos en el polímero de estireno, puede ser conveniente en particular para pigmentos polares usar un agente auxiliar de dispersión, por ejemplo organosilanos, polímeros que tienen grupo epóxido o polímeros de estireno injertos con anhídrido maleico. Son plastificantes preferidos los aceites minerales, ftalatos, que pueden ser usados en cantidades de 0,05 a 10 partes en peso, referidas al polimerizado de estireno.

50 Para la producción del polimerizado de estireno que puede expandirse de acuerdo con la invención, puede mezclarse el agente propelente en el fundido de polímero. Un método posible comprende las etapas de a) generación del fundido, b) mezcla c) enfriamiento d) activación y e) formación de gránulos. Cada una de estas etapas puede ser ejecutada mediante los aparatos o combinaciones de aparatos conocidos en el procesamiento de

los plásticos. Para la mezcla son adecuados mezcladores estáticos o dinámicos, por ejemplo extrusores. El fundido de polímero puede ser tomado directamente de un reactor de polimerización o ser generado directamente en el extrusor de mezcla o un extrusor separado de fundido, mediante fusión de los 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 bajo agua admitida por presión, formación de gránulos con cuchillos rotativos y enfriamiento mediante nebulización por atomización de líquidos con temperatura acondicionada o formación de gránulos por atomización. Para la ejecución del método son por ejemplo arreglos adecuados de equipos:

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

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

c) extrusor -mezclador estático -formador de gránulos

d) extrusor -formador de gránulos

Además, el arreglo puede exhibir extrusor lateral para la incorporación de aditivos, por ejemplo de sólidos o agentes auxiliares térmicamente sensibles.

15 El fundido de polímero de estireno que contiene agente propelente es impulsado por regla general con una temperatura en el intervalo de 140 a 300°C, preferiblemente en el intervalo de 160 a 240°C a través de la placa de toberas. No se requiere un enfriamiento hasta la región de temperatura de transición al vidrio.

La placa de toberas es calentada por lo menos a la temperatura del fundido de poliestireno que contiene agente propelente. Preferiblemente la temperatura de la placa de toberas está en el intervalo de 20 a 100°C por encima de la temperatura del fundido de poliestireno que tiene agente propelente. Mediante ello se impide la formación de depósitos de polímero en las toberas y se garantiza una formación de gránulos libre de fallas.

20 Para obtener tamaños de granulado que puedan ser comercializados, el diámetro (D) de los orificios de la tobera a la salida de la tobera debería estar en el intervalo de 0,2 a 1,5 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 1,2 mm, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,3 a 0,8 mm. Mediante ello se ajustan de manera focalizada también según la expansión de la cuerda, tamaños de granulado por debajo de 2 mm, en particular en el intervalo 0,4 a 1,4 mm.

Se prefiere en particular un método para la producción de polímeros de estireno que pueden expandirse (EPS) protegidos contra la llama, libres de halógeno, que comprende las etapas

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

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

35 d) formación de gránulos del fundido que contiene agente propelente, directamente detrás de la placa de toberas, bajo agua a una presión en el intervalo de 1 a 20 bar.

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

40 En la polimerización en suspensión se usa 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.

En la polimerización en suspensión pueden añadirse los agentes auxiliares comunes, como por ejemplo iniciadores de peróxido, estabilizantes de suspensión, agentes propelentes, agentes de transferencia de cadena, sustancias auxiliares de expansión, sustancias para la formación de núcleo y plastificantes. El agente ignífugo de acuerdo con la invención es añadido para 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 3 a 10 % en peso, referidas al monómero. Pueden añadirse antes, durante o después de la polimerización de la suspensión. Son agentes propelentes adecuados por ejemplo hidrocarburos aromáticos con 4 a 6 átomos de carbono. Es ventajoso usar como estabilizadores de suspensión, dispersantes inorgánicos de Pickering, por ejemplo pirofosfato de magnesio o

fosfato de calcio.

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

5 Para el mejoramiento de su capacidad para ser procesados, los granulados de polímero de estireno que pueden expandirse, listos para el uso, pueden ser recubiertos con ésteres de glicerina, antiestáticos o agentes contra la adherencia.

El granulado EPS puede ser revestido con glicerimonooestearato GMS (típicamente 0,25 %), glicerintriestearato (típicamente 0,25 %) Aerosil R972 finamente dividido (típicamente 0,12 %) y estearato de Zn (típicamente 0,15 %), así como antiestáticos.

10 Los granulados de polímero de estireno 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 dar partículas de espuma con una densidad en el intervalo de 5 a 150 kg/m³, en particular 10 a 50 kg/m³ y en una segunda etapa ser soldadas en una forma cerrada hasta componentes moldeados de partículas.

15 Las partículas de poliestireno que puede expandirse pueden ser procesadas hasta espumas de poliestireno con densidades de 8 a 150 kg/m³, preferiblemente de 10 a 50 kg/m³, (medidas según ISO 845). Para ello las partículas que pueden expandirse son transformadas previamente en espuma. Esto ocurre mayormente mediante calentamiento de la partícula con vapor de agua, en denominados formadores de espuma previa. Las partículas así transformadas previamente en espuma son entonces soldadas hasta dar cuerpos moldeados. Para ello, se llevan las partículas transformadas previamente en espuma a moldes con cierre no hermético al gas y se suministra vapor de agua. Después del enfriamiento pueden retirarse las partes moldeadas.

20 En otra forma preferida de realización, la espuma es un poliestireno extrudido (XPS), obtenible mediante:

(a) calentamiento de un componente P de polímero para la formación de un fundido de polímero,

(b) incorporación de un componente T propelente en el fundido de polímero, para la formación de un fundido que puede formar espuma,

25 (c) extrusión del fundido que puede formar espuma en un intervalo 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 otras sustancias auxiliares y aditivos en por lo menos una de las etapas a) y/o b).

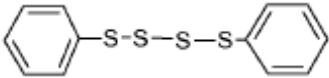
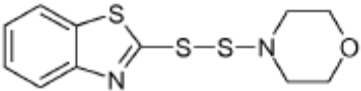
30 Las espumas de acuerdo con la invención a base de polímeros de estireno, en particular EPS y XPS, son adecuadas por ejemplo para el uso como materiales de atenuación y/o aislamiento, en particular en la industria de la construcción. Se prefiere un uso como material libre de halógenos, de atenuación y/o de aislamiento, en particular en la industria de la construcción.

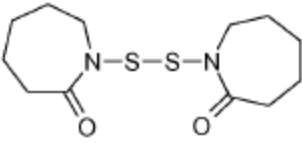
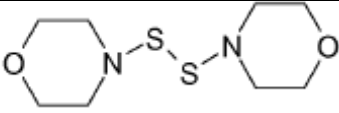
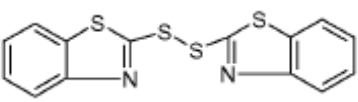
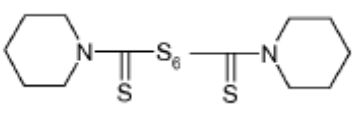
35 Las espumas de acuerdo con la invención, en particular a base de polímeros de estireno, como EPS y XPS, muestran preferiblemente un tiempo de extinción (prueba de fuego B2 según DIN 4102 para una densidad de espuma de 15 g/l y un tiempo de deposición de 72 h) de ≤ 15 segundos, de modo particularmente preferido ≤ 10 segundos, y satisfacen con ello las condiciones de la mencionada prueba de fuego, en tanto la altura de la llama no exceda la marca de referencia indicada en la norma.

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra en más detalle la invención, sin limitarla por ello.

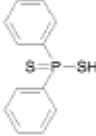
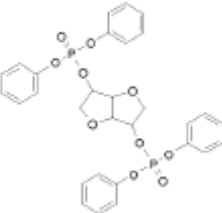
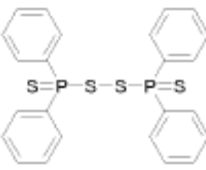
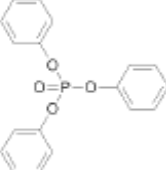

Ejemplos

40 Componente a) Di- y polisulfuros

	Difeniltetrasulfuro	SV1
	4-(2-Benzotiazolditio)morfolina	SV2

	Dicaprolactamadisulfuro	SV3
	Morfolindisulfuro	SV4
	2,2-Ditio-bis-(benzotiazol)	SV5
	Dipentametilentiuramhexasulfuro	SV6

Componente b) compuestos de fósforo

	Ácido difenilditiofosfínico	PV1
	Ácido fosfórico-6-(difenoxi-fosforiloxi)-hexahidro-furo[3,2-b]-furan-3-iléster difeniléster	PV2
	Bis(difenilfosfinotioil)disulfuro	PV3
	Trifenilfosfato	PV4
	1,1,2,2-Tetrafenildifosfindisulfuro	PV5

	2,3,4,5-Tetrahydrofuran-2,5-bis(dimetil-2,5-bis(éster de ácido difeniltiofosfínico))	PV6
	Furan-2,5-bis(dimetil-2,5-bis(éster de ácido difeniltiofosfínico))	PV7

Los compuestos orgánicos de fósforo PV 1- 7 usados en los ensayos fueron sintetizados según procedimientos conocidos o adquiridos comercialmente:

PV1: comercial por ABCR

5 PV2:

Síntesis de isosorbitol-bis-difenilfosfato:

Equipo:

Aparato de agitación de 4000 ml, condiciones inertes con argón

Carga:

10 298,2 g (2,0 mol) Isosorbitol 98 %

506 g (5,0 mol) Trietilamina

2000 mL Tolueno

1120 g (4,0 mol) Clorodifenilfosfato 96 %

15 En un aparato estándar de agitación de 4 L se introduce isosorbitol fundido (298,2 g, 2 mol) en tolueno (2000 mL) a temperatura ambiente. Con ello precipita una cantidad mayoritaria de isosorbitol. Se calienta la carga a 80°C (se disuelve el 90% del isosorbitol). A continuación se deja que la solución llegue de nuevo a temperatura ambiente. Se añade gota a gota a 22 a 42°C clorodifenilfosfato (1120 g, 4,0 mol) en un periodo de 5 horas. Se deja en reposo durante la noche a temperatura ambiente la carga amarilla turbia. Los controles de reacción a través de ³¹P-RMN indican reacción cuantitativa.

20 Se succiona el cloruro de trietilamonio precipitado mediante una frita de Schlenck (transformada en inerte con nitrógeno) y se enjuaga adicionalmente con tolueno (1x 300 mL). Se agita el filtrado con solución acuosa saturada de Na₂CO₃ (2 x 500 mL), a continuación se lava con agua (2 x 500 mL) y se seca durante la noche sobre Na₂SO₄. Se succiona el Na₂SO₄ 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 por 4 horas a 80°C en la bomba de vacío de aceite.

25 Se obtiene el producto como aceite marrón rojo (1046g, 86 % sobre la teoría), pureza > 96 % (con base en ³¹P-RMN).

Una emulsión acuosa del producto exhibe un pH de 5,0.

Datos analíticos:

30 ³¹P-RMN (tolueno_{ds}), [ppm] : -11.2 (d, ³J_{P,H}=7 Hz), -11.9 (d, ³J_{P,H}=7 Hz) (2 Isómeros). ¹H-RMN (tolueno_{ds}), [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, CH_{isosorbitol}), 4.95-4.82 (m, 1 H, CH_{isosorbitol}), 4.62-4.52 (m, 1 H, CH_{isosorbitol}), 4.50-4.40 (m, 1 H, CH_{isosorbitol}), 4.08-3.96 (m, 1 H, CH_{isosorbitol}), 3.83-3.71 (m, 1 H, CH_{isosorbitol}), 3.69-3.59 (m, 1 H, CH_{isosorbitol}), 3.59-3.47 (m, 1 H, CH_{isosorbitol}).

PV3: M. G. Zimin; N. G. Zabiroy; V. Smirnov; Zhournal Obschei Khimii; 1980; 50; 1; 24-30.

PV4: Disflamoll TP que la compañía Lanxess

PV5: W. Kuchen, H. Buchwald, Chem. Ber., 1958, 91, 2871-2877.

PV6: HCA de la compañía Sanko

PV6:

Producción de 2,3,4,5-tetrahidrofuran-2,5-il-dimetil-2,5-bis(éster de ácido difenil-tiofosfínico)

5 Equipo:

Matraz redondo de cuatro cuellos de 1 L con agitador KPG, enfriador de reflujo con cuenta burbujas y conducción de Ar, termómetro y embudo de goteo.

Carga:

29.1 g (0.22 mol) 2,5-bis(hidroximetil)-2,3,4,5-tetrahidrofurano

10 116.0 g (0.45 mol, 2.08 eq.) cloruro de ácido difeniltiofosfínico

36.9 g (0.45 mol 2.08 eq.) N-metilimidazol

300 mL Tolueno

Ejecución:

15 Se disuelve 2,5-bis(hidroximetil)-2,3,4,5-tetrahidrofurano (29 g, 0.22 mol) en 300 mL de tolueno. A la solución se añade N-metilimidazol (36.9 g, 0.45 mol, 2.1 eq.) y se agrega gota a gota cloruro de ácido difeniltiofosfínico (116.0 g, 0.45 mol, 2.1 eq.) en un periodo de 45 minutos. Al respecto, la temperatura aumenta de 24 °C a 43 °C. Se calienta por 24 horas a 100 °C. A continuación se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente. Después de la separación por cristalización del clorhidrato de N-metilimidazol se decanta y se lava la fase orgánica primero con solución de HCl al 1,5 % (150 mL), después con agua (200 mL), finalmente con solución de NaHCO₃ al 7,5 % (2x150 mL). Se seca la fase orgánica sobre Na₂SO₄. Después de la filtración del agente de secado se elimina el solvente al vacío. Se purifica el producto crudo, un aceite sólido rojo marrón (129.6 g, 104 %), mediante una filtración en gel de sílice (eluyente: n-hexano/EE 1:0-1:1).

20

Se obtiene el producto como aceite marrón (88,1 g, 71 %), en una pureza de 97 % (basada ven ³¹P-RMN).

Datos analíticos:

25 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.

30 ¹³C-RMN (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ= 27.45 (s, CH_{2,THF}), 66.33 (d, CH_{2,metileno}, ²J_{C-P}= 6.0 Hz), 78.14 (d, CH_{THF}, ³J_{C-P}=8.6 Hz), 128.23 (d, CH_{m,Isómero1/2}, ³J_{C-P}=4.6 Hz), 128.34 (d, CH_{m,Isómero1/2}, ³J_{C-P}=4.0 Hz), 130.94 (d, CH_{o,Isómero1/2}, ²J_{C-P}=13.8 Hz), 131.03 (d, CH_{o,Isómero1/2}, ³J_{C-P}=13.8 Hz), 131.70 (d, CH_{p,Isómero1/2}, ⁴J_{C-P}=2.9 Hz), 131.74 (d, CH_{p,Isómero1/2}, ⁴J_{C-P}=2.9 Hz), 133.62 (d, CH_{i,Isómero1/2}, ¹J_{C-P}=27.0 Hz), 134.50 (d, CH_{i,Isómero1/2}, ¹J_{C-P}=27.0 Hz) ppm.

³¹P-RMN (145 MHz, CDCl₃, 300 K): δ= 83.225 (m) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 533.1647 [C₃₀H₃₁O₅P₂]⁺ gef.: 533.1629 [M+H]⁺.

PV7: producción de furano-2,5-il-dimetil-2,5-bis(éster de ácido difenilfosfínico)

Equipo:

35 Matraz redondo de cuatro cuellos de 1 L con agitador KPG, enfriador de reflujo con cuenta burbujas y conducción de N₂, termómetro y embudo de goteo.

Carga:

23.0 g (0.18 mol) 2,5-Bis(hidroximetil)furano

86.9 g (0.36 mol, 2.0 eq.) cloruro de ácido difenilfosfínico

40 40.6 g (0.40 mol, 2.2 eq.) trietilamina

300 mL Tolueno

Ejecución:

Se disuelve tanto como sea posible 2,5-bis(hidroximetil)furano (23 g, 0.18 mol) en 300 ml de tolueno (no se disuelve completamente). A la suspensión se agrega trietilamina (40.6 g, 0.4 mol, 2.2 eq.) y se añade gota a gota cloruro de ácido difenilfosfínico (87 g, 0.36 mol, 2.0 eq.). En un periodo de 25 min (se añade gota a gota aproximadamente 1/3) la temperatura sube de 23 °C a 33 °C. A continuación se enfría con agua fría hasta 27 °C y se ajusta la velocidad de adición gota a gota de modo que se mantiene 27 °C. Se agita en total tres días a temperatura ambiente.

Para el acondicionamiento se lava con solución de NaHCO₃ al 7,5 % (2x250 mL) y agua (250 mL), a continuación se seca sobre Na₂SO₄ y finalmente se elimina al vacío el solvente. Se incorpora el producto crudo una vez más en 300 ml de CH₂Cl₂ y se realiza extracción agitando con 500 ml de solución de NaHCO₃ al 7.5 %, por tres horas. Se separan las fases y se seca la fase orgánica sobre Na₂SO₄. Se elimina al vacío el solvente y se obtiene el producto como sólido marrón (79 g, 83 %) en una pureza >99 % (basada en ³¹P-RMN).

Datos analíticos:

¹H-RMN (500 MHz, tolueno-d₈, 300 K): = 4.789 (d, 4H, CH₂, 3JP-H=8.2 Hz), 5.892 (s, 2H, CHFurano), 7.01-7.07 (m, 12H, CHm, p), 7.82-7.87 (m, 8H, CHO) ppm.

¹³C-RMN (125 MHz, tolueno-d₈, 300 K): δ= 58.13 (d, CH₂, 2JC-P=5.2 Hz), 111.57 (s, CH), 128.58 (d, CHm, 3JC-P=13,2 Hz), 131.91 (d, CHp, 4JC-P=2.9 Hz), 132.05 (d, CHO, 2JC-P=9.7 Hz), 133.02 (d, CHi, 1JC-P=135.4 Hz) ppm.

³¹P-RMN (145 MHz, tolueno-d₈, 300 K): δ= 31,167 (m) ppm.

ESI(+)-HRMS (m/z): ber.: 529.1334 [C₃₀H₂₇O₅P₂]⁺ gef.: 529.1328 [M+H]⁺.

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

En los ejemplos se usaron compuestos de azufre SV1 a SV6. Los polisulfuros orgánicos usados en los ensayos fueron sintetizados según procedimientos conocidos o adquiridos comercialmente:

SV1:

Producción de difeniltetrasulfuro

Como se describió en: Zysman-Colman, Eli; Harpp, David N.; J. Org.Chem; 2003;68; 6; 2487 - 2489.

SV2: comercial de ABCR

SV3: comercial de Raschig

SV4: comercial de ABCR

SV5: comercial de ABCR

SV6: comercial de Pfaltz & Bauer

Descripción del ensayo:

La determinación del comportamiento al fuego de las placas de espuma ocurrió a una densidad de espuma de 15 kg/m³ según DIN 4102 (prueba al fuego B2).

Como ensayo de comparación se usó hexabromociclododecano (denominado a continuación como HBCD).

Polimerizado de estireno que puede expandirse

Se incorporaron mezclaron 7 partes en peso de n-pentano en un fundido de poliestireno de PS 148H (M_w = 240 000 g/mol, M_n = 87 000 g/mol por medio de GPC, detector de RI, PS como estándar) de la compañía BASF SE con un número de viscosidad VZ de 83 ml/g. Después de enfriar el fundido que tenía agente propelente de 260°C originales hasta una temperatura de 190°C, se incorporó en la corriente principal un fundido de poliestireno el cual tenía los agentes ignífugos indicados en la Tabla, mediante un extrusor de corriente lateral.

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

Se envió la mezcla de fundido de polímero como agente propelente y agente ignífugo con 60 kg/h a través de una placa de toberas con 32 orificios (diámetro de las toberas 0,75 mm). Con ayuda de una formación de gránulos bajo

agua impulsada presión se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño.

El peso molecular del granulado fue 220 000 g/mol (M_w) o bien 80 000 g/mol (M_n) (determinado por medio de GPC, detector de RI, PS como estándar). Mediante la acción de flujo de vapor de agua se transformaron los granulados en espuma previa y después de almacenamiento por 12 horas se soldaron mediante tratamiento adicional con vapor de agua en un molde cerrado, hasta dar 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 a una densidad espuma de 15 kg/m³ según DIN 4102.

En la tabla 1 se compilan los resultados:

Tabla 1: comportamiento al fuego de la composición de polímero de acuerdo con la invención (ejemplos) y de ejemplos de comparación

Ejemplo	Agentes ignífugos (partes en peso)	Prueba al fuego (B2 según DIN 4102) /Tiempo de extinción (s)
VB1	4 - HBCD (Comparación)	aprobada / 6,4 s
VB2	8 PV 1	aprobada / 5,3 s
1	3,5 - PV 1 + 4 - SV 4	aprobada / 7,7 s
2	3,5 - PV 1 + 4 - SV 6	aprobada / 6,9 s
VB3	15 - PV 2	no aprobada / calcinada
3	3 - PV 2 + 4 - SV 5	aprobada / 7,3 s
4	3 - PV 2 + 4 - SV 2	aprobada / 11,2 s
5	3- PV 2 + 4 - SV 3	aprobada / 8,9 s
VB4	8 - PV 3	aprobada / 5,0 s
6	2 - PV 3 + 5 - SV 5	aprobada / 8,9 s
VB5	20 - PV 4	no aprobada / calcinada
7	5 - PV 4 + 4 - SV 6	aprobada / 10,1 s
8	5 - PV 4 + 4 - SV 3	aprobada / 7,8 s
VB6	8 - PV5	aprobada / 5,1 s
9	2,5 - PV 5 + 3 - SV 1	aprobada / 5,8 s
10	2,5 - PV 5 + 5 - SV 4	aprobada / 11,1 s
VB7	15 - PV6	aprobada / 8,7 s
11	3 - PV 6 + 2 - SV 1	aprobada / 9,0 s
VB8	15 - PV 7	no aprobada / calcinada
12	4,5 - PV 7 + 3 - SV 1	aprobada / 8,9 s
VB9	-----	no aprobada / calcinada

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

Ej.	Agentes ignífugos (Partes en peso)	Densidad de la espuma [kg/m ³] (ISO 845)	Prueba al fuego (B2 según DIN 4102) / Tiempo de extinción (s)
3	3 PV 2 + 4 SV 5	15,2	aprobada / 7,3 s
13	3 PV 2 + 4 SV 5	62,4	aprobada / 11,9 s
14	3 PV 2 + 4 SV 5	110,8	aprobada /14,2 s

Tabla 3: Tensión de compresión de cuerpos moldeados de espuma de poliestireno producida a partir de EPS (a compresión de 10 %) para una densidad de la espuma de 15 kg/m³. Las partes descritas en los ejemplos son partes en peso.

Ej.	Agente ignífugo (Partes en peso)	Tensión de compresión (kPa) (ISO 844)	Prueba al fuego (B2 según DIN 4102) / Tiempo de extinción (s)
VB1	4 - HBCD	75,2	aprobada / 6,4 s
VB6	8 - PV 5	68,7	aprobada / 5,1 s
9	2,5 - PV 5 + 3 - SV	73,4	aprobada / 5,8 s
VB7	15 - PV 6	63,2	aprobada / 8,7 s
11	3 - PV 6 + 2 - SV 1	75,6	aprobada / 9,0 s

5 Tabla 4: comportamiento al fuego de cuerpos moldeados de espuma de poliestireno producida a partir de EPS para una densidad de la espuma de 15 kg/m³.

Ej.	Agente ignífugo (partes en peso)	Grafito (Partes en peso)	Tiza (Partes en peso)	Prueba al fuego (B2 según DIN 4102) / Tiempo de extinción (s)
VB1	4 - HBCD	0	0	aprobada 6,4 s
VB10	4 - HBCD	4	0	no aprobada / calcinada
15	4 - HBCD	0	4	no aprobada / calcinada
VB11	8 - HBCD	4	0	aprobada / 7,3 s
16	8 - HBCD	0	4	aprobada / 5,8 s
3	3 PV 2 + 4 SV 5	0	0	aprobada / 7,3 s
17	3 PV 2 + 4 SV 5	4	0	aprobada / 8,9 s
18	3 PV 2 + 4 SV 5	0	4	aprobada / 9,8 s
Grafito: UF2 98 de la compañía Kropfmühl				
Tiza: Hidrocarb OG de la compañía Omya				

Placas de espuma de poliestireno extrudido

10 Se suministraron continuamente 100 partes en peso de poliestireno 158K ($M_w = 261\ 000$ g/mol, $M_n = 77\ 000$ g/mol determinados por medio de GPC, detector 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 regular el tamaño de celda y las partes de agentes ignífugos indicadas en la tabla, así como dado el caso azufre, en un extrusor con un diámetro interno de huso de 120 mm. Mediante una abertura de ingreso aplicada en el extrusor, se comprimen de modo continuo simultáneamente un agente propelente de 3,25 partes en peso de etanol y 3,5 partes en peso de CO₂. El gel

15 amasado homogéneamente en el extrusor a 180 °C es conducido a través de una zona de reposo y después de un tiempo de residencia de 15 minutos con una temperatura de salida de 105 °C, es extrudido a la atmósfera a través de una tobera de 300 mm de profundidad y 1,5 mm de ancho. Se conduce la espuma a través de un canal de moldeamiento unido a un extrusor, en el que surge una pista en placa transformada en espuma con una sección 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

20 (M_w) o bien 70 000 g/mol (M_n) (determinado por medio de GPC, detector de RI, PS como estándar). El producto fue cortado en placas. Se evaluó el comportamiento al fuego de las muestras con espesores de 10 mm después de un tiempo de deposición de 30 días según DIN 4102.

Los resultados de los ejemplos se compilan en la Tabla 5.

ES 2 605 327 T3

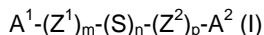
Tabla 5:

Ej.	Agentes ignífugos (% en peso)	Prueba al fuego (B2 según DIN 4102) /tiempo de extinción (s)
VB12	4 - HBCD (comparación)	aprobada / 9,4 s
VB13	8 - PV	aprobada / 6,4 s
19	2,5 - PV 1 + 5,0 - SV 4	aprobada / 8,9 s
VB14	15 - PV 2	no aprobada / calcinada
20	3,0 - PV 2 + 5,0 - SV 5	aprobada / 9,9 s
VB15	8 - PV 3	aprobada / 9,8 s
21	2,5 - PV 3 + 5,0 - SV 2	aprobada / 11,7 s
VB16	20 - PV 4	no aprobada / calcinada
22	5 - PV 4 + 5,0 - SV 3	aprobada / 11,3 s
VB17	----	no aprobada / calcinada

REIVINDICACIONES

1. Agente ignífugo que contiene

a) por lo menos un compuesto de azufre de la fórmula (I),



5 en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados

A^1 , A^2 son iguales o diferentes, son arilo C_6-C_{12} , ciclohexilo, $Si(OR^a)_3$, un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, mono- o bicíclico con 3 a 12 miembros de anillo, el cual contiene uno o varios heteroátomos del grupo de N, O y S, y el cual es no sustituido o está sustituido por uno o varios sustituyentes del grupo de O, OH, S, SH, $COOR^b$, $CONR^cR^d$, alquilo C_1-C_{18} , alcoxi C_1-C_{18} , tioalquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{12} , ariloxi C_6-C_{12} , alquenilo C_2-C_{18} , alquenoxi C_2-C_{18} , alquinilo C_2-C_{18} y alquinoxi C_2-C_{18} ;

Z^1 , Z^2 son iguales o diferentes, son -CO- o -CS-;

R^a es alquilo C_1-C_{18} ;

R^b , R^c , R^d son iguales o diferentes, son H, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{12} o un anillo aromático, mono- o bicíclico con 3 a 12 miembros de anillo, el cual contiene uno o varios heteroátomos del grupo de N, O y S;

15 m, p son iguales o diferentes, son 0 o 1

n es un número natural de 2 a 10 y

b) por lo menos un compuesto orgánico que tiene fósforo, libre de halógeno, con un contenido de fósforo en el intervalo de 5 a 80 % en peso, referido al compuesto de fósforo, en una relación en peso a : b de 1 : 10 a 10 : 1.

2. Agente ignífugo según la reivindicación 1, en la que

20 los símbolos e índices en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

A^1 , A^2 son iguales o diferentes, son fenilo, bifenilo, naftilo, un anillo saturado con 5 a 8 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo N, S y O, o un anillo aromático mono- o bicíclico con 5 a 10 miembros, con 1 a 4 heteroátomos del grupo de N, S y O, en el que los cinco sistemas de anillo mencionados son iguales o diferentes, no sustituidos o sustituidos por uno o varios sustituyentes del grupo de O, OH, alcoxi C_1-C_{12} , alqueniloxi C_2-C_{12} y $COOR^b$.

Z^1 , Z^2 son iguales o diferentes, son -CO- o -CS-.

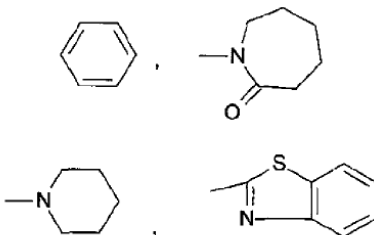
R^b es preferiblemente H, alquilo C_1-C_{12} , arilo C_6-C_{10} o un anillo aromático con 5 o 6 miembros, el cual contiene uno o varios heteroátomos del grupo N, O y S.

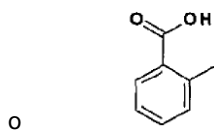
m, p son iguales a 0 o 1.

30 n es un número natural de 2 a 10.

3. Agentes ignífugo según las reivindicaciones 1 o 2, en las que los símbolos de la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

A^1 , A^2 son iguales o diferentes, son



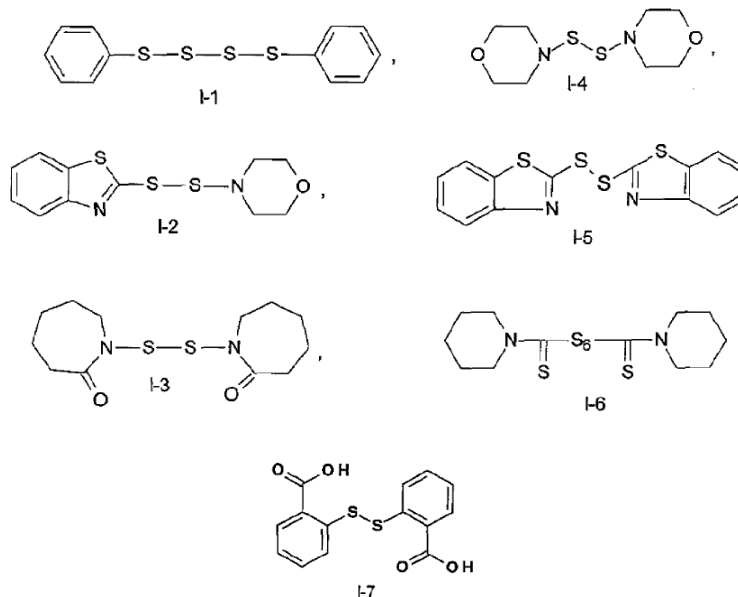


Z¹, Z² son -CS-;

m, p son iguales, son 0 o 1 y

5 n es 2, 4 o 6.

4. Agente ignífugo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el(los) compuesto(s) de la fórmula (I) es(son) elegidos de entre



10 5. Agente ignífugo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el(los) compuesto(s) de fósforo es(son) elegidos de entre compuesto(s) de fósforo de la fórmula (II),



en la que los símbolos e índices en la fórmula (II) tienen los siguientes significados:

15 R¹ es alquilo C₁-C₁₆, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alquenoilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, ariloxi C₈-C₁₀, arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆, SR⁹, COR¹⁰, COOR¹¹, CONR¹²R¹³;

R² es alquilo C₁-C₁₆, hidroxialquilo C₁-C₁₀, alquenoilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₂-C₁₆, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆, SR⁹, COR¹⁰, COOR¹¹, CONR¹²R¹³;

20 R³ es H, SH, SR⁴, OH, OR⁵ o un grupo -(Y¹)_n-[P(=X²)_uR⁶-(Y²)_n]_m-P(=X³)_tR⁷R⁸;

o dos grupos R¹, R², R³ forman junto con el átomo de fósforo, al cual están unidos, un sistema de anillo;

X¹, X², X³ son iguales o diferentes, independientemente uno de otro son O o S;

Y¹, Y² son iguales o diferentes, son O o S;

25 R⁴, R⁵, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ son iguales o diferentes, son alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₈, el cual es no sustituido o sustituido por uno o varios grupos alquilo C₁-C₄, alquenoilo C₂-C₁₂, alquinilo C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄;

R⁶, R⁷, R^a son iguales o diferentes, independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₁₆, 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, COOR¹¹, CONR¹²R¹³;

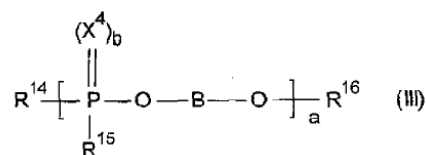
n es 0 o 1 en caso de que Y¹ o Y² sean O, y 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, en caso de que Y¹ o Y² sean S,

m es un número entero de 0 a 100;

5 s, t, u son independientemente uno de otro 0 o 1.

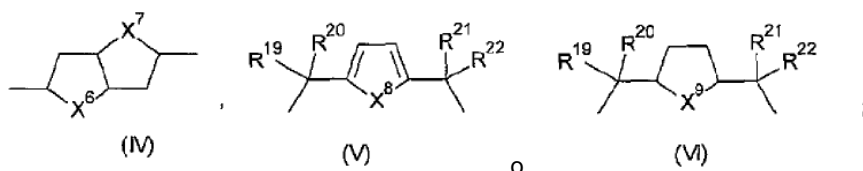
y

compuestos de fósforo de la fórmula (III),



en la que los símbolos de la fórmula (III) tienen los siguientes significados:

10 B es un grupo



R¹⁶ es -P(=X⁵)_cR¹⁷R¹⁸, H, un grupo alquilo C₁-C₁₂ de cadena recta o ramificada, cicloalquilo C₅-C₆, arilo C₆-C₁₂, bencilo, en el que los cuatro últimos grupos mencionados son no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales del grupo alquilo C₁-C₄ y alquenilo C₂-C₄;

15 R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷ y R¹⁸ son iguales o diferentes, son hidrógeno, OH, alquilo C₁-C₁₆, alquenilo 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, SR²³, COR²⁴, COOR²⁵, CONR²⁶R²⁷ o dos radicales R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸ junto con el átomo de fósforo, al cual están unidos, o un grupo P-O-B-O-P forman un sistema de anillo;

R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² son iguales o diferentes, son H, alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₁-C₁₆, alcoxi C₁-C₁₆, alquenoxi C₁-C₁₆;

20 R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ son iguales o diferentes, son H, alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₆;

X⁴, X⁵ son iguales o diferentes, son S u O;

b, c son iguales o diferentes, son 0 o 1;

X⁶, X⁷, X⁸, X⁹ son iguales o diferentes, son S u O y

25 a es un número natural de 1 a 50.

6. Empleo de una mezcla de los componentes a) y b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 como agente ignífugo.

7. Método para impartir inhibición a la llama a polímeros en forma de espuma o no en forma de espuma, en el que se genera un fundido de polímero y se mezcla con el agente ignífugo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Composición de polímeros, que contiene uno o varios polímeros y un agente ignífugo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Composición de polímeros de acuerdo con la reivindicación 8, que contiene 0,2 a 10 partes en peso (referidas a 100 partes en peso de polímero) del agente ignífugo.

35 10. Composición de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque es libre de

halógenos.

11. Composición de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, que contiene un polímero de estireno.
- 5 12. Composición de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el polímero es una espuma.
13. Composición de polímeros de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque la espuma de polímero exhibe una densidad de 5 a 150 g/l.
14. Composición de polímeros de acuerdo con la reivindicación 11, en forma de un polímero de estireno que puede expandirse (EPS).
- 10 15. Composición de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, en forma de una espuma por extrusión de polímero de estireno (XPS).
16. Uso de una composición de polímeros de acuerdo con la reivindicación 15 y/o una composición de polímeros de acuerdo con la reivindicación 14 en forma expandida como material de atenuación y/o aislamiento.