

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 724**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6571 (2006.01)

C07F 9/40 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/5317 (2006.01)

C08K 5/5357 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2013 PCT/US2013/063768**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO2014062411**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2013 E 13783144 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2909220**

54 Título: **Retardantes de llama de sal de carboxilato de aluminio que contienen fósforo**

30 Prioridad:

18.10.2012 US 201261715333 P

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

25.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHANKAR, RAVI B.;
YONKEY, MATTHEW M.;
BUNKER, SHANA P. y
MORGAN, TED A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 724 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

Retardantes de llama de sal de carboxilato de aluminio que contienen fósforo

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un retardante de llama sal carboxilato de aluminio que contiene fósforo y a artículos de fabricación de polímero que comprenden tales retardantes de llama compuestos con un polímero.

Introducción

10 Los retardantes de llama halogenados son bien conocidos y están bien establecidos en la industria para impartir propiedades de retardo de la llama a materiales polímeros. Sin embargo hay deseo de separarse de los materiales halogenados e identificar retardantes de llama no halogenados que sean adecuados para componerlos con resinas polímeras. Son retardantes de llama no halogenados populares para uso al componerlos con resinas polímeras, retardantes de llama que contienen fósforo.

15 Algunas aplicaciones para artículos de polímeros requieren el uso de un retardante de llama que no sólo está exento de halógeno, sino que es insoluble en el polímero. Componentes de fósforo tales como fosfato de trifenilo tienden ser solubles en resinas de polímero. Cuando el retardante de llama que contiene el fósforo es soluble en la resina de polímero con la que se compone, el retardante de llama rebaja la temperatura de ablandamiento de la resina de polímero, esto es, plastifica la resina de polímero. Un polímero compuesto con un plastificante generalmente tiene una estabilidad térmica dimensional más baja, lo que significa que está limitado para uso en aplicaciones a temperaturas más bajas que un polímero no plastificado similar. Por tanto, es deseable no
20 identificar un retardante de llama no halogenado adecuado para uso sólo al componer con un polímero en el que no es soluble.

Hay varias opciones para retardantes de llama no halogenados que contienen fósforo que son insolubles en resinas de polímero.

25 JOANNA DZIEMIDOWICZ ET AL.: "Potassium Trimehylsilanolate-Mediated Conversión of Dialkyl Phosphonates to Their Anhydrous Potassium Monoalkyl Phosphonates Under Mild, Non-aqueous Conditions", SYNTHESIS, vol. 2005, nº.04, 9 febrero 2005 (2005-02-09), págs. 569,574, da a conocer la preparación de la sal de potasio del ácido dietilfosfónico.

WO2011/163207 A2, presenta un método para preparar fosfonato de metilmetil aluminio (AMMP) en forma de partículas para uso como aditivo retardante de llama.

30 US2007/01496559 A1 presenta una sal de un ácido fosfínico que tiene tamaños de partícula de 0,5-10 micrómetros para uso como retardante de llama en composiciones metacrílicas.

35 Sería un avance de la técnica identificar una alternativa de retardante de llama no alternativo insoluble que fuera adecuado para uso en el aumento de las propiedades retardantes de la llama de resina de polímero. Sería un avance particularmente deseable si el retardante de llama alternativo no halogenado fuera más eficaz que el AMMP y/o sales de ácido fosfínico.

Breve sumario de la invención

40 La presente invención proporciona un nuevo agente retardante de llama no halogenado que es insoluble en resinas de polímero y a pesar de ello imparte propiedades retardantes de la llama a las resinas de polímero. La presente invención es resultado del sorprendente descubrimiento de una nueva sal carboxilato de aluminio que contiene fósforo que imparte eficientemente propiedades retardantes de la llama a resinas de polímero sin disolverse en la resina de polímero y plastificar por ello la resina de polímero. Además, la sal carboxilato de aluminio que contiene fósforo es un retardante de llama más eficaz que el metilmetilfosfonato de aluminio (AMPP) /o sales de ácido fosfínico.

45 En un primer aspecto, la presente invención es una sal carboxilato de aluminio que tiene la fórmula siguiente: $Al[OCO(CH_2)_nP(O)(OR_1)(OR_2)]_3$, en la que R_1 y R_2 son grupos hidrocarbilo que opcionalmente se pueden unir y n es independientemente un número entero entre uno y cuatro.

En un segundo aspecto, la presente invención es un artículo de fabricación que comprende un polímero compuesto junto con la sal de carboxilato de aluminio del primer aspecto. Deseablemente, el artículo de fabricación ("artículo de polímero") está en forma de espuma polímera.

La presente invención es útil como retardante de llama para polímeros.

Descripción detallada de la invención

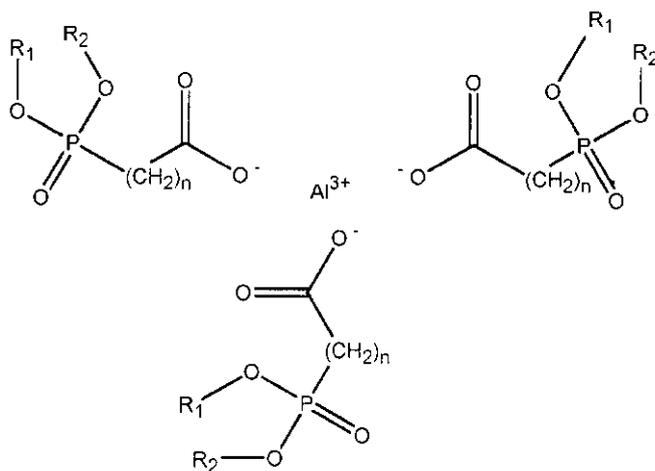
5 Los métodos de ensayo se refieren al método de ensayo más reciente como el de la fecha de prioridad de este documento cuando no se indica una fecha con el número del método de ensayo. Las referencias a los métodos de ensayo contienen una referencia a la sociedad de ensayo y el número del método de ensayo. Aquí se aplican las abreviaturas siguientes del método de ensayo y las identificaciones aplicadas aquí: ASTM se refiere a International ASTM (anteriormente American Society for Testing and Materials); EN se refiere a European Norm; DIN se refiere a Deutsches Institut für Normung; e ISO se refiere a International Organization for Standards.

10 “Múltiple” significa dos o más. “Y/o” significa “y, como alternativa, o”. Un intervalo incluye los puntos finales a no ser que se indique lo contrario.

“Polímero”, a no ser que se indique lo contrario, se refiere a homopolímero y copolímero, a ambos. A no ser que se indique lo contrario, “copolímero” incluye copolímero de bloque, copolímero de injerto, copolímero alternante y copolímero al azar.

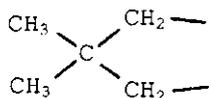
15 “(Met)acrílico” se refiere a ambos, “metacrílico” y “acrílico”. Por ello, un polímero “(met)acrílico” es un polímero seleccionado entre polímeros metacrílicos y polímeros acrílicos, Los polímeros “metacrílicos” contienen monómeros metacrílicos polimerizados. Los polímeros “acrílicos” contienen monómeros acrílicos polimerizados. Un polímero “(met)acrílico” puede ser un copolímero que contiene monómeros metacrílicos y monómeros acrílicos, ambos, y como tal puede ser un polímero metacrílico y un polímero acrílico, ambos. Si un copolímero está “exento de metacrílico”, ello significa que el copolímero carece de unidades de monómero metacrílico y acrílico
20 copolimerizados en él.

La presente invención es una sal carboxilato de aluminio que tiene la siguiente fórmula $Al[OCO(CH_2)_nP(O)(OR_1)(OR_2)]_3$, que corresponde a la estructura siguiente:



25 en las que R_1 y R_2 son grupos hidrocarbilo y n es independientemente un número entero entre uno y cuatro, preferiblemente entre uno y tres y más preferiblemente seleccionado entre uno y dos. Los grupos R_1 y R_2 se seleccionan independientemente para cada presencia.

30 Deseablemente, cualquier combinación de un grupo R_1 y un grupo R_2 tiene seis carbonos o menos, preferiblemente cinco carbonos o menos, e incluso más preferiblemente cuatro carbonos o menos y, al mismo tiempo, generalmente tiene dos carbonos o más, preferiblemente tres carbonos o más y aún más preferiblemente cuatro carbonos o más. Es deseable que los grupos hidrocarbilo R_1 y R_2 se seleccionen independientemente entre grupos etilo y metilo. Los grupos hidrocarbilo R_1 y R_2 se pueden unir opcionalmente para formar una estructura anular con los dos átomos de oxígeno y fósforo. Una opción deseable para una combinación de R_1 y R_2 asociados con el mismo átomo de fósforo y uniéndose R_1 y R_2 formando una estructura anular es la siguiente estructura.

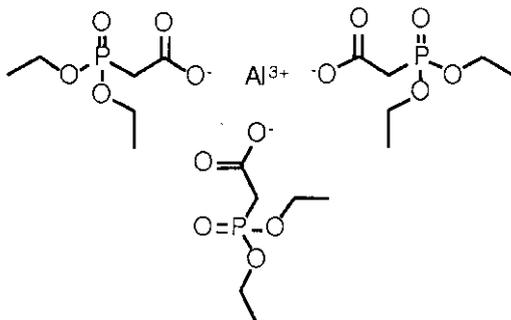


5 “Independientemente seleccionado” significa que cada presencia de la variable se puede seleccionar de las opciones especificadas independientemente de qué otras presencias de la variable hay e independientemente de qué otras variables hay. Por ejemplo, una presencia de R_1 puede ser etilo mientras que otra puede ser metilo. Es deseable para cada presencia que R_1 sea el mismo y cada presencia de R_2 sea el mismo, aunque no es necesario que R_1 sea el mismo que R_2 . Más deseablemente, cada presencia de R_1 y R_2 es la misma. Es deseable que n sea el mismo valor en cada presencia.

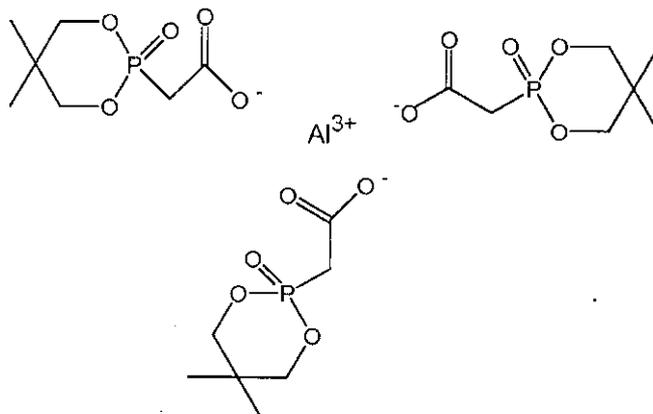
10 Notablemente, aunque la forma más preferida de la sal carboxilato de aluminio tiene tres grupos $[\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)]$ asociados con cada átomo de aluminio(III), es concebible y aceptable para menos de la totalidad de los contraiones de aluminio(III) que sean grupos $[\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)]$. Ha de entenderse que una designación de $[\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)]_3$ incluye fórmulas de $[\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)]_x$ 2,9 o mayor, y, muy deseablemente, es 3,0. En cada uno de estos casos, el valor de “ x ” está en torno a 3.

15 Deseablemente, la sal carboxilato de aluminio se selecciona entre un grupo consistente en tris(2-(dietoxifosforil)acetato de aluminio, tris(2-(5,5-dimetil-2-oxido-1,3,2-dioxafosfinam-2-il)acetato de aluminio, tris(2-dimetoxifosforil)acetato de aluminio y tris(3-(dietoxifosforil)propanoato de aluminio.

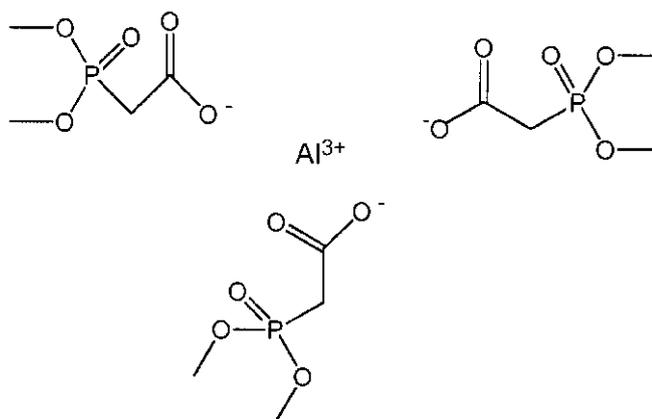
El tris(2-(dietoxifosforil)acetato de aluminio corresponde a una sal carboxilato de aluminio en la que cada presencia de R es un etilo y cada presencia de n es 1 de manera que tiene la fórmula siguiente $\text{Al}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_1\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$ y que tiene la estructura siguiente:



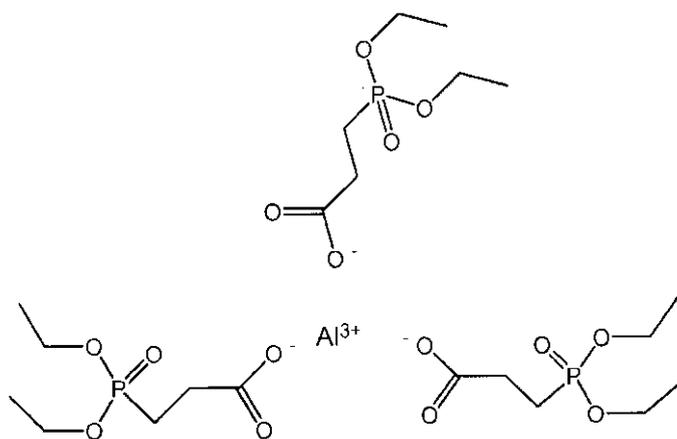
20 Tris(2-(5,5-dimetil-2-oxido-1,3,2-dioxafosfinam-2-il)acetato de aluminio es una sal carboxilato de aluminio en la que R_1 y R_2 están unidos formando una estructura anular que tiene la estructura siguiente:



El tris(2-dimetoxifosforil)acetato de aluminio tiene la siguiente estructura



El tris(3-dietoxifosforil)propanoato de aluminio tiene la siguiente estructura



5 Un método preferido para preparar la sal de carboxilato de aluminio de la presente invención es por calentamiento de una mezcla de ácido carboxílico que contiene fósforo (3 partes en moles) con hidróxido de aluminio (una parte en moles) en agua durante ocho horas y concentrar luego la mezcla de reacción a presión reducida para obtener un producto en bruto. Purificar el producto en bruto por lavado con acetona y secar en vacío.

10 La sal carboxilato de aluminio de la presente invención es un sólido a la temperatura de procesamiento de muchos polímeros y a la temperatura de uso de muchos polímeros. Como resultado de ello, la sal carboxilato de aluminio no plastifica el polímero en el que se compone. Sin embargo, la sal carboxilato de aluminio se debe componer con un polímero de manera que la sal se disperse bien en el polímero con el fin de impartir muy efectivamente propiedades piroretardantes de la llama al polímero resultante compuesto con la sal carboxilato de aluminio (esto es, el artículo de fabricación o "artículo de polímero"). Por ello, es ventajoso para la sal de carboxilato de aluminio estar en forma de partículas cuando se compone con un polímero y cuando se dispersa dentro de un polímero formando un artículo de polímero. En particular es deseable para la sal carboxilato de aluminio tener un tamaño medio de partícula de diez micrómetros o menos de manera que se pueda dispersar bien en un polímero. La determinación del tamaño de partícula de la sal carboxilato de aluminio se hace por análisis de dispersión de la luz usando un analizador de tamaño de partícula por difracción de láser Beckman Coulter y siguiendo el método para ese dispositivo. Para el piroretardante son deseables tamaños de partícula menores con el fin de conseguir una distribución máxima posible del retardante de llama en el polímero, preferiblemente a tener el piroretardante concentrado en manchas en el artículo de polímero.

25 La sal carboxilato de aluminio de la presente invención es un componente del artículo de polímero de la presente invención. Deseablemente, el artículo de polímero comprende suficiente sal carboxilato de aluminio para proporcionar un dos por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente 2,5% en peso o más, aún más preferiblemente 3% en peso o más y posiblemente 3,5% o más, mientras que, al mismo tiempo, típicamente menos de 5% en peso, preferiblemente 4% en peso o menos de fósforo, sobre la base del peso del artículo de polímero (para evitar dudas, "peso del artículo de polímero" se refiere al peso de polímero en el artículo además del peso de cualquier componente dispersado dentro del polímero, pero no incluye el peso de componentes que

pueden estar adheridos a una superficie del polímero tal como un indicador adherido a la superficie de una espuma polímera). Se determina la concentración de fósforo en un artículo de polímero usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C o ^{31}P .

5 El artículo de polímero de la presente invención contiene resina de polímero, sal de carboxilato de aluminio y aditivos opcionales. El polímero del artículo de polímero puede comprender polímeros termoplásticos y/o termoendurecibles. Deseablemente, más de 50% en peso, preferiblemente 75% en peso o más, aún más preferiblemente 90% en peso o más, aún más preferiblemente 95% en peso o más y posiblemente 100% en peso de la totalidad de polímeros del artículo de polímero son polímeros termoplásticos. Entre los ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados figuran polímeros estirénicos y polímeros (met)acrílicos.

10 Los ejemplos de polímeros estirénicos adecuados abarcan homopolímeros de estireno y derivados estirénicos así como copolímeros de diferentes monómeros, de los que la mayoría se selecciona entre estireno y derivados de estireno. Entre los polímeros estirénicos especialmente deseables figuran homopolímeros de poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo y poliestireno-co-acrilato de etilo (PS-co-PEA).

15 Entre los ejemplos de polímeros acrílicos adecuados figuran polimetilmetacrilato (PMMA), copolímeros polimetilmetacrilato-co-metacrilato de etilo (PMMA-co-EMA), polimetilmetacrilato-co-poli(acrilatos de etilo) (PMMA-co-PEA) y poli(metacrilato de metilo)-co-poli(metacrilato de butilo) (PMMA-co-PBMA).

20 Entre los aditivos adicionales opcionales que puede haber en el artículo de polímero figura cualquiera o una combinación de varios de los pirorretardantes de llama adicionales siguientes (tales como polímeros bromados), compuestos sinérgicos retardantes de llama (tales como óxido de aluminio), aditivos antioxidantes, agentes nucleantes, (por ejemplo, talco, silicato de magnesio y carbonato cálcico), coadyuvantes de extrusión, (por ejemplo, estearato de zinc y estearato bórico), agentes atenuadores de radiación infrarroja (por ejemplo, grafito, negro de carbón y dióxido de titanio), pigmentos y colorantes. La cantidad total de aditivos adicionales deseablemente es inferior a 2% en peso en relación al peso total del artículo de polímero. La cantidad total de aditivos adicionales en el artículo de polímero generalmente es de 0,5% en peso o menos sobre la base del peso total del artículo de polímero. El artículo de polímero también puede estar exento de uno cualquiera de los aditivos opcionales mencionados o de cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el artículo de polímero puede no contener agentes sinérgicos pirorretardantes, retardantes de llama adicionales que no son la sal de aluminio carboxilato, o no contener agentes sinérgicos pirorretardantes ni retardantes de llama adicionales.

30 Un método para componer la sal carboxilato de aluminio en un polímero para formar un artículo de polímero es la mezcla en estado fundido en un sistema de mezcla de lotes tal como el Haake Rheomix OS. Se calienta la mezcladora de lotes y se añade el polímero mientras que la mezcladora actúa a, por ejemplo, 60 rpm. Una vez que funde el polímero, se añade la sal carboxilato de aluminio y se continúa mezclando a 60 rpm durante aproximadamente 10 minutos. También se pueden componer en el polímero de manera similar aditivos adicionales.

35 El artículo de polímero puede estar en forma de espuma polímera en la que el polímero delimita celdas múltiples dentro de una matriz continua de resina de polímero. El artículo de polímero se puede hacer en la espuma polímera por cualquier método de conformación. Por ejemplo, el artículo de polímero se puede someter a un procedimiento de espuma de extrusión o a un procedimiento de espuma expandida. Como ejemplo de un procedimiento de extrusión, el artículo de polímero se puede añadir a una extrusora (o formar realmente por 40 composición de la resina y la sal carboxilato de aluminio juntos en una extrusora), mezclar en estado fundido con un agente de soplado a presión y extruir luego en un medio a más baja presión y dejar después que se expanda a una espuma polímera. Como ejemplo de un procedimiento de espuma expandida, el artículo de polímero se puede componer con un agente de soplado y extruir a pelets. Luego se pueden combinar los pelets en un molde y calentar suficientemente para ablandar la resina de polímero del artículo de polímero dejando que el agente de 45 soplado la expanda para llenar el espacio del molde y fundirse con los pelets vecinos expandidos. La sal carboxilato de aluminio puede servir como pirorretardante en la espuma polímera resultante.

Los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes ilustran adicionalmente realizaciones de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Tris(2-dietoxifosforil)acetato de aluminio

50 Se usa como recipiente de reacción un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1000 milímetros (ml), provisto de agitador mecánico, tapón de vidrio y condensador con entrada de nitrógeno. Se carga el recipiente con ácido dietilfosfonoacético (50 ml) y seguidamente se añade agua (400 ml) e hidróxido de aluminio monohidratado (9,21 g). Se calienta a reflujo la solución resultante y se mantiene a esa temperatura durante ocho horas. Se elimina el agua usando un embudo rotovap para dejar un material sólido. Se añaden 200 ml de acetona y se aísla el sólido

por filtración en vacío usando un embudo Buchner y se lava con agua adicional y acetona (tres veces con 200 ml cada vez) para limpiar el producto sólido. Se pasa el producto sólido a una botella de vidrio y se pone en horno de vacío para secar durante la noche. Se obtienen 46 g de producto sólido. El producto sólido (Ejemplo 1) es una sal carboxilato de aluminio de la presente invención que tiene la fórmula: $Al[OCO(CH_2)_1P(O)(OC_2H_5)_2]_3$.

- 5 Se muele el producto sólido para obtener partículas por trituración y homogeneización, 20 gramos del sólido en un carburo de wolframio durante 20 minutos usando un Shatterbox Spex 8510 (un molino de bolas). El producto sólido rte tiene un tamaño medio de partícula de menos de diez micrómetros, determinado por dispersión de luz laser como se ha descrito antes.

Ejemplo 2: Tris(2-(5,5-dimetil-2-oxido-1,3,2-dioxofosfinan-2-il)acetato de aluminio.

- 10 Se prepara un recipiente de reacción usando un matraz de fondo redondo de boca simple de 250 ml dotándolo de una cabeza de destilación de paso corto con entrada de nitrógeno. Se carga el recipiente con 50,02 g de bromoacetato de bencilo y 51,27 g de 2-isopropoxi-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfinano. Se calienta la solución muy lentamente a 140°C y se mantiene durante dos horas. Se purifica la solución resultante por cromatografía sobre columna de sílice usando hexano/acetato de etilo (40/60) como eluyente. Se condensan fracciones apropiadas
15 para obtener el producto como un aceite transparente viscoso. El rendimiento obtenido es 42,11 g de 2-(5,5-dimetil-2-oxido-1,3,2-dioxofosfinan-2-il)acetato de bencilo.

- Se prepara un recipiente de reacción de un reactor Hastelloy C Parr de 250 ml dotándolo de agitador mecánico, monitor a presión y entrada de gas. Se carga el recipiente con 21,05 g de 2-(5,5-dimetil-2-oxido-1,3,2-dioxofosfinan-2-il)acetato de bencilo, 70 ml de metanol que contiene 15% de ácido fórmico y 0,4 g de paladio al
20 10% sobre catalizador de carbón. Se agita el reactor y se carga el recipiente con hidrógeno a 2,1 megapascales.

Se deja el reactor en agitación durante aproximadamente 14 horas. Se libera la presión, y se filtra la solución y se concentra el filtrado a presión reducida, obteniéndose un sólido blanco. El producto sólido se pasa a una botella de vidrio y se pone en horno de vacío para que se seque durante la noche. Se obtienen 14,0 g del ácido 2-(5,5-dimetil-2-óxido-1,3,2-dioxafosfinam-2-il)acético.

- 25 Se prepara un recipiente de reacción de 1000 ml, de boca simple, de fondo redondo dotándolo de un condensador con entrada de nitrógeno. Se carga el recipiente con 31,55 g del ácido (2-(5,5-dimetil-2-óxido-1,3,2-dioxafosfinam-2-il)acético y seguidamente con 100 ml de agua y 4,38 g de hidróxido de aluminio monohidratado. Se calienta a 90°C la solución resultante y se mantiene a esa temperatura durante 24 horas. Se aísla el sólido por filtración en vacío usando un embudo vidriado y se lava con 400 ml de acetona. Se transfiere el producto sólido a una botella
30 de vidrio y se pone en horno de vacío para secar durante la noche. Se obtienen 31,25 g del producto sólido de tris (2-(5,5-dimetil-2-óxido-1,3,2-dioxafosfinam-2-il)acetato de aluminio.

Ejemplo 3: tris(2-dimetoxifosforil)acetato de aluminio

- Se usa como un recipiente de reacción un matraz de fondo redondo de 1000 ml provisto de condensador con entrada de nitrógeno. Se carga el recipiente con ácido dimetilfosfonoacético (46,65 g) y seguidamente agua (200
35 ml) e hidróxido de aluminio monohidratado (9,18 g). Se calienta la solución resultante a 90°C y se mantiene a esa temperatura durante nueve horas. Se elimina el agua usando un rotovap quedando un material sólido. Se añaden 500 ml de acetona y se aísla el sólido por filtración en vacío, usando un embudo Buchner y se lava con acetona (400 ml). Se transfiere el producto sólido a una botella de vidrio y se pone en horno de vacío para secar durante la noche. Se obtienen 45,67 g del producto sólido, tris(2-(2-dimetoxifosforil)acetato de aluminio.

40 **Ejemplo 4: Tris3-(dietoxifosforil)propanoato de aluminio**

- Se usa como un recipiente de reacción un matraz de fondo redondo de 250 ml provisto de condensador con entrada de nitrógeno, que dispone de agitador magnético. Se carga el recipiente con 3-(dietoxifosforil)propanoato de etilo (25,0 g, 0,10 mol) en tetrahidrofurano (THF) (60 ml) y seguidamente con una solución de hidróxido sódico (4,62 g, 0,11 mol) en 10 ml de agua y se agita la mezcla durante la noche. Se acidifica la mezcla de reacción con
45 HCl concentrado hasta pH 2. Se separan las capas de THF formadas y se concentra la capa acuosa a un sólido blanco. Se transfiere el producto sólido a una botella de vidrio y se pone en horno de vacío para que se seque durante la noche. Se obtienen 21,2 g (90%) del producto sólido ácido 3-(dietoxifosforil)propanoico.

- Se usa como recipiente de reacción un matraz de fondo redondo de 500 ml, de una boca, provisto de condensador con entrada de nitrógeno. Se carga el recipiente con ácido 3-(dietoxifosforil)propanoico (20,30 g) y seguidamente se
50 añade agua (150 ml) e hidróxido de aluminio monohidratado (2,709 g). Se calienta la solución a 90°C y se mantiene a esa temperatura durante ocho horas. Se elimina el agua usando un rotovap, quedando un material sólido. Se añaden 100 ml de acetona y se aísla el sólido por filtración en vacío, usando un embudo Buchner y se lava con acetona (100 ml). Se transfiere el producto sólido a una botella de vidrio y se pone en horno de vacío para

secar durante la noche. Se obtienen 12,45 g del producto sólido, tris(3-(2-dietoxifosforil)propanoato de aluminio.

Composición a gran escala

Ejemplo 1-1

5 Se prepara un artículo de polímero componiendo el Ejemplo 1 con un copolímero de polimetilmetacrilato-co-poliacrilato (8,9% en peso de acrilato de etilo y Tg de 95,3°C, caudal en estado fundido de 10 dg/min por ASTM D1238 (3,8 kg/23°C); por ejemplo VM100 de Arkema) usando un dispositivo Haake RhoMix OS.

10 Se prepara un lote de compuesto calentando primeramente el cuenco del instrumento a 180°C y añadiendo luego 46,9 gramos (g) de copolímero PMMA-co-PEA al cuenco del instrumento mientras que se mezcla a 60 rpm y dejando que funda el polímero. Se añaden al polímero fundido 11,5 g del Ejemplo 1 que se había molido como se ha descrito antes. Se mezclan los materiales juntos durante 10 minutos a 60 rpm mientras que se mantiene la temperatura a 180°C usando enfriamiento magnético. Se prensa a placas el artículo de polímero resultante (Ejemplo 2) a una presión de 173 megaPascales durante 10 minutos para producir placas de 101 milímetros (mm) por 1,5 mm de tamaño para caracterización. .

15 Se determina el índice limitativo de oxígeno (LOI) para el Ejemplo 2 de acuerdo con ASTM procedimiento de ensayo D 2863 con una modificación, que las muestras de ensayo son placas moldeadas del Ejemplo 2 cortadas a las dimensiones de 100 milímetros (mm) por 6,5 mm por 1,5 mm. Los resultados están en la Tabla 1.

20 Se determina la temperatura de pérdida de 5% en peso y residuos no orgánicos usando análisis termogravimétrico (TGA) usando un instrumento Q500 TGA (de TA Instruments) con una bandeja de automuestreo. Se caracterizan muestras de 20-40 miligramos del Ejemplo 2 midiendo la cantidad de material fuera de una bandeja de aluminio y poniendo el material en una bandeja de platino. Se usa nitrógeno a un caudal de 40 ml por minuto como gas de purga de equilibrio y aire comprimido a 60 ml por minuto de caudal para gas de purga de muestra. Se aumenta la temperatura desde la ambiente (23°C) a 500°C a una velocidad de 5°C por minuto. Se usa software TA Universal Analysis 2000 para analizar la pérdida de peso frente a temperatura y para cuantificar residuos no orgánicos. Los resultados están en la Tabla 1.

25 Se determina la temperatura de transición vítrea para el artículo de polímero de acuerdo con ASTM método E1356-03. Los resultados están en la Tabla 1.

Ejemplos comparativos A y B

Se preparan los Ejemplos Comparativos A y B de manera similar al Ejemplo 1-1, excepto los siguientes cambios:

Ejemplo Comparativo (Ej Comp) A: se usan 50 gramos de PMMA-co-PEA y sin aditivo piroretardante.

30 Comp Ej B: se usan 51 g de PMMA-co-PEA y en vez de usar el Ejemplo 1 como piroretardante se usan 6 g de fosfato de trifenilo.

Se caracterizan los artículos de polímero de manera similar al Ejemplo 1-1. Los resultados están en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Ejemplo 1-1	Comp Ej A	Comp Ej C
PMMA-co-PEA, % en peso	80,3	100	89,5
Ejn 1 FR, % en peso	19,7	0	0
AMMP FR, % en peso	0	0	0
Fosfato de trifenilo, % en peso	0	0	10,5
Caracterización			
% en peso en la composición	3	0	1
LOI	25,5	17	20,5
Temperatura de transición vítrea °C	100	96	75,3
TGA % en peso residual	9,1	0	0

Los datos de la Tabla revelan lo siguiente:

1. La sal carboxilato de aluminio de la presente invención imparte unas propiedades retardantes de la llama mayores que el fosfato de trifenilo. Esto es evidente de los valores de LOI, que demuestran que la sal carboxilato de aluminio de la presente invención proporcionan un LOI más alto que el fosfato de trifenilo para cargas similares de fósforo.

2. La sal carboxilato de aluminio de la presente invención no plastifica el artículo de polímero mientras que los retardantes de llama de fosfato de trifenilo lo hacen. Esto es evidente por comparación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición que contiene retardante de llama con la del Comp Ej A, que no contiene retardante de llama alguno. Una disminución de T_g indica que se produce plastificación. El ejemplo de sal de carboxilato de aluminio (Ejemplo 2) demuestra realmente un aumento de T_g .

3. La muestra que contiene sal carboxilato de aluminio induce más carbonilla en un análisis termogravimétrico que los ejemplos comparativos, lo que es indicativo de que la sal carboxilato induce más carbonilla también bajo condiciones de llama.

Se esperan similares resultados para cualquiera de las sales carboxilato dentro del alcance de la presente invención.

Composición a pequeña escala

Se preparan muestras de composición a pequeña escala por mezcla en estado fundido de PMMA-co-PEA como se describe para el Ejemplo 1-1 con un retardante de llama usando un dispositivo Batch SFEM (mezcladora por extensión a pequeña escala) de Randcastle Extrusion Systems, Inc. La mezcladora tiene un elemento rotatorio tal como el descrito en la patente US6962431 que está accionado por un motor dentro de una cavidad cillíndrica. El diámetro del motor es de 25 milímetros con una relación longitud a diámetro (L/D) igual a cuatro. Las tolerancias entre el rotor y la cavidad son de un milímetro. La cavidad está equipada con una puerta de molde para permitir la retirada de muestra. El PMMA-co-PEA está premezclado con el retardante de llama y luego se añade al puerto de alimentación de la mezcladora y se empuja en la mezcladora con una uña durante aproximadamente un minuto. El procesamiento es a 180°C durante 10 minutos a una velocidad del rotor de 100 rpm. Después de mezclar se para el rotor y se abren las puertas del molde. Se restablece el rotor para inducir extrusión de una mecha fundida de 5 a 6 centímetros cúbicos.

Notablemente, la mezcladora a pequeña escala tiene regiones de compresión y regiones de alargamiento/extensión. Es posible que el equipo de mezcla a pequeña escala aglomere partículas de retardante de llama durante la porción de "compresión" de la mezcla, lo que podría reducir las propiedades retardantes de la llama del compuesto resultante (valores de LOI más bajos que los alcanzables con una composición a mayor escala).

Ejemplo 1-2

Se prepara un artículo de polímero por composición a pequeña escala usando el Ejemplo 1 como retardante de llama.

Ejemplo 2-1

Se prepara un artículo de polímero por composición a pequeña escala usando el Ejemplo 2 como retardante de llama.

Ejemplo 3-1

Se prepara un artículo de polímero por composición a pequeña escala usando el Ejemplo 3 como retardante de llama.

Ejemplo 4-1

Se prepara un artículo de polímero por composición a pequeña escala usando el Ejemplo 4 como retardante de llama.

Ejemplo Comparativo B

Se prepara un artículo de polímero por composición a pequeña escala usando un retardante de llama AMMP. Se prepara como sigue el pirorretardante de AMMP: se carga un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 500 mililitros (ml) con agitador mecánico y condensador con entrada anexa de nitrógeno con hidróxido de aluminio hidratado (9,61 g, 0,1 mol). Luego se añade fosfonato de dimetilmetilo (101,25 g, 0,82 mol) para formar una

5 solución blanca heterogénea, lechosa. Se añade un bromuro de tetra-butilfosfonio (0,234 g) y se calienta la mezcla a 165°C y se mantiene a esa temperatura durante 9 horas. Se enfría la mezcla y se deja en agitación a temperatura ambiente durante 8 horas más, produciéndose una mezcla espesa, heterogénea, blanca, lechosa. Se transfiere la mezcla de reacción a un matraz de fondo redondo, de 1000 ml, de boca simple usando metanol como disolvente de transferencia. Se elimina el disolvente y algo del metilfosfonato de dimetilo en exceso usando un evaporador rotatorio calentado a 95°C. Se añaden al matraz aproximadamente 200 ml de metanol y se recoge del sólido por filtración en vacío sobre un embudo Buchner. Se lava el sólido aislado varias veces con metanol adicional para eliminar metilfosfonato de dimetilo residual. El sólido blanco resultante se pone en una botella de vidrio y se sitúa en horno de vacío calentado a 70°C durante la noche. El producto final (AMMP) es un sólido blanco que tiene una temperatura de pérdida en peso del 5% de 313°C determinada por análisis termogravimétrico.

Ejemplo Comparativo C

Se prepara un artículo de polímero por composición a pequeña escala usando fosfato de trifenilo como retardante de llama.

15 La Tabla 2 presenta un resumen de las muestras de composición a pequeña escala y resultados

Tabla 2

Componente	Ej 1-2	Ej 2-1	Ej 3-1	Ej 4-1	Ej. Comp B	Ej. Comp C
PMMA-co-PEA(%p)	80,3	79	83	80	88,5	89.5
Ej 1 FR (%p)	19,7					
Ej 2 FR (%p)		21				
Ej 3 FR (%p)			17			
Ej 4 FR (%p)				20		
AMMP FR (%p)					11,5	
Trifenil fosfato FR (%p)						10,5
Caracterización						
%p de fósforo en la composición	3	3	3	3	3	1
LOI	22	21,5	20	22,5	21	20,5
Temp. Transición vítrea (°C)	95	92	99	100	96	78,3
TGA %p residual	6.5	4,8	9,8	13,2	5,7	0

20 Los datos de la Tabla 2 indican que los retardantes de llama de la invención proporcionan un comportamiento de LOI sin plastificación extensiva del polímero incluso al componer a pequeña escala, que es equivalente o mejor que AMMP y fosfato de trifenilo. Notablemente, el fosfato de trifenilo (Comp Ej C) demuestra una plastificación no deseable del polímero, puesto que es evidente por la baja temperatura de transición vítrea incluso a una carga de uno por ciento en peso de fósforo.

REIVINDICACIONES

1. Una sal carboxilato de aluminio que tiene la siguiente fórmula: $\text{Al}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)]_3$, en la que R_1 y R_2 son grupos hidrocarbilo que opcionalmente se pueden unir y n es, independientemente, un número entero entre uno y cuatro.
- 5 2. La sal carboxilato de aluminio de la reivindicación 1, en la que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente entre grupos etilo, grupos metilo y estructuras anulares en las que se unen R_1 y R_2 .
3. La sal carboxilato de aluminio de cualquier reivindicación previa, en la que n se selecciona entre uno y dos.
4. La sal carboxilato de aluminio de cualquier reivindicación previa, en la que n es uno en cada presencia y R_1 y R_2 son grupos etilo en cada presencia.
- 10 5. La sal carboxilato de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizada además por estar en forma de partículas con un tamaño medio de partícula de diez micrómetros o menos determinado por dispersión de la luz.
6. Un artículo de fabricación que comprende un polímero compuesto junto con la sal carboxilato de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones previas.
- 15 7. El artículo de fabricación de la reivindicación 6, caracterizado además por comprender suficiente sal carboxilato de aluminio de manera que contenga como mínimo tres por ciento en peso de fósforo en el peso del artículo de polímero.
8. El artículo de fabricación de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, caracterizado además por el polímero que comprende polímeros seleccionados entre polímeros estirénicos y (met)acrílicos.
- 20 9. El artículo de fabricación de cualquiera de las reivindicaciones 6-8, caracterizado además por el polímero que define en él múltiples celdas de manera que el artículo de fabricación está en forma de espuma polímera.
10. El artículo de fabricación de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, caracterizado además por estar exento de agentes sinérgicos de retardantes de llama.
- 25 11. El artículo de fabricación de cualquiera de las reivindicaciones 6-10, caracterizado además por la concentración de fósforo en el artículo de fabricación, que es de menos que 5 por ciento en peso sobre la base del peso total del artículo de polímero.