

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 350**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5398	(2006.01)	C07F 9/173	(2006.01)
C07C 381/00	(2006.01)	C07F 9/6571	(2006.01)
C07D 319/04	(2006.01)		
C08J 9/00	(2006.01)		
C08J 9/04	(2006.01)		
C08J 9/14	(2006.01)		
C08L 101/02	(2006.01)		
C08L 101/12	(2006.01)		
C07F 9/165	(2006.01)		
C08J 9/16	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 12152924 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2514788**

54 Título: **Aditivos retardantes de llama de fósforo-azufre y sistemas de polímeros que contienen los mismos**

30 Prioridad:

21.12.2006 US 876787 P

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

21.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHANKAR, RAVI B.;
BEACH, MARK W.;
HU, ING FENG;
KRUPER, WILLIAM J.;
WILSON, DAVID R.;
HUDACK, MICHELLE, L;
KING, BRUCE A.;
MURRAY, DANIEL J.;
WANG, CHUN;
STOBBY, WILLIAM GERALD;
MORGAN, TED A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 350 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).

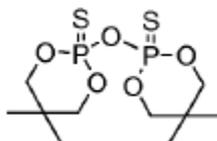
DESCRIPCIÓN

Aditivos retardantes de llama de fósforo-azufre y sistemas de polímeros que contienen los mismos

La presente invención se refiere a un proceso para formar una espuma de polímero que comprende un aditivo supresor de llama de fósforo y azufre.

5 Los aditivos supresores de llama se añaden comúnmente a productos poliméricos utilizados en la construcción, industria automotriz, electrónica, laminados eléctricos, cables y alambres, textiles y otras aplicaciones. Los aditivos FR aumentan el índice de oxígeno limitante (LOI, por su sigla en inglés) de los sistemas de polímeros, lo que permite que los artículos se elaboren a partir de esos sistemas de polímeros para pasar las pruebas de fuego estándar. Varios compuestos bromados de bajo peso molecular (<~1500 g / mol) se utilizan como aditivos FR para polímeros orgánicos. Muchos de estos, tales como hexabromociclododecano y éteres difenílicos polibromados, están bajo presión reguladora y pública lo que puede conducir a restricciones en su uso, y hay un incentivo para encontrar un reemplazo para ellos.

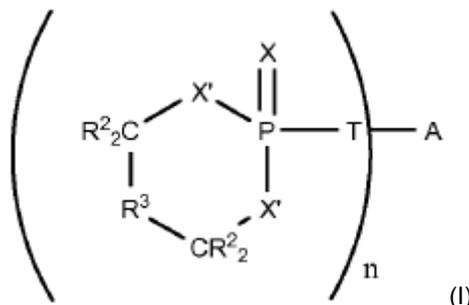
15 Varios compuestos de fósforo se han utilizado como aditivos FR. Estos incluyen fosfatos orgánicos, fosfonatos y fosforamidas, algunos de los cuales se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 4.070.336 y 4.086.205, al igual que en "The Chemistry and Use of Flame Retardants", J.W. Lyons, Capítulo 2: *Chemistry of Fire Retardants Based On Phosphorous* págs. 29 a 74 (1987). Otro aditivo FR disponible en forma comercial es 2,2'-oxibis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano 2,2'-disulfuro], que tiene la estructura:



20 Estos compuestos tienden a proporcionar una resistencia moderada a la ignición, y en general no son tan eficaces como hexabromociclododecano u otros aditivos bromados FR.

25 Es deseable proporcionar un aditivo FR alternativo para polímeros orgánicos, y para polímeros espumados en particular. El aditivo FR debería ser capaz de elevar el LOI del sistema de polímeros cuando se incorpora en el polímero a niveles razonablemente bajos. De manera similar, el aditivo FR debería ser capaz de conferir buenas propiedades de extinción de fuego al sistema de polímeros, de nuevo cuando esté presente en niveles razonablemente pequeños. Debido a que en muchos casos el aditivo FR se añade más convenientemente a una fusión del polímero orgánico, o bien (o además) está presente en las posteriores operaciones de procesamiento por fundición, el aditivo FR que debería ser térmicamente estable a la temperatura del polímero fundido. Esto está en forma típica en el intervalo de 150 °C o más, y a menudo está por encima de 220 °C. Es preferible que el aditivo FR tenga una baja toxicidad.

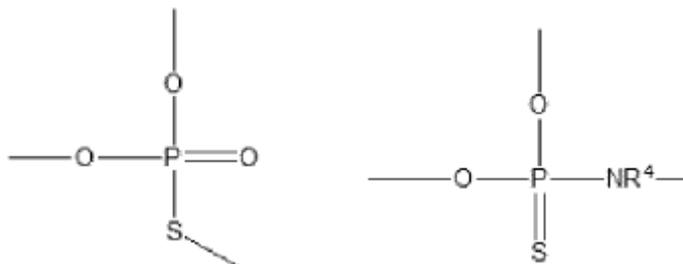
30 La presente invención proporciona un proceso que comprende la formación de una mezcla fundida y presurizada de un polímero combustible, por lo menos un agente espumante y un compuesto de fósforo-azufre, y luego la extrusión de la mezcla fundida a través de una boquilla a una región de presión reducida de manera tal que la mezcla fundida se expanda y se enfríe para formar una espuma de polímero, en donde el compuesto de fósforo-azufre es un compuesto representado por la estructura I:



35 en donde X es oxígeno o azufre, cada X' es en forma independiente oxígeno o azufre, T es azufre o -NR⁴, en donde R⁴ es hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido en forma inerte, siempre que por lo menos uno de X u T sea azufre, n es por lo menos 2, A es un grupo de enlace orgánico, cada R² es en forma independiente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido en forma inerte, y R³ es un enlace covalente o un grupo de enlace divalente. En la estructura I, cada R² con preferencia es hidrógeno, y R³ con preferencia es un dirradical de alquileno que no tiene hidrógenos en los átomos de carbono unidos directamente a los grupos (R²)₂C adyacentes. R³ con mayor preferencia es (dialquil)metileno y con la mayor de las preferencias (dimetil)metileno.

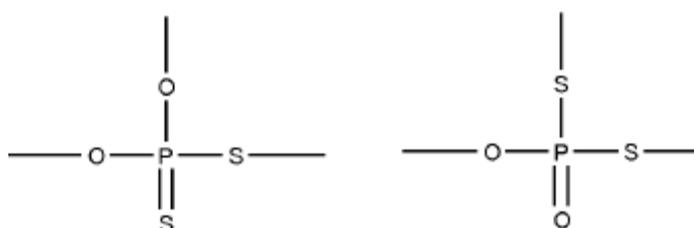
El aditivo de fósforo-azufre se caracteriza por tener por lo menos un grupo de fósforo-azufre que contiene un átomo de fósforo unido a por lo menos dos y con preferencia por lo menos tres átomos de azufre, oxígeno o nitrógeno, siempre que por lo menos uno de esos átomos sea un átomo de azufre. El grupo puede contener un único átomo de azufre, que incluye restos de los siguientes tipos:

5

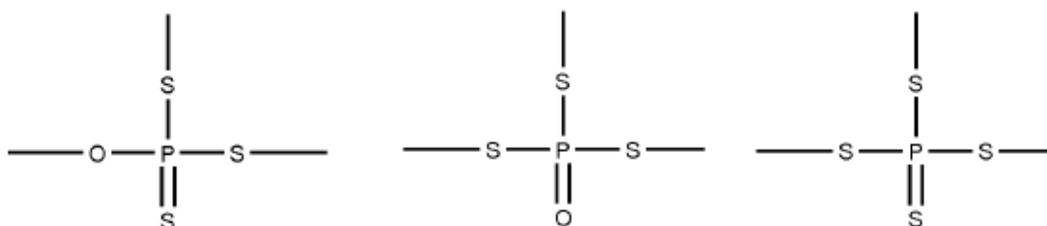


El grupo de fósforo-azufre puede contener dos átomos de azufre unidos al átomo de fósforo unido, que incluye restos de los siguientes tipos:

10



El grupo de fósforo-azufre puede contener 3 o 4 átomos de azufre unidos al átomo de fósforo unido, de acuerdo con lo mostrado en las estructuras:



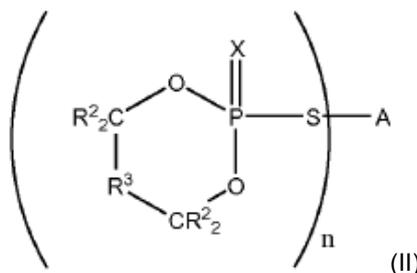
15

En esta solicitud, un sustituyente "inerte" es aquel que no interfiere indeseablemente con las propiedades retardantes de llama del aditivo. Se dice que un compuesto que contiene un sustituyente inerte está "sustituido en forma inerte". El sustituyente inerte puede ser, por ejemplo, un grupo que contiene oxígeno tal como un grupo éter, éster, carbonilo, hidroxilo, de ácido carboxílico o oxirano, y similares. El sustituyente inerte puede ser un grupo que contiene nitrógeno tal como un grupo amina primario, secundario o terciario, un grupo imina, un grupo amida o un grupo nitro. El sustituyente inerte puede contener otros heteroátomos tales como azufre, fósforo, silicio (tal como grupos silano o siloxano) y similares. El sustituyente inerte con preferencia no es un halógeno y no contiene un halógeno.

20

Un grupo hidrocarbilo, para los propósitos de esta invención, es un grupo que, a excepción de los sustituyentes inertes, contiene únicamente hidrógeno y átomos de carbono. Un grupo hidrocarbilo puede ser alifático, alicíclico, aromático o alguna combinación de dos o más de esos tipos.

Un aditivo de fósforo-azufre preferido en especial es un compuesto representado por la estructura II:

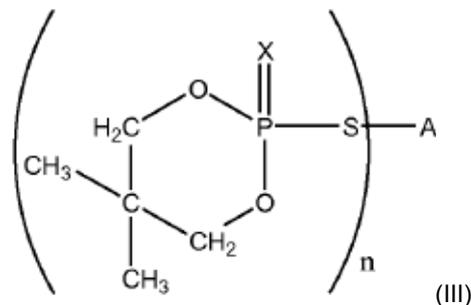


25

en donde X, n, R², R³ y A están de acuerdo con lo descrito con anterioridad (X con preferencia es azufre). En las estructuras I y II, los grupos R² con preferencia son hidrógeno o alquilo inferior y con mayor preferencia hidrógeno. R³ con preferencia es un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada, -O-, o un enlace covalente. Los grupos R³ más

preferidos son los grupos hidrocarbilo que están disustituidos con gemas en el átomo de carbono o átomos de carbono que están unidos directamente a los grupos R^2C . El grupo R^3 con la mayor de las preferencias es metileno sustituido con dialquilo, como es el caso cuando el grupo R^3 es (dimetil)metileno.

Un tipo preferido en especial de aditivo de fósforo-azufre está representado por la estructura III:



5

en la que X, n y A son al igual que con anterioridad. X con preferencia es azufre.

El grupo A en las estructuras I, II y III es un grupo de enlace orgánico. El grupo de enlace orgánico puede tener una amplia variedad de posibles estructuras. Un grupo de enlace orgánico está unido covalentemente al enlace -T- (en la estructura I) o el átomo -S- (en las estructuras II y III). El enlace -T- o -S- puede estar unido a un átomo de carbono o un heteroátomo en el grupo de enlace orgánico A, pero con preferencia está unido a un átomo de carbono. Ese átomo de carbono con preferencia es un átomo de carbono primario o secundario (es decir, está unido a 1 o 2 átomos de carbono diferentes), pero menos con preferencia es un átomo de carbono terciario (es decir, uno unido a tres átomos de carbono diferentes).

10

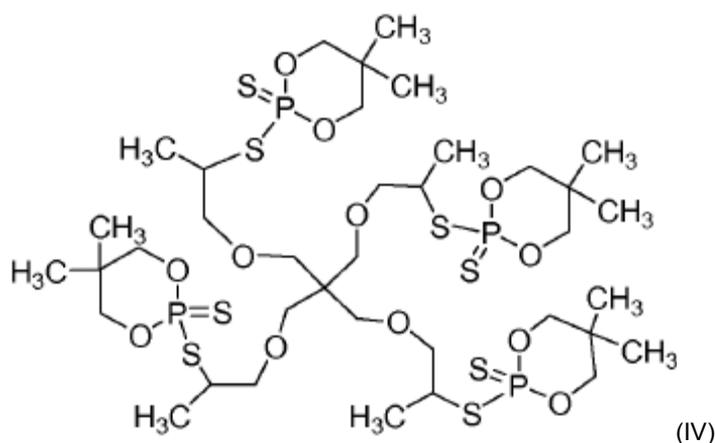
Un tipo de grupo de enlace orgánico A es un grupo hidrocarbilo no sustituido o sustituido en forma inerte. El grupo de enlace orgánico A puede contener cualquier número de átomos de carbono, si bien se prefiere que el peso molecular por grupo de fósforo-azufre no exceda aproximadamente 2000 daltons, con mayor preferencia que no exceda aproximadamente 1500 daltons, y especialmente que esté por debajo de 1000 daltons. El aditivo de fósforo-azufre puede contener de 5 a 50% o más de azufre en peso, y cuando A es un polímero orgánico, el aditivo FR de fósforo-azufre con preferencia contiene de 5 a 30% en peso azufre. El grupo de enlace orgánico A puede ser alifático (lineal o ramificado), alicíclico, aromático, o alguna combinación de los mismos. La valencia del grupo de enlace orgánico A es igual a n. En cada una de las estructuras I, II y III, n con preferencia es por lo menos 2.

15

20

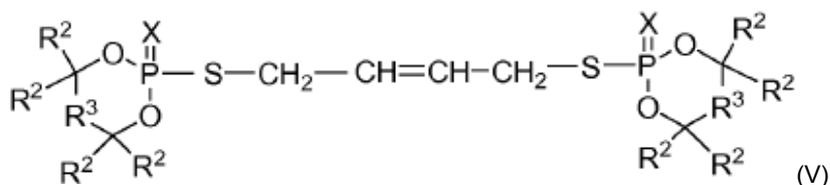
Un grupo de enlace orgánico A puede ser un radical de alquileo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado que tiene una valencia igual a n. Cualquier número de átomos de carbono puede estar contenido en el radical de alquileo. Un ejemplo de un aditivo que tiene un grupo A que es un radical de alquileo sustituido (en este caso con grupos éter) está representado por la estructura IV:

25



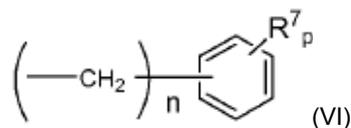
Un grupo de enlace orgánico A puede ser un grupo hidrocarbilo insaturado. En tal caso, se prefiere que el grupo A esté unido a el enlace -T- de cada grupo de fósforo-azufre a través de un átomo de carbono alílico o bencílico. Los ejemplos de compuestos en los que el grupo de fósforo-azufre está unido a un carbono alílico están representados por la estructura V, en la que X, R, R^2 y R^3 están de acuerdo con lo definido con anterioridad.

30

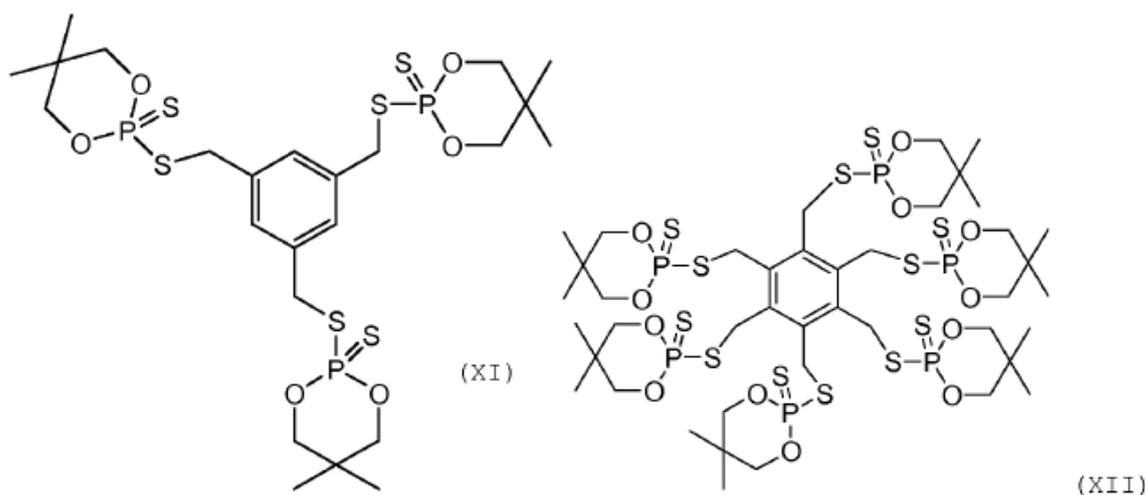
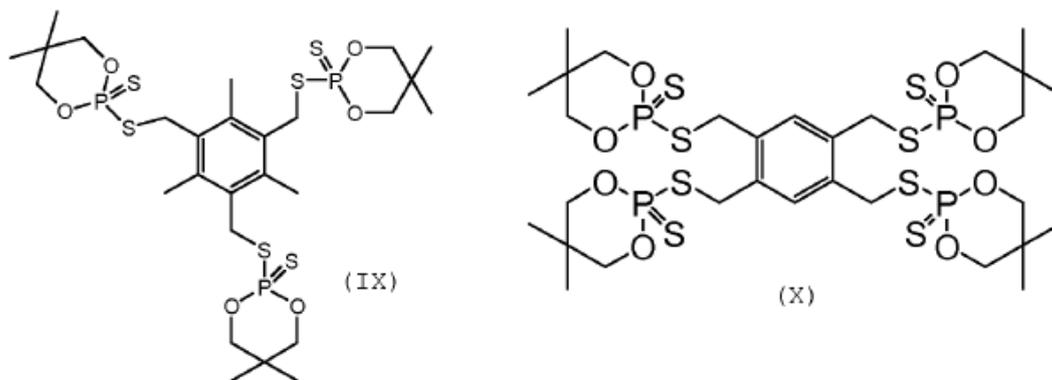


5 En la estructura V, los grupos R² son con preferencia hidrógeno o alquilo inferior y con mayor preferencia hidrógeno, y los grupos R³ son grupos hidrocarbilo insaturados que están disustituidos con gemas en el átomo de carbono o átomos de carbono que están unidos directamente a los grupos R²C, con preferencia metileno sustituido con dialquilo, en especial (dimetil)metileno.

Otro tipo de grupo de enlace A para las estructuras I, II y III, que está unido al enlace -T- o -S- (como puede ser el caso) a través de un átomo de carbono bencílico, está representado por la estructura VI:



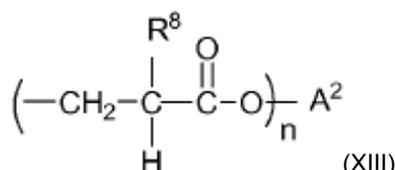
10 en donde R⁷ es H, hidrocarbilo o un sustituyente inerte y p es 6-n. Los ejemplos específicos de aditivos de fósforo-azufre que contienen este tipo de grupo A se muestran en las estructuras VII a XII, de la siguiente manera:



También es posible para los grupos de fósforo-azufre estar unidos directamente a un anillo aromático de un grupo A.

Otro tipo de grupo de enlace orgánico A en las estructuras I, II y III es un residuo de un compuesto que tiene grupos acrilato o metacrilato, después de la adición del material de partida de fósforo-azufre a través del enlace doble de carbono-carbono del acrilato o 10 grupos metacrilato. En tal caso, el grupo de enlace A se puede representar por la estructura XIII

5



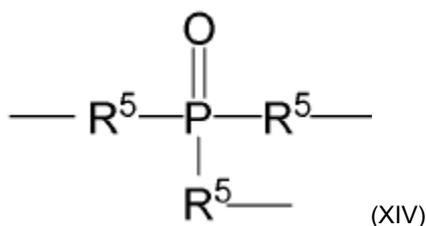
en donde R^8 es $-\text{CH}_3$ o $-\text{H}$, y A^2 es un grupo de enlace orgánico.

Un tipo específico de aditivo FR de fósforo-azufre de este tipo es un producto de reacción de un éster de acrilato de un compuesto de polioliol con 5,5-dimetil-2-tioxo-dioxafosforinano-2-tiol.

10 Otro tipo más de grupo de enlace orgánico A en las estructuras I, II y III es un residuo de un ácido graso insaturado o un éster de tal ácido graso (que incluye, en particular, un triglicérido de tal ácido graso, en el que por lo menos una porción de los ácidos grasos constituyentes contiene insaturación carbono-carbono), el residuo es lo que queda después de la adición del material de partida de fósforo-azufre a través de un enlace doble de carbono-carbono del ácido graso o éster. Los aceites vegetales tales como soja, canola, oliva y aceite de maíz son los ejemplos de tales 10 triglicéridos.

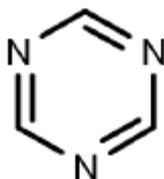
15 Otro tipo más de grupo de enlace orgánico A en las estructuras I, II y III es un residuo, después de la adición del grupo de fósforo-azufre a través del enlace doble de carbono-carbono, de un éster maleico o fumárico o éster hecho de otro diol o diácido que tiene una insaturación carbono-carbono no aromática. Un tipo específico de aditivo FR de fósforo-azufre de este tipo es un producto de reacción de un diéster maleico con 5,5-dimetil-2-tioxo-dioxafosforinano-2-tiol.

20 Otros grupos de enlace orgánico A pueden contener varios heteroátomos, que incluyen oxígeno, fósforo, azufre, nitrógeno y similares. Un ejemplo de un grupo de enlace A que contiene fósforo y oxígeno es un resto de fosfina representado por la estructura XIV:



en donde cada R^5 es alquilo divalente o alquilo divalente sustituido en forma inerte, con preferencia etileno o metileno.

25 Entre los grupos de enlace orgánico A que contienen heteroátomos se encuentran compuestos heterocíclicos que contienen un heteroátomo en una estructura de anillo. Los compuestos heterocíclicos pueden ser alifáticos o aromáticos. Los compuestos aromáticos heterocíclicos son de particular interés. Un ejemplo de tal compuesto aromático heterocíclico es una estructura de fosfazeno o triazina:



30 que puede estar sustituida con un grupo de fósforo-azufre en cualquiera o en todos los carbonos del anillo.

Algunos aditivos de fósforo-azufre de acuerdo con la invención incluyen los de cualquiera de las estructuras I, II o III, en las que el grupo de enlace orgánico A es un polímero orgánico. Los grupos A de enlace de polímero orgánico que están unidos a grupos de fósforo-azufre colgantes son las realizaciones preferidas de la invención. Una amplia gama de polímeros orgánicos puede servir como el grupo de enlace A, siempre que el polímero orgánico que se utiliza para formar el grupo de enlace orgánico A tenga grupos funcionales que puedan reaccionar para formar una unión para el enlace -T- o -S- (como puede ser el caso) de un grupo de fósforo-azufre.

35

Un polímero o copolímero que forma el grupo A puede tener un peso molecular medio ponderado de desde aproximadamente 500 a 300.000 o más. Sin embargo, aquéllos que tienen pesos moleculares medios ponderados

más bajos, tales como de 1000 a 20.000, en especial de 2000 a 10.000, tienden a dispersarse mejor en muchos polímeros, en especial homopolímeros y copolímeros de estireno y pueden ser más eficaces para proporcionar propiedades retardantes de llama.

5 Un tipo adecuado de polímero orgánico que se puede utilizar para formar el grupo de enlace orgánico A contiene o se modifica para contener una insaturación carbono-carbono alifática que se puede hacer reaccionar para formar una unión para un grupo de fósforo-azufre. Los ejemplos de polímeros orgánicos que contienen una insaturación carbono-carbono alifática incluyen homopolímeros de un dieno conjugado tal como butadieno, isopreno o ciclohexadieno, o copolímeros de dos o más dienos conjugados o de por lo menos un dieno conjugado y por lo menos un monómero copolimerizable diferente. Los ejemplos del último tipo incluyen copolímeros de butadieno o isopreno y 10 un monómero aromático de vinilo tal como estireno. Otro ejemplo de un polímero orgánico que contiene insaturación carbono-carbono alifática es un polímero o copolímero de un monómero que tiene dos grupos etilénicamente insaturados de reactividad desigual, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo y similares. El más reactivo de estos grupos se puede polimerizar preferentemente para formar un polímero que tiene insaturación etilénica colgante. Otro ejemplo más de un polímero orgánico que tiene insaturación carbono-carbono alifática es un poliéster de un 15 diácido alifático insaturado tal como ácido maleico o ácido fumárico (o los correspondientes diésteres o anhídridos).

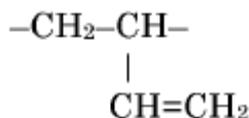
Un polímero orgánico se puede modificar de varias maneras para introducir una insaturación carbono-carbono alifática, y tales polímeros modificados se pueden utilizar para formar el grupo de enlace orgánico A. Una manera conveniente de introducir tal insaturación es a través de la reacción de un grupo reactivo en el polímero orgánico con un compuesto insaturado que contiene insaturación etilénica y un grupo correactivo que reacciona con el grupo 20 reactivo en el polímero orgánico para formar una unión. Por ejemplo, compuestos acrílicos, acrilatos, metacrílicos y metacrilatos de diversos tipos pueden reaccionar con grupos reactivos tales como grupos hidroxilo, éster, amino primario o secundario y similares para introducir la funcionalidad de acrilato o metacrilato a un polímero orgánico.

Otros polímeros orgánicos que se pueden utilizar para formar el grupo de enlace orgánico A contienen otros tipos de sitios reactivos a través de los cuales el polímero se puede adherir al enlace -T- o al átomo -S- de un grupo de 25 fósforo-azufre. Los ejemplos de tales grupos incluyen grupos epóxido y sustitución de halógeno (en particular cloro o bromo).

Una amplia variedad de resinas epoxi se puede utilizar para formar el grupo de enlace orgánico A. Los ejemplos de éstos incluyen los éteres de diglicidilo de compuestos fenólicos polihídricos tales como resorcinol, Catecol, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil etano), bisfenol F, bisfenol K, tetrametilbifenol, éteres de diglicidilo de glicoles alifáticos y poliéter glicoles tales como los éteres de diglicidilo de 30 alquilenglicoles C₂₋₂₄ y poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno) glicoles; éteres de poliglicidilo de resinas de novolac de fenol-formaldehído, resinas de fenol-formaldehído sustituidas con alquilo (resinas de novolac epoxi), resinas de fenol-hidroxibenzaldehído, resinas de cresol-hidroxibenzaldehído, resinas de dicitropentadieno-fenol y resinas de fenol sustituidas con dienclopenta dieno.

35 Los polímeros orgánicos útiles para formar el grupo de enlace orgánico A, y que están sustituidos con halógenos incluyen, por ejemplo, polímeros y copolímeros de monómeros halogenados tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilbencilo, y similares. En forma alternativa, se pueden introducir grupos halógeno sobre un polímero previamente preparado en un número de maneras. Se observa que los polímeros de cloruro de vinilbencilo forman aditivos de fósforo-azufre en los que los grupos de fósforo-azufre están unidos a un átomo de carbono 40 bencílico.

Un grupo A de enlace de polímero orgánico de particular interés es un residuo (después de la adición del grupo de fósforo-azufre para un enlace doble de carbono-carbono del polímero) de un polímero o copolímero de un dieno conjugado, y en especial un polímero o copolímero de butadieno o isopreno con por lo menos un monómero aromático de vinilo tal como estireno. Los copolímeros pueden ser de tipo aleatorio o de bloque. Los tipos de bloque de particular 45 interés son copolímeros de dos bloques, y copolímeros de tres bloques que contienen un bloque central de polibutadieno y bloques terminales de poliestireno. Los copolímeros de dos bloques son algo preferidos sobre los tipos de tres bloques para su uso en la formación del grupo de enlace orgánico A, particularmente para aplicaciones en compuestos aromáticos de polivinilo tales como poliestireno. Antes de introducir los grupos de fósforo-azufre, el copolímero contiene por lo menos 10% en peso de butadieno polimerizado. El butadieno se polimeriza para formar dos 50 tipos de unidad de repetición. Un tipo, denominado en la presente memoria "unidades de 1,2-butadieno", toma la forma

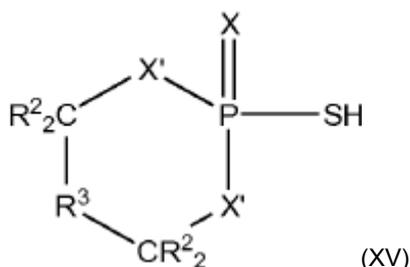


y así introduce grupos insaturados colgantes al polímero. El segundo tipo, denominado en la presente memoria "unidades de 1,4-butadieno", toma la forma -CH₂-CH=CH-CH₂- e introduce insaturación en la cadena de polímero principal. Un polímero aromático de butadieno/vinilo utilizado como el grupo A de enlace orgánico con preferencia 55 contiene por lo menos algunas unidades de 1,2-butadieno, antes de la adición del grupo de fósforo-azufre. De las unidades de butadieno en el polímero aromático de butadieno/vinilo, por lo menos 10%, con preferencia por lo menos

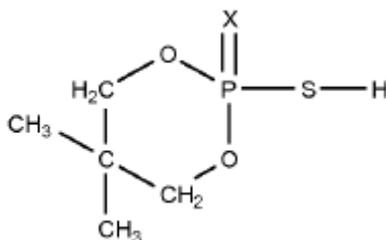
15% y con mayor preferencia por lo menos 20% e incluso con mayor preferencia por lo menos 25% son unidades de 1,2-butadieno, antes de la adición del grupo de fósforo-azufre. Las unidades de 1,2-butadieno pueden constituir por lo menos 50%, por lo menos 55%, por lo menos 60% o por lo menos 70% de las unidades de butadieno en el copolímero aromático de butadieno/vinilo antes de la adición del grupo de fósforo-azufre. La proporción de unidades de 1,2-butadieno puede ser superior a 85% o incluso superior a 90% de las unidades de butadieno en el copolímero de partida. Los métodos para preparar polímeros aromáticos de butadieno/vinilo con contenido controlado de 1,2-butadieno se describen por medio de J. F. Henderson y M. Szwarc en *Journal of Polymer Science* (D, Macromolecular Review), Volumen 3, pág. 317 (1968), Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi y H. Tadokoro en *J. Polym. Sci. A-2*, 9, págs. 43 a 57 (1971), J. Zymonas, E. R. Santee y H. James Harwood en *Macromolecules*, 6, págs. 129 a 133 (1973), y H. Ashitaka *et al.*, en *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 21, págs. 1853 a 1860 (1983).

Los polímeros de uno o más dienos conjugados se pueden someter a bromación con N-bromosuccinimida, por ejemplo, para proporcionar polímeros bromados alílicos. Tales polímeros bromados alílicos pueden conducir a grupos de enlace A en donde el grupo A está unido a el enlace -T- o -S- a través de átomos de carbono alílico.

Los aditivos de fósforo-azufre en la mayoría de los casos se pueden preparar directamente por el uso de química simple. Los materiales de partida de fósforo-azufre se preparan con facilidad al poner en contacto un dialcohol con P_2S_5 , que está disponible con facilidad como agente lubricante y una materia prima para la fabricación de biocidas. Los dialcoholes de la forma $HO-C(R^2)_2-R^3-C(R^2)_2OH$ (en la que R^2 y R^3 están de acuerdo con lo definido con respecto a la estructura I anterior) se pueden hacer reaccionar con P_2S_5 para formar materiales cíclicos de fósforo-azufre de partida que tienen la estructura XV:

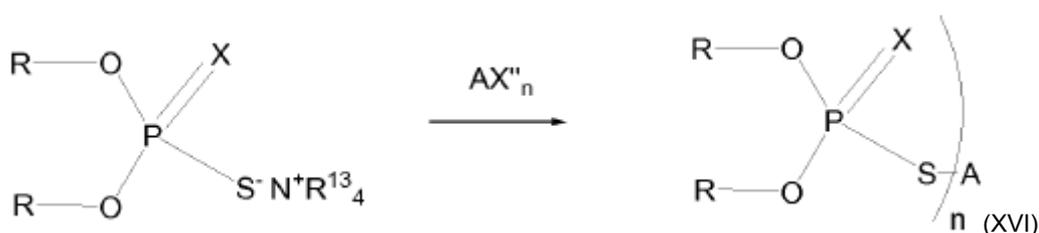


en la que X, X', R^2 y R^3 están de acuerdo con lo definido con anterioridad. Los compuestos de este tipo se pueden preparar por el uso de los métodos descritos en Chauhan, H. P. S.; Bhasin, C. P.; Srivastava, G.; Mehrotra, R. C., "Synthesis and characterization of 2-mercapto-2-thioxo-1,3,2-dioxaphospholanes and dioxaphosphorinanes", *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* (1983), 15(1), 99 a 104 y en Edmundson, "Cyclic Organophosphorus Compounds-III, Some Sterically Hindered Pyrophosphates", *Tetrahedron*, 1965, págs. 2379 a 2387. Un material de partida de fósforo-azufre preferido en especial es:



en el que X es al igual que con anterioridad, y con preferencia es azufre.

Los compuestos de partida de fósforo-azufre se pueden formar en las correspondientes sales de amina por medio de la mezcla con un compuesto de amina primaria, secundaria o, con preferencia, terciaria, y las sales de amina resultantes se pueden hacer reaccionar con un haluro orgánico para formar el agente retardante de llama de fósforo-azufre. Esta secuencia de reacción se realiza convenientemente en un disolvente para los materiales de partida y se puede realizar a temperatura ambiente, a una temperatura ligeramente reducida, o a alguna temperatura elevada por debajo de la temperatura de descomposición de los materiales de partida. Una temperatura de desde 10 a 100 °C es adecuada. La reacción se puede ilustrar en forma esquemática por medio del esquema de reacción idealizado XVI.

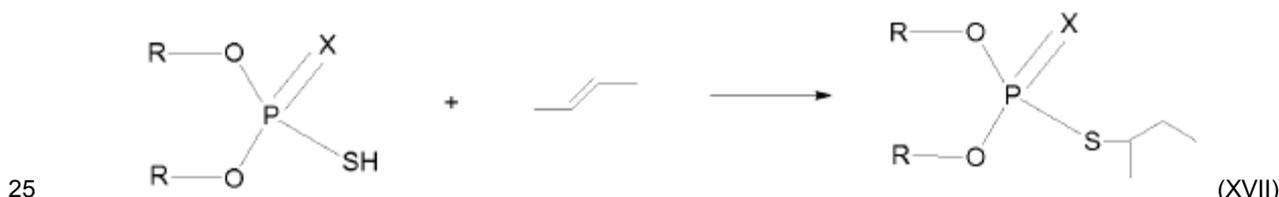


en donde cada R^{13} es en forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido en forma inerte, X^n es un halógeno, con preferencia cloro o bromo, y R, n, A y X están de acuerdo con lo definido con anterioridad.

5 Los compuestos de partida de fósforo-azufre también se pueden hacer reaccionar directamente con electrófilos tales como orto-dixilidicloruro, 1,4-dibromo-2-buteno, sin producir primero la sal de amonio, de acuerdo con lo descrito en Kaboudin, B.; Norouzi, H., *Synthesis*, 2004, 12, págs. 2035 a 2039.

10 El reactivo AX^n puede ser, por ejemplo, un alcano o alqueno sustituido con 1 o más, con preferencia 2 o más, con preferencia 2 a 4 átomos de halógeno, que con la mayor de las preferencias son cloro o bromo. Los ejemplos de tales alcanos y alquenos sustituidos incluyen dicloruro de 1,4-butano, dibromuro de 1,4-butano, dicloruro de 1,2 etileno, dibromuro de 1,2 etileno, dicloruro de 1,2-propileno, dibromuro de 1,2-propileno, 1,4-dibromo-2-buteno, 1,4-dicloro-2-buteno, y similares. El reactivo AX^n puede ser en cambio un compuesto aromático que está sustituido con uno o más grupos haloalquilo, en especial grupos bromometilo o clorometilo y en forma opcional otras sustituciones de anillo. Los ejemplos de tales compuestos aromáticos incluyen cloruro de bencilo, o- m- o p-xilidicloruro, o-, m- o p-xilidibromuro, 1,2,4,6-tetra(bromometil)benceno, 1,2,4,6-tetra(clorometil)benceno, 1,2,3,4,5,6-hexa(bromometil)benceno, 1,2,3,4,5,6-hexa(clorometil)benceno, 1,3,5-tris(bromometil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,3,5-tris(clorometil)-2,4,6-trimetilbenceno, poli(cloruro de vinilbencil), poli(bromuro de vinilbencilo) y copolímeros de poli(cloruro de vinilbencil) y/o poli(cloruro de vinilbencil) con por lo menos un monómero copolimerizable diferente, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

20 En otra vía para producir los aditivos de fósforo-azufre, el material de partida de fósforo-azufre se pone en contacto directamente con un compuesto que tiene uno o más enlaces dobles alifáticos de carbono-carbono, de acuerdo con lo mostrado en forma esquemática en la secuencia de reacción XVII. La reacción se puede llevar a cabo en un disolvente para los materiales de partida, y se puede llevar a cabo a cualquier temperatura conveniente por debajo de la temperatura de descomposición de los materiales de partida. Una temperatura de desde 0 a 100 °C es adecuada. La secuencia de reacción XVII es:



25 en la que  representa un compuesto que tiene un enlace doble de carbono-carbono. El enlace doble de carbono-carbono puede ser de la configuración cis o trans. Las reacciones de este tipo se describen, por ejemplo, en Mehbah *et al.*, *Phosphorous, Sulfur and Silicon and The Related Elements* **1992**, 73, págs. 49 a 56.

30 El compuesto insaturado puede contener únicamente un enlace doble de carbono-carbono, o puede contener dos o más de tales enlaces dobles. Si están presentes múltiples enlaces dobles, pueden estar o no estar conjugados, pero por lo menos uno de ellos no es de carácter aromático. Los enlaces dobles pueden estar presentes en una estructura de anillo no aromática. Los ejemplos de compuestos de olefinas adecuados incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, T o 2-buteno, 1 o 2- penteno, olefinas alfa superiores tales como 1-hexeno y 1-octeno, butadieno, isopreno, ciclopenteno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, 1,5,9-dodecatrieno, estireno, divinilbenceno, trivinilbenceno, norborneno de etilideno, norborneno, norbornadieno, vinilciclohexeno, ciclooctadieno, 1,6-octadieno, compuestos y aductos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato, polímeros y copolímeros de butadieno y/o isopreno (que incluyen copolímeros de bloque o aleatorios de butadieno con un monómero aromático de vinilo tal como estireno),

40 El material de partida de fósforo-azufre se puede poner en contacto con un compuesto de oxirano, tal como una resina epoxi de acuerdo con lo descrito con anterioridad, para producir un compuesto de fósforo-azufre retardante de llama útil en la invención. En este caso, el grupo -T-H se hace reaccionar con un grupo epoxi, lo que abren el anillo epóxido y forma un grupo -OH (correspondiente al átomo de oxígeno del anillo de oxirano). Esta reacción se puede llevar a cabo en un disolvente para los materiales de partida, de una temperatura ligeramente por debajo de la temperatura ambiente a la temperatura de descomposición de los materiales de partida. Una temperatura de desde 10 °C a 100 °C es adecuada. Esta reacción se puede catalizar si se desea.

El aditivo de fósforo-azufre es útil como aditivo de retardante de llama para una variedad de polímeros combustibles. "Combustible" aquí simplemente significa que el polímero es capaz de quemarse. El polímero combustible puede ser un polímero termoplástico o termoestable.

5 Los polímeros combustibles de interés incluyen poliolefinas tales como polietileno (que incluyen copolímeros de etileno tales como copolímeros de etileno- α -olefina, polipropileno y similares); policarbonatos y mezclas de policarbonatos
 10 tales como mezclas de un policarbonato con un poliéster, una resina de acrilonitrilo-estireno-butadieno, una resina de estireno-acrilonitrilo o poliestireno; poliamidas; poliésteres; resinas epoxi; poliuretanos; poliisocianuratos, y polímeros aromáticos de vinilo (que incluyen homopolímeros aromáticos de vinilo, copolímeros aromáticos de vinilo, mezclas de uno o más homopolímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo con otro polímero, tales como
 15 resinas de poli(óxido de fenileno) y polímeros aromáticos de vinilo modificados con caucho); resinas de éster vinílico; resinas de éster vinílico termoplástico o termoestable, al igual que otros polímeros inflamables en los que el aditivo de fósforo-azufre se puede disolver o dispersar.

Las poliolefinas son polímeros de particular interés. Los polímeros de poliolefina son polímeros de interpolímeros que
 15 contienen unidades repetidas derivadas por la polimerización de una α -olefina. Las olefinas α particularmente adecuadas tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con preferencia de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono, e incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Los polímeros de α -olefina preferidos son homopolímeros de etileno o propileno e interpolímeros de etileno con una α -olefina C_3-C_8 . El polímero de α -olefina puede contener también, en una forma polimerizada, uno o más monómeros diferentes que son
 20 interpolimerizables con la α -olefina y que contienen un grupo alifático o cicloalifático. Tales monómeros incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico o metacrílico y anhídridos de ácido tales como anhídrido maleico. El polímero de α -olefina con preferencia contiene por lo menos 75% en peso, con preferencia por lo menos 95% en peso, de monómeros de α -olefina polimerizados. Con mayor preferencia, el polímero de α -olefina es un polímero interpolimérico de por lo menos 85% en peso de etileno polimerizado, y hasta 15% en peso de otra α -olefina. Los polímeros de α -olefina particularmente adecuados incluyen polietileno de baja densidad (LDPE, por su sigla en inglés), cuyo término se utiliza en la presente memoria para designar los homopolímeros de polietileno
 25 realizados en un proceso de alta presión de polimerización de radicales libres. Los productos de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, por su sigla en inglés) y polietileno de alta densidad (HDPE, por su sigla en inglés) también son útiles en la presente memoria. Los polímeros LLDPE que tienen una distribución homogénea del comonomero se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.645.992 para Elston y las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.026.798 y 5.055.438 para Canich también son útiles. Otro tipo útil de polímero de α -olefina es un polímero de olefina sustancialmente lineal de acuerdo con lo descrito en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.272.236 y 5.278.272. Otro polímero de olefina adecuado más es un homopolímero o interpolímero de propileno. Un interpolímero de propileno puede ser un interpolímero de propileno y uno o más monómeros diferentes tales como otra α -olefina, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido itacónico,
 30 ácido maleico, y anhídrido maleico.

Otro polímero combustible de particular interés es un polímero aromático de vinilo. Un polímero "aromático de vinilo" es un polímero de un compuesto aromático que tiene un grupo etilénicamente insaturado polimerizable unido
 40 directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Los polímeros aromáticos de vinilo adecuados incluyen homopolímeros de monómeros aromáticos de vinilo y copolímeros de los mismos con hasta 50% en peso de uno o más compuestos insaturados copolimerizables etilénicamente. El polímero aromático de vinilo o copolímero se puede utilizar solo o como una mezcla con otro polímero aromático de vinilo o copolímero y/o con un polímero de un tipo diferente (tal como, por ejemplo, un poli(óxido de fenileno) o poli-1,6-(2,6-dimetilfenil)éter. El polímero aromático de vinilo con preferencia tiene un peso molecular medio ponderado de desde 100.000 a 350.000, medido por el uso de cromatografía de exclusión por tamaño. Los monómeros aromáticos de vinilo adecuados incluyen materiales no
 45 sustituidos tales como estireno, divinilbenceno y naftaleno de vinilo, al igual que compuestos que están sustituidos en el grupo etilénicamente insaturado (tal como, por ejemplo metilestireno alfa), y/o o están sustituidos en el anillo. Los monómeros aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo incluyen aquéllos que tienen halógeno, alcoxilo, nitro o grupos alquilo no sustituidos o sustituidos unidos directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Los ejemplos de tales monómeros aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo incluyen 2- o 4-bromoestireno, 2- o 4-cloroestireno, 2- o 4-metoxiestireno, 2- o 4-nitroestireno, 2- o 4-metilestireno, etilestireno y 2,4-dimetilestireno. Los monómeros copolimerizables adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, acrilonitrilo, anhídrido maleico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, alcohol de vinilo, ciertas amidas, y polímeros espumados de butadieno de cualquiera de estos tipos son de interés.

55 Las resinas de éster vinílico termoplásticas y termoestables de acuerdo con lo descrito, por ejemplo, en "Vinyl Ester Polymers", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark *et al.*, ed., Vol. 17, págs. 393 a 445 (1989), también son de particular interés.

Un polímero combustible de particular interés es un polímero o copolímero de un monómero aromático de vinilo, tal como un polímero o copolímero estireno de acuerdo con lo descrito con anterioridad, un polímero de estireno-acrilonitrilo (SAN, por su sigla en inglés), un poliestireno modificado con caucho (tal como un poliestireno de alto impacto), o una resina de estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS, por su sigla en inglés). El poliestireno es un polímero combustible preferido en especial.

Otro polímero combustible de particular interés es un copolímero de bloque o de injerto aleatorio de butadieno y por lo menos un monómero aromático de vinilo. Entre éstos, se prefieren los copolímeros de bloque, y se prefieren especialmente los copolímeros de dos bloques o de tres bloques de butadieno y estireno.

5 El polímero combustible puede ser (ya sea antes o después de la incorporación del aditivo de fósforo-azufre) de la forma de cualquier tipo de artículo fabricado, que incluye sin limitación una película, una lámina, una fibra, una espuma o un artículo moldeado.

10 Los polímeros combustibles espumados de cualquiera de los tipos anteriores son de particular interés, ya que encuentran aplicaciones en vehículos y construcción en los que las características del fuego son preocupantes. Un polímero combustible espumado tiene adecuadamente una densidad de espuma de desde 0,5 a 30 libras por pie cúbico (pcf, por su sigla en inglés) (8 a 480 kg/m³), en especial de 0,8 a 10 pcf (12,8 a 160 kg/m³) y con la mayor de las preferencias de 1 a 4 pcf (16 a 64 kg/m³). Un polímero combustible espumado se puede fabricar a través de cualquier proceso adecuado, que incluye procesos de extrusión, los procesos de formación de espuma reactivos y procesos de perlas expandidas. Los aditivos de fósforo-azufre de las invenciones a menudo son adecuados para la fabricación de espumas de polímero extruidas, debido a que los compuestos en muchos casos tienen suficiente estabilidad térmica, de acuerdo con lo indicado por la prueba de temperatura de pérdida de peso del 5% que se describe a continuación, para introducirse en el proceso de extrusión de espuma por medio del cual se fabrica la espuma. La espuma de poliestireno extruida y la espuma de perlas de poliestireno expandidas son polímeros combustibles preferidos en especial.

20 Se utiliza suficiente del aditivo de fósforo-azufre para mejorar el rendimiento del polímero combustible en una o más pruebas de fuego estándar. Una de estas pruebas es una prueba de índice de oxígeno limitante (LOI), que evalúa el contenido mínimo de oxígeno en la atmósfera que es necesario para soportar la combustión del polímero. El LOI se determina convenientemente de acuerdo con ASTM D2863. El polímero combustible que contiene el compuesto de fósforo-azufre con preferencia tiene un LOI de por lo menos 2%, con mayor preferencia por lo menos 3%, mayor que el del polímero combustible solo. Cuando el polímero combustible es un poliestireno, el LOI de la mezcla del aditivo FR de poliestireno es por lo menos 20%, con mayor preferencia por lo menos 23% e incluso con mayor preferencia por lo menos 25%. Otra prueba del fuego es una medida de tiempo de extinción, conocida como FP-7, que está determinada de acuerdo con el método descrito por A. R. Ingram en *J. Appl. Poly. Sci.* 1964, 8, págs. 2485 a 2495. Esta prueba mide el tiempo requerido para que las llamas se extingan cuando una muestra de polímero está expuesta a una llama inflamable bajo condiciones especificadas, y luego se retira la fuente de ignición. En general, Los valores de FP-7 deben ser lo más bajos posible. Para un polímero de poliestireno que contiene el aditivo FR descrito en la presente memoria, se desea un valor de FP-7 de menos de 10 segundos, con preferencia menos de 5 segundos, incluso con mayor preferencia menos de 2 segundos. En general, estos resultados se pueden obtener cuando el aditivo FR de fósforo-azufre constituye de 1 a aproximadamente 15, con preferencia de 1 a aproximadamente 6 por ciento en peso del polímero combustible compuesto.

35 El aditivo FR de fósforo-azufre se mezcla en el polímero combustible fundido antes de la extrusión. Debido a esto, el aditivo FR de fósforo-azufre debe ser térmicamente estable a la temperatura a la que se procesa el polímero fundido. Esta temperatura, para muchos polímeros combustibles, en forma típica se encuentra por encima de 150 °C, y para muchos polímeros combustibles de particular interés (tales como poliestireno) se encuentra por encima de 200 °C, o incluso 220 °C o superior.

40 Un indicador útil de estabilidad térmica es una temperatura de pérdida de peso del 5%, que se mide por medio de análisis termogravimétrico de la siguiente manera: se analizan ~10 miligramos del aditivo FR de fósforo-azufre por el uso de un dispositivo de TA Instruments modelo Hi-Res TGA 2950 o un dispositivo equivalente, con un flujo de 60 mililitros por minuto (ml/min) de nitrógeno gaseoso y una tasa de calentamiento de 10 °C/min sobre un intervalo de desde temperatura ambiente (nominalmente 25 °C) a 600 °C. La masa perdida por la muestra se controla durante el paso de calentamiento, y la temperatura a la que la muestra ha perdido 5% de su peso inicial se designa la temperatura de pérdida de peso del 5% (5% de WLT). Este método proporciona una temperatura a la que una muestra experimenta una pérdida de peso acumulativa de 5% en peso, sobre la base del peso de la muestra inicial. El aditivo de fósforo-azufre debe exhibir un 5% de WLT de por lo menos la temperatura a la que el polímero combustible se debe procesar por fusión (para mezclarlo con el aditivo FR de fósforo-azufre o para procesar la mezcla en una espuma). Debido a que se utiliza en una operación de procesamiento por fusión con un polímero combustible, el aditivo FR de fósforo-azufre debe tener un 5% de WLT de por lo menos 150 °C. El 5% de WLT con preferencia es por lo menos 200 °C, con mayor preferencia por lo menos 225 °C, incluso con mayor preferencia por lo menos 240 °C, y aún con mayor preferencia por lo menos 250 °C, particularmente cuando el polímero combustible es poliestireno.

55 También es posible mezclar el aditivo de fósforo-azufre con un polímero combustible por el uso de otros métodos, tales como su mezcla en una solución del polímero combustible, por medio de su adición en un proceso de polimerización en suspensión o polimerización en emulsión, o de otras maneras.

Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención pueden incluir otros aditivos tales como otros aditivos de retardante de llama, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz ultravioleta, agentes de nucleación, antioxidantes, agentes espumantes, rellenos, agentes de reticulación y/o de injerto, depuradores de ácido y agentes colorantes.

Las mezclas de polímeros que contienen aditivos FR de fósforo-azufre de acuerdo con la invención se pueden fundir o procesar en solución para formar una amplia variedad de productos. Los productos espumados (celulares o expandidos) son de interés debido a su uso en varios edificios y aplicaciones automotrices, en los que la reacción al fuego es una preocupación. Los polímeros expandidos de polímeros aromáticos de vinilo y los polímeros y copolímeros de butadieno, de acuerdo con lo descrito con anterioridad, son de particular interés. Los polímeros no celulares también se pueden fabricar de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no para limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

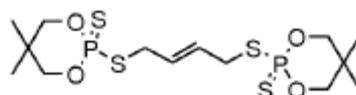
Ejemplo 1

A una solución agitada de 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (8,19 g, 41 mmol) en tolueno (110 ml) se le añade trietilamina (4,2 g, 41 mmol). Se calienta la mezcla a 45 °C. A la mezcla resultante se le añade 1,3,5-tris(bromometil)-2,4,6-trimetilbenceno (5,0 g, 13 mmol) y se calienta la mezcla a reflujo durante 14 horas. Luego se diluye la solución con cloruro de metileno (150 ml), se lava con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (100 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido blanco. Se recristaliza el producto en acetonitrilo para producir 8,0 g (85%) de sólido blanco, 2,2',2''-[2,4,6-trimetil-1,3,5-fenilenetris(metiltilio)]tris[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2',2''-disulfuro. La estructura del producto es:

El 5% de WLT para este material es 283 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 3,1% del producto en 96,9% de poliestireno tienen un LOI de 24,2% y un valor de FP-7 de 2,8 segundos. La espuma de poliestireno (2,54 pcf, ~40 kg/m³ de densidad) hecha a partir de la misma mezcla exhibe un LOI de 27% y un valor de FP-7 de 1,1 s.

Ejemplo 2

A una solución agitada de 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (10,0 g, 50 mmol) en tolueno (70 ml) se le añade trietilamina (5,0 g, 50 mmol), para formar la sal de trimetilamonio. Se calienta la mezcla a 45 °C. A la mezcla resultante se le añade 1,4-dibromobut-2-eno (5,34 g, 25 mmol) y se calienta la mezcla a reflujo durante 1 hora. Luego se lava la solución con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (50 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido blanco. Se suspende el producto bruto en etanol (40 ml) y se filtra para producir 8,7 g (80%) de un sólido blanco, 2,2'-[2-buteno-1,4-diilbis(metiltilio)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2'-disulfuro, que tiene la estructura:



Se evalúa la estabilidad térmica del 2,2'-[2-buteno-1,4-diilbis(metiltilio)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2'-disulfuro por medio de análisis termogravimétrico de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La muestra exhibe un 5% de WLT de 241 °C en esta prueba. Protón y ³¹P NMR en la muestra muestran los siguientes picos:

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 5,82 (m, 2H), 4,17 (m, 4H), 3,95 (m, 4H), 3,62 (m, 4H), 1,24 (s, 6H), 0,93 (s, 6H).

³¹P NMR (CDCl₃ vs. H₃PO₄)δ: 89,23.

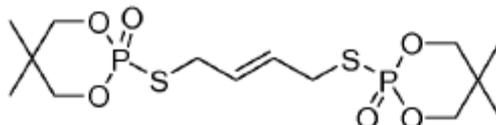
Se mezcla en fusión una porción de la muestra con una resina de poliestireno a una relación de peso de 4:96. Se muelen las mezclas de fusión solidificadas por el uso de un triturador de laboratorio Wiley y un tamaño de criba de 3 milímetros (mm). Se moldean por compresión alícuotas de 25 a 27 g de las mezclas fundidas molidas en placas que miden 100 mm x 100 mm x 1,5 mm por el uso de una prensa de platina hidráulica Pasadena (Modelo # BL444-C-6M2-DX2357) que funciona a una temperatura de punto de ajuste de 180 °C con un tiempo de aplicación de presión de 5 min. y una presión aplicada de 25.000 libras por pulgada cuadrada (psi) (172 MPa). Se cortan las placas moldeadas en tiras para las pruebas del Índice de oxígeno limitante (LOI) y FP-7. Se evalúa el LOI de acuerdo con ASTM D 2863, y se halla que es 26,5%. Se evalúa FP-7 de acuerdo con lo descrito con anterioridad y se halla que es 1,9 s.

Se prepara un concentrado de 10 % en peso, sobre la base del peso del concentrado, del aditivo de fósforo-azufre en poliestireno por medio de la mezcla del 2,2'-[2-buteno-1,4-diilbis(metiltilio)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2'-disulfuro y poliestireno. Se combina en fusión la mezcla con el poliestireno por el uso de un extrusor cónico de doble tornillo Haake RHEOCORD™ 90 equipado con una boquilla de trenzado. El extrusor tiene tres zonas de temperatura que funcionan a temperaturas de punto de ajuste de 135 °C, 170 °C y 180 °C y una temperatura de punto de ajuste de boquilla de 180 °C. Se enfrían las hebras extruidas en un baño de agua y se cortan en pélets de aproximadamente 5 mm de longitud. Se convierten los pélets en una espuma, en secuencia, por el uso de un extrusor de un solo tornillo de 25 mm con tres zonas de calentamiento, una sección de mezcla del agente espumante, una sección más fría y una boquilla acanalada de 1,5 mm ajustable. Las tres zonas de

calentamiento funcionan a temperaturas de punto de ajuste de 115 °C, 150 °C y 180 °C y la zona de mezcla funciona a una temperatura de punto de ajuste de 200 °C. Se alimenta dióxido de carbono (4,5 partes en peso (pbw) por 100 pbw de peso combinado de los pélets del concentrado y los pélets de poliestireno adicionales) en la sección de mezcla del agente espumante por el uso de dos diferentes bombas de jeringa RUSKA™ (Chandler Engineering Co.). Se mezclan en seco de manera conjunta los pélets del concentrado y los pélets de poliestireno adicional con 0,05 % en peso, sobre la base de peso de mezcla en seco, de estearato de bario como lubricante de tornillo. Se seleccionan la proporción de los pélets del concentrado y los pélets de poliestireno adicional para proporcionar una concentración final de aditivo FR de 4,2% en peso. Se añade la mezcla seca a la tolva de alimentación del extrusor y se alimenta a una tasa de 2,3 kg/h. Se mantiene la presión en la sección de mezcla por encima de 1500 psi (10,4 MPa) para proporcionar un gel de polímero que tiene una mezcla uniforme y promueve la formación de una espuma con una sección transversal uniforme. Los refrigeradores disminuyen la temperatura del gel espumable a 120 °C a 130 °C. Se ajusta la abertura de la boquilla para mantener una contrapresión de boquilla de por lo menos 1000 psi (6,9 MPa). El gel espumable se expande a medida que sale de la boquilla para formar una espuma de poliestireno que tiene una densidad aparente de ~2,5 pcf (~40 kg/m³). El LOI para la espuma es 24,7%, y FP-7 es 4,9 segundos.

15 Ejemplo 3

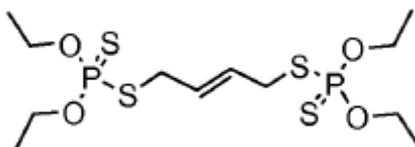
Se suspende una mezcla de N,N-dietiletanaminio, 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano- 2-tiolato-2-óxido (7,5 g, 27 mmol) y 1,4-dibromobuteno (2,84 g, 13,2 mmol) en 50 ml de etanol y se somete a reflujo durante 5 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se concentra bajo presión reducida. Se disuelve el residuo resultante en cloruro de metileno (100 ml), se lava con agua (40 ml), se seca y se concentra para producir 3,60 g (66%) de sólido blanco, 2,2'-[2-buteno-1,4-diilbis(metiltio)]bis[5,5-dimetil-1,3,2- dioxafosforinano]-2,2'-dióxido, que tiene la estructura:



El 5% de WLT para este material es 255 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 4% del producto en 96% de poliestireno tienen un LOI de 22% y un valor de FP-7 de 5,7 s.

Ejemplo de Referencia 4 (no se encuentra dentro del alcance de la invención)

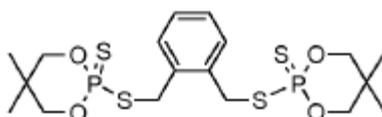
25 A una solución agitada de la sal de amonio de ácido ditioposfórico O,O-dietil éster (15,8 g, 78 mmol) en etanol (130 ml) a 80 °C se le añade 1,4-dibromo-2-buteno (7,55 g, 35 mmol) en porciones. Se enfría la mezcla resultante, se diluye con agua (150 ml) y se extrae con cloruro de metileno (3 x 100 ml). Se seca la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra bajo presión reducida para producir 15 g (99%) de ácido ditioposfórico O,O'-dietil éster de S-[4-(dietoxi-tiofosforilsulfanil)-but-2-enil], que tiene la estructura:



30

Ejemplo 5

35 A una solución agitada de 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (8,0 g, 40 mmol) en tolueno (70 ml) se le añade trietilamina (4,0 g, 40 mmol). Se calienta la mezcla a 45 °C. A la mezcla resultante se le añade o-xilildicloruro (3,51 g, 20 mmol) y luego se calienta la mezcla a reflujo durante 1 hora. Se lava la solución con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (50 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido blanco. Se suspende el producto bruto en etanol (40 ml) y se filtra para producir 7,8 g (78%) de sólido blanco, 2,2'-[1,2-fenilenbis(metiltio)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2'-disulfuro, que tiene la estructura:



40 El 5% de WLT para este material es 240 °C. Protón, ¹³C y ³¹P NMR en la muestra muestran los siguientes picos:

¹H NMR (CDCl₃) δ: 7,40 (m, 2H), 7,25 (m, 2H), 4,32 (d, J = 12 Hz, 4H), 4,11 (m, 4H), 3,88 (m, 4H), 1,24 (s, 6H), 0,86(s, 6H).

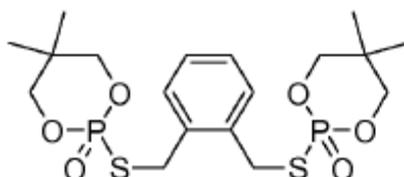
¹³C NMR (CDCl₃) δ: 135,22, 135,12, 131,20, 128,76, 77,75, 77,64, 34,57, 34,54, 32,72, 32,64, 22,34, 22,14.

^{31}P NMR (CDCl_3) δ : 87,49.

Las placas hechas a partir de una mezcla de 3% del producto en 97% de poliestireno tienen un LOI de 23% y un valor de FP-7 de 3,5 s. La espuma de poliestireno hecha a partir de la misma mezcla exhibe un LOI de 23,3% y un valor de FP-7 de 5,3 s.

5 Ejemplo 6

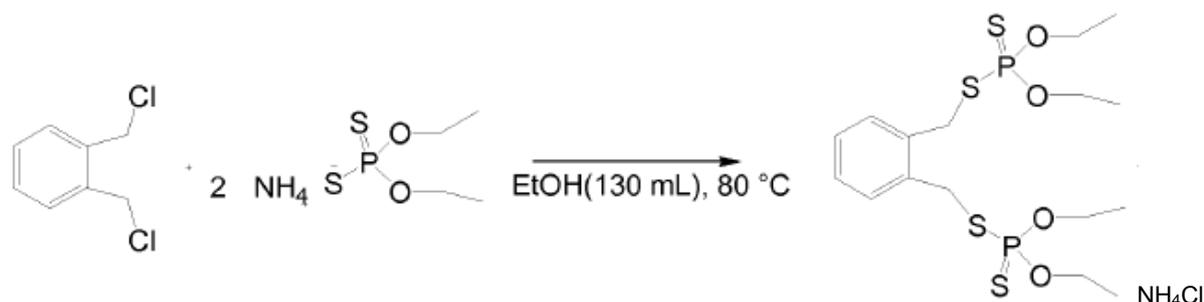
Se suspende una mezcla de N,N-dietiletanaminio, 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-tiolato-2-óxido (6,2 g, 22 mmol) y dicloruro de o-xililo (1,94 g, 11 mmol) en 50 ml de etanol y se somete a reflujo durante 5 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se concentra bajo presión reducida. Se disuelve el residuo resultante en cloruro de metileno (100 ml), se lava con agua (40 ml), se seca y se concentra para producir 3,6 g (70%) de un sólido blanco, 2,2'-[1,2-fenilendis(metil)io]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2'-dióxido, que tiene la estructura:



El 5% de WLT para este material es 247 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 2,5% del producto en 97,5% de poliestireno tienen un LOI de 21,5 y un valor de FP-7 de 11,4 s.

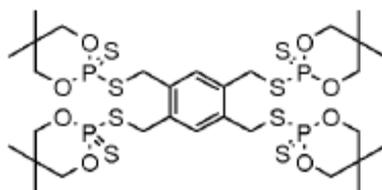
Ejemplo de Referencia 7 (no se encuentra dentro del alcance de la invención)

Se pesa sal de amonio de O,O'-dietilditiofosfato (14,13 g, 69,50 mmol) en un vaso de precipitados y luego se disuelve en etanol (130 ml). Y luego se coloca el vaso de precipitados en un baño de agua caliente (80 °C) y se coloca en agitación. Cuando los contenidos en el vaso de precipitados alcanzan 80 °C, α,α' -dicloro-o-xileno (5,53 g, 31,59 mmol) se añade en porciones. Se agita la reacción durante 3 horas a 80 °C, después de lo cual el vaso de precipitados de la reacción contiene cloruro de amonio precipitado. Se vierten los contenidos del vaso de precipitados en un embudo de decantación y se añade agua desionizada para disolver el cloruro de amonio. Se utiliza cloruro de metileno (3 veces) para extraer el producto S,S'-(1,2-fenilendis(metil)io)-O,O',O',O'-tetraetilfosforoditioato fuera de la fase acuosa/etanol. Se seca la fase orgánica aislada sobre MgSO_4 anhidro. Se filtra el cloruro de metileno del MgSO_4 y se seca en un rotavapor, dejando un aceite. Luego se coloca el aceite bajo vacío durante varias horas para eliminar cualquier etanol restante. Después de dejar el aceite durante varios días, se forman cristales de S,S'-(1,2-fenilendis(metil)io)-O,O',O',O'-tetraetilfosforoditioato en el matraz. Se aíslan estos cristales y se halla que tienen un punto de fusión de 33 a 34,5 °C. El producto tiene un 5% de WLT de 225 °C. Un esquema de reacción idealizado es el siguiente:



Ejemplo 8

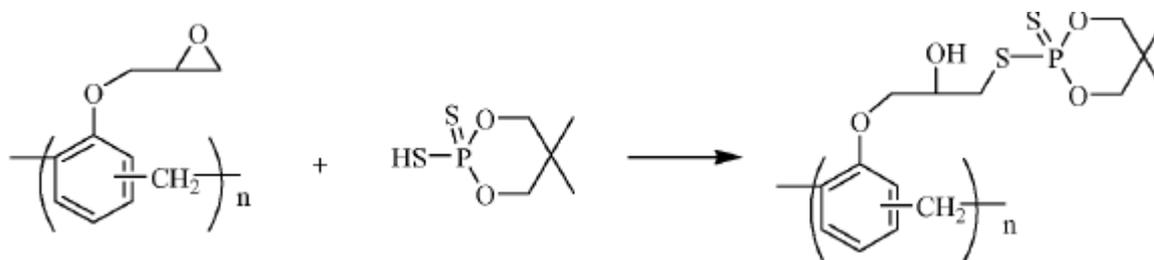
A una solución agitada de 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (9,70 g, 48 mmol) en tolueno (110 ml) se le añade trietilamina (4,80 g, 48 mmol). Se calienta la mezcla a 45 °C. A la mezcla resultante se le añade 1,2,4,6-tetra(bromometil)benzoceno (5,0 g, 11 mmol) y se calienta la mezcla a reflujo durante 14 horas. Luego se filtra la solución de tolueno, y se suspende el precipitado en una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (100 ml). Se filtra el precipitado, se seca para producir un sólido blanco, 2,2',2'',2'''-[1,2,4,6-fenileno]tetra(metil)io]tetra[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2',2'',2'''-sulfuro. El rendimiento es de 9,4 g (93%). La estructura del producto es:



El 5% de WLT para este material es 281 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 2,8% del producto en 97,2% de poliestireno tienen un LOI de 24,3% y un valor de FP-7 de 5,6 s.

Ejemplo 9

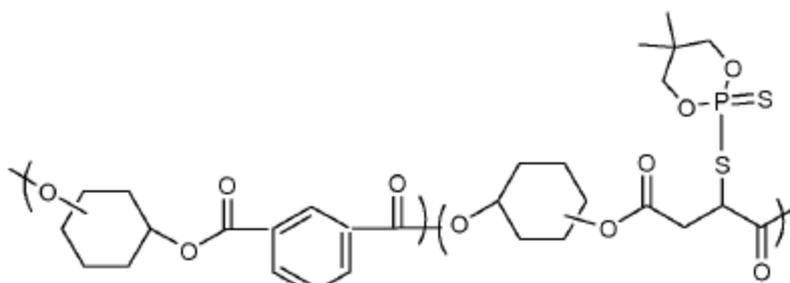
- 5 Se disuelve una resina novolaca epoxi que tiene un M_n informado de 570 y aproximadamente 3,6 unidades de epóxido/molécula (10,4 g) en 50 ml de tolueno con agitación. A esto se le añade 11,2 g de 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano-2-sulfuro, junto con unos 40 ml adicionales de tolueno. Se agita la mezcla bajo nitrógeno. Después de 30 minutos, se añaden 50 ml de cloruro de metileno para formar una mezcla homogénea. Después de agitar durante 18 horas a temperatura ambiente, se recupera el producto por medio de precipitación en 600 ml de hexano. Se seca el producto durante la noche en un horno de vacío a 70 °C. La reacción idealizada está representada en forma esquemática de la siguiente manera:



El 5% de WLT para este material es 239 °C.

Ejemplo 10

- 15 Se prepara un poliéster insaturado a partir de ciclohexanedimetanol (una mezcla 50/50 de 1,4 y 1,3-isómero), maleato de dimetilo y ácido isoftálico. La relación molar de maleato/isoftalato es 48:52, el peso molecular medio ponderado del poliéster insaturado (por GPC, en relación con el poliestireno) es 2620 y su temperatura de transición vítrea (T_g) es 20 °C. Se disuelven el poliéster insaturado (30,0 g) y piridina anhidra (4 ml) en 100 ml cloruro de metileno, y a la solución se le añade cloruro de tereftaloilo (4,5 g). Después de agitar bajo nitrógeno durante 1 hora, se añade metanol (5 ml). Se lava la solución de polímero con 100 ml de 1,0 N HCl, y se aísla el producto por medio de precipitación en metanol (1 litro). Se seca el producto durante la noche en un horno de vacío a 50 °C. Se disuelven el poliéster insaturado resultante (15,0 g) y 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano-2-sulfuro (8,0 g, 40 mmol) en 20 ml de 1,2-dicloroetano y se somete a reflujo la solución durante 19 horas. La solución se diluye por medio de la adición de 75 ml de 1,2-dicloroetano, y se aísla el producto por medio de precipitación en 500 ml de metanol. Se seca el producto durante la noche en un horno de vacío a 50 °C. El peso molecular medio ponderado del producto es 5620. Su T_g es 50 °C. El 5% de WLT para este producto es 276 °C. La estructura idealizada de las unidades repetidas del polímero está representada como:

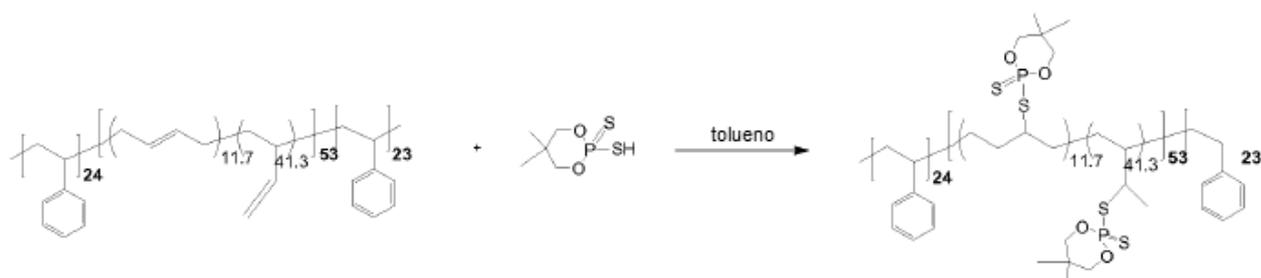


- 30 Las placas hechas a partir de una mezcla de 19% del producto en 81% de poliestireno tienen un LOI de 24,3 y un valor de FP-7 de 1,3.

Ejemplo 11

A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un eje de agitación, un condensador de reflujo con una entrada de nitrógeno y un embudo de adición se le añade 38,18 g (0,195 mol) de 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano-2-sulfuro y 60 ml de tolueno para formar una suspensión blanca. El matraz

5 luego se calienta a 85 °C para formar una solución. Luego se añade gota a gota un copolímero de
 10 estireno-butadieno-estireno (SBS, por su sigla en inglés) de tres bloques (10 g, 0,097 mol) disuelto en 80 ml de tolueno
 a temperatura ambiente más de 40 minutos a la solución calentada. El copolímero de SBS utilizado en este ejemplo
 contiene un bloque central de polibutadieno que tiene un promedio de 53 unidades de monómero, de las cuales
 aproximadamente 22% son unidades de 1,4-butadieno y 78% son unidades de 1,2-butadieno. Los bloques terminales
 de poliestireno son 23 a 24 unidades de monómero de longitud, en promedio. Luego se deja agitar la reacción bajo
 nitrógeno durante 68 horas a 85 °C. Luego se enfría la solución de reacción, se diluye con 200 ml de tolueno y se lava
 dos veces con KOH (aq) y una vez con agua. Luego se precipita la solución de polímero en metanol y se seca durante
 5 horas en un horno de vacío a 40 °C. Se vuelve a disolver el polímero en 200 ml de tolueno, se lava dos veces con
 agua, se seca sobre MgSO₄, se precipita una segunda vez en 2 L de metanol y se seca durante la noche en un horno
 de vacío a 40 °C. Se recolectan 19,36 g de polvo de polímero blanco (67,12% de rendimiento). La reacción idealizada
 se puede representar en forma esquemática de la siguiente manera:



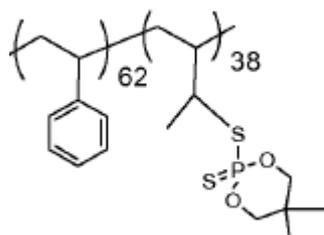
15 La NMR de protones en CDCl₃ muestra que 5% de los enlaces dobles alifáticos en el polímero de partida permanecen
 sin reaccionar. El análisis GPC en THF frente a los estándares de poliestireno muestra que se produce una pequeña
 cantidad de acoplamiento polimérico, ya que el producto tiene un M_n de 128,560 y un M_w de 147.330.

El 5% de WLT para el producto es 242 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 3,6% del producto en 96,4% de
 poliestireno tienen un LOI de 24,2 y un valor de FP-7 de 4,2.

Ejemplo 12

20 Se introducen los grupos de fósforo-azufre sobre un copolímero de dos bloques de SB de una manera análoga a la
 descrita en el Ejemplo 11. A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un eje de agitación, un
 condensador de reflujo con una entrada de nitrógeno y un embudo de adición se le añade 27,85 g (0,14 mol) de
 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2- dioxafosforinano-2-sulfuro y 45 ml de tolueno (suspensión blanca). Se sumerge la
 25 mezcla de reacción en un baño de aceite ajustado a 85 °C y se disuelve el
 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano-2-sulfuro en el tolueno. Luego se añade gota a gota el copolímero de
 dos bloques de estireno-butadieno (10 g de polímero, 0,07 mol de bloque de polibutadieno) disuelto en 80 ml de
 tolueno a temperatura ambiente más de 35 minutos a la solución calentada. Se deja calentar y agita la reacción bajo
 nitrógeno durante 70 horas. Se enfría la solución de reacción, se diluye con 200 ml de tolueno y se lava dos veces con
 30 KOH acuoso y una vez con agua. Se precipita el polímero en 2 L de metanol y se seca durante la noche bajo vacío a 70
 °C. Se vuelve a disolver el polímero en 250 ml de tolueno, se seca sobre MgSO₄, se filtra, se precipita en 2 L de
 metanol y se seca durante la noche en un horno de vacío a 70 °C. Se recolectan 18,13 g de polvo de polímero blanco
 (76% de rendimiento).

35 El copolímero de dos bloques de SB en este ejemplo tiene un bloque de polibutadieno con una longitud media de 38
 unidades de monómero. Aproximadamente 29% de las unidades de butadieno son unidades 1,4. El bloque de
 poliestireno es aproximadamente 62 unidades de longitud. El producto está representado por la estructura idealizada,
 que no refleja las estructuras de 1,2- y 1,4-butadieno en el producto, de la siguiente manera:

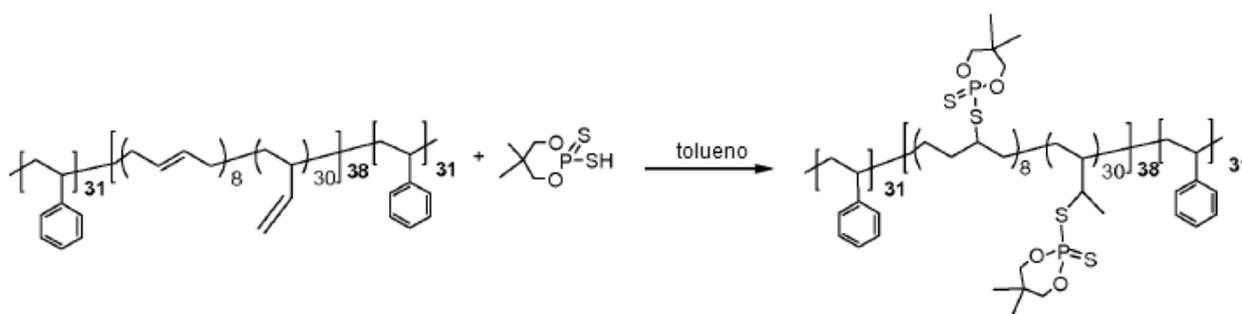


La temperatura del 5% de WLT para este producto es 260 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 8,4% del
 producto en 91,6% de poliestireno tienen un LOI de 25 y un valor de FP-7 de 1,3 segundos.

Ejemplo 15

A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un eje de agitación, un condensador de reflujo con una entrada de nitrógeno y un embudo de adición se le añaden 8,36 g (0,042 mol) de 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano 2-sulfuro, 3 g de un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) de tres bloques (0,021 mol de bloque de polibutadieno) y 40 ml de tolueno para formar una suspensión blanca. Se sumerge la mezcla de reacción en un baño de aceite ajustado a 110 °C y se disuelven todos los sólidos en el tolueno. Se deja calentar y agitar la mezcla de reacción bajo nitrógeno durante 69 horas. Se enfría la solución de reacción a 40 °C y se diluye con 50 ml de tolueno. Se añade trietilamina (2,98 ml, 0,021 mol) directamente a la solución en bruto y se deja agitar la reacción bajo nitrógeno a 40 °C durante 1 hora, tiempo durante el cual se forma un precipitado. Se ejecuta la mezcla en bruto a través de un tapón de sílice y se concentra el filtrado de polímero a través de la evaporación del rotor. Luego se precipita la solución de polímero en 1 L de metanol y se seca durante la noche bajo vacío a 70 °C. Se recolectan 5,78 g de polvo de polímero blanco (80,5% de rendimiento).

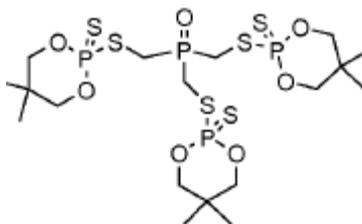
El esquema de reacción idealizado es el siguiente:



El 5% de WLT para este material es 248 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 7,8% del producto en 92,2% de poliestireno tienen un LOI de 24,5 y un valor de FP-7 de 0,9 segundos.

Ejemplo 16

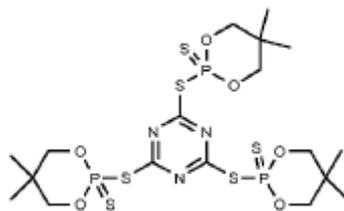
A una solución agitada de la sal de trietilamonio del 5,5-dimetil-2-tioxa-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (18,77 g, 63 mmol) en 150 ml de piridina se le añade óxido de trisclorometilfosfina (3,50 g, 18 mmol). Se calienta la mezcla a 105 °C durante 2 horas. Se diluye la solución amarilla oscura resultante con cloruro de metileno (300 ml), se lava con agua (1 L), la solución de HCl diluida (1 M, 250 ml) y la solución acuosa saturada de bicarbonato sódico. Se seca la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido amarillo claro. Primero se purifica el material en bruto resultante por medio de suspensión en acetonitrilo caliente y enfriamiento en un baño de hielo seguido de filtración para producir un sólido amarillo pálido. La recrystalización a partir de metanol produce 3,96 g (33% de rendimiento) del producto blanco, tris[2-metilendio-(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-tioxa) óxido de fosfina, que está representado por la estructura.



El 5% de WLT para el producto es 243 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 2,7% del producto en 97,3% de poliestireno tienen un LOI de 22,8 y un valor de FP-7 de 4,4 segundos.

Ejemplo 17

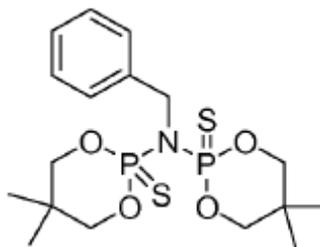
Se somete a reflujo una mezcla de cloruro cianúrico (1,84 g, 10 mmol) y la sal de amonio de 5,5-dimetil-2-tioxa-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (7,10 g, 33 mmol) en 75 ml de acetonitrilo durante 4 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se concentra bajo presión reducida. Se diluye el sólido resultante con 150 ml de cloruro de metileno y se lava con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (100 ml). Se seca la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido amarillo. Este material se purifica por medio de su disolución en cloruro de metileno (100 ml), filtrado a través de gel de sílice y la eliminación del disolvente bajo presión reducida para producir 4,60 g (67%) de un sólido blanco, 2,2',2''-[s-triazina-2,4,6-tris(tio)]tris[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano)-2,2',2''-sulfuro], que tiene la estructura:



El 5% de WLT para el producto es 249 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 2,7% del producto en 97,3% de poliestireno tienen un LOI de 23,8 y un valor de FP-7 de 4 segundos.

Ejemplo 18

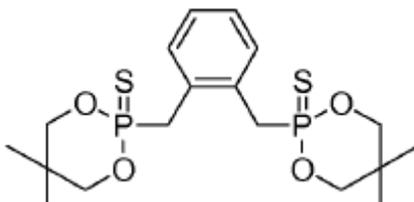
- 5 Se añade azufre (3,52 g, 110 mmol) en porciones a una solución de N-bencil-N-5,5-dimetil-3,2-dioxafosforinano-2-il)-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-amina (10,2 g, 27 mmol) y se deja agitar la mezcla durante la noche. Se concentra la mezcla de reacción bajo presión reducida. Se suspende el residuo en cloroformo (100 ml), se filtra y se almacena el filtrado en un congelador durante la noche. Se filtra de nuevo la mezcla de reacción
- 10 4,81 g (40%) de sólido blanco, N-bencil-N-(5,5-dimetil-2-sulfido-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-amina-2-sulfuro, que tiene la estructura:



- 15 El 5% de WLT para este material es 202 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 4,8% del producto en 95,2% de poliestireno tienen un LOI de 23 y un valor de FP-7 de 1,1 s.

Ejemplo 19

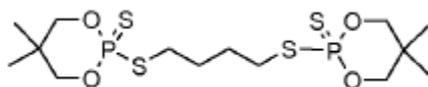
- Se suspende una mezcla de neopentilglicol (13,8 g, 132 mmol) y oxitretetraclorotiofosfato (24,7 g, 66 mmol) en clorobenceno (250 ml) que contiene piridina (1 ml) y se calienta a 115 °C durante 10 horas. Se comprueba una alícuota por medio de ³¹P NMR y se halla que todavía contiene los materiales de partida. Se calienta la mezcla de reacción y se
- 20 agita durante otras 15 horas. Se concentra la mezcla de reacción bajo presión reducida para producir un sólido marrón pegajoso. Se disuelve el sólido en 120 ml de una mezcla de acetato de etilo/hexano (1:1) y se somete a cromatografía sobre gel de sílice para producir un sólido marrón amarillento (20,5 g). Se lava el sólido con una mezcla de acetato de etilo/hexano (1:3, 50 ml) para producir 7 g de un sólido blanquecino. Se recuperan otros 2 g de material por medio de
- 25 la concentración del filtrado y el lavado de eso con la mezcla de acetato de etilo/hexano. El rendimiento combinado es 32% de [1,2-fenilenbis(metileno)]bis[5,5-dimetil[1,3,2]dioxafosforinano]2,2'-disulfuro, que tiene la estructura:



El 5% de WLT para este material es 284 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 5,1% del producto en 94,9% de poliestireno tienen un LOI de 22,8 y un valor de FP-7 de 1,2 s.

Ejemplo 20

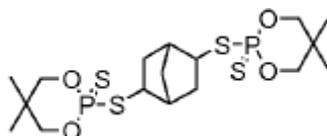
- 30 Se somete a reflujo una mezcla de 1,4-dibromobutano (2,42 g, 11 mmol) y la sal de amonio de 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (6,50 g, 30 mmol) en 50 ml de etanol durante 4 horas. Luego se enfría la mezcla de reacción, se diluye con 100 ml de cloroformo y se lava con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (100 ml). Se seca la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para
- 35 producir 4,71 g (93%) de un sólido blanco, 2,2'-[1,4-butildis(metileno)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2'-disulfuro. El producto tiene la siguiente estructura:



El 5% de WLT para este material es 244 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 2,9% del producto en 97,1% de poliestireno tienen un LOI de 22,6 y un valor de FP-7 de 7,1 segundos.

Ejemplo 21

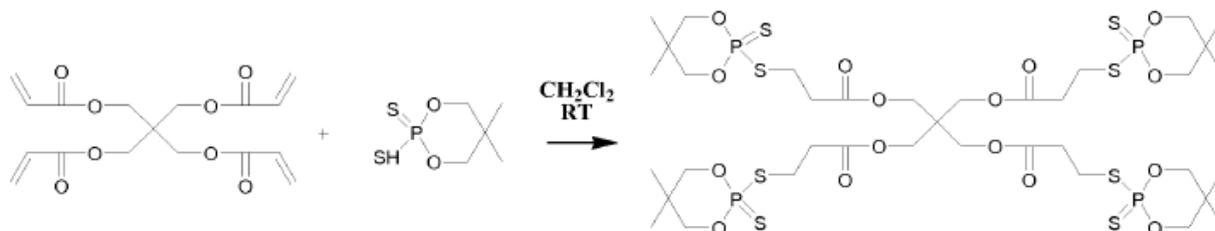
- 5 Se añade bicyclo[2,2,1]2,5-heptadieno (0,92 g, 10 mmol) a una solución agitada de dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (4,0 g, 20 mmol) en 40 ml de tolueno. Se produce una reacción exotérmica, lo que lleva a la temperatura de la mezcla de reacción a 56 °C con la formación de precipitado blanco. Se calienta en forma adicional la mezcla de reacción a 70 °C durante una hora y luego se deja enfriar a temperatura ambiente. La filtración de la mezcla proporciona 4,5 g del producto,
- 10 2,2'-[bicyclo[2.2.1]heptano-2,5-diilbis(tio)]bis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]2,2'-disulfuro. El compuesto se caracteriza por métodos LC/MS como el bisaducto, que tiene la estructura:



El 5% de WLT para este material es 264 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 3% del producto en 97% de poliestireno tienen un LOI de 23 y un valor de FP-7 de 3,9 segundos.

15 Ejemplo 22

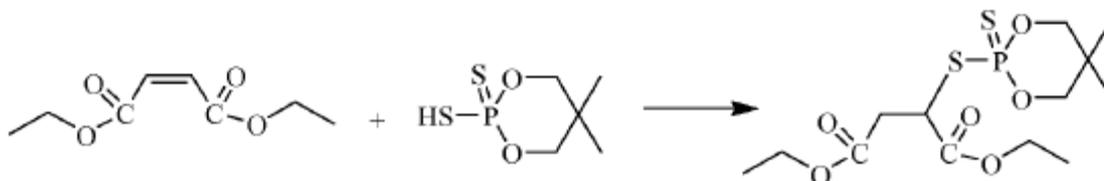
- Se añade una mezcla de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol que tiene una funcionalidad de acrilato media de 3,4 y un peso equivalente de 89,34 g/equivalente en un matraz de fondo redondo de una sola boca de 500 ml equipado con agitación magnética y una entrada de nitrógeno, junto con 100 ml de cloruro de metileno. Se añade 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (10,96 g, 0,055 moles) y se deja agitar la solución homogénea resultante durante 48 horas. Se añade un 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (1,0 g, 0,005 moles) adicional y se deja agitar la mezcla durante unas 48 horas adicionales. A este punto, el análisis de RMN muestra que 93% de los grupos acrilato han reaccionado. Se elimina el disolvente de la mezcla de reacción a través de un evaporador rotatorio calentado a 80 °C. Se coloca el material restante en un horno de vacío a 80 °C durante ~16 horas. Se recuperan 13,6 g (85% de rendimiento aislado) de un material vítreo transparente blanco agua. El esquema de reacción idealizado (para formar el tetra aducto) es el siguiente:
- 20
- 25



El 5% de WLT para este material es 274 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 3,5% del producto en 96,5% de poliestireno tienen un LOI de 23,3 y un valor de FP-7 de 3,5 segundos.

Ejemplo 23

- 30 A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml se le añade maleato de dietilo (0,1 moles, 17,2 g). Se añade 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (0,1 moles, 19,8 g) con agitación, y se calienta la mezcla resultante durante 2 horas a 100 °C. El esquema de reacción idealizado es el siguiente:

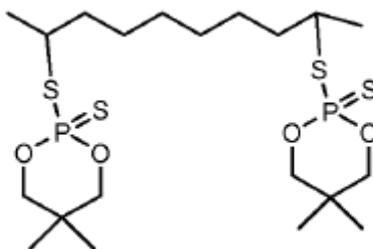


El 5% de WLT para este producto es 218 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 4,6% del producto en 95,4%

de poliestireno tienen un LOI de 23,2 y un valor de FP-7 de 0,2 segundos.

Ejemplo 24

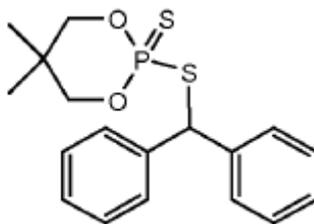
Una solución agitada de 1,9-decadieno (5,0 g, 36,1 mmol) y 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (14,33 g, 72,3 mmol) en tolueno (75 ml) se calienta a 80 °C durante 6 horas. ³¹P NMR de una alícuota muestra la presencia de tiol de partida al igual que los mono y bisaductos. La mezcla se concentra a la mitad de su volumen y se calienta durante otras 6 horas a 80 °C. Se diluye la mezcla con cloruro de metileno, se extrae con bicarbonato sódico saturado acuoso, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un aceite que se solidifica lentamente para producir 18,5 g (96%) de disulfuro de 2,2'-[decano-2,9-diilbis(tio)]bis(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano)2,2'. El producto tiene una estructura de la siguiente manera:



El 5% de WLT para este producto es 239 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 6,3% del producto en 93,7% de poliestireno tienen un LOI de 24,3 y un valor de FP-7 de 2,6 segundos.

Ejemplo 25

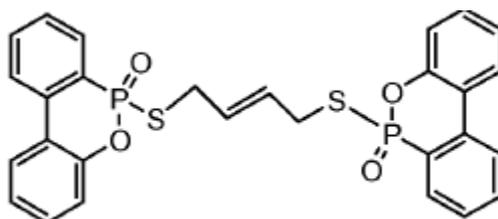
Se disuelve 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (8,0 g, 40,4 mmol) en tolueno (100 ml). Se añade trietilamina (3,8 g, 40,4 mmol) y se deja agitar la mezcla durante 10 minutos. Luego se añade bromodifenilmetano (10,5 g, 42,4 mmol), y se calienta la mezcla de reacción a 80 °C durante 2 horas. La HPLC de una alícuota muestra que se consume la mayor parte del compuesto de bromo de partida. Se elabora la mezcla de reacción por medio de su dilución con cloruro de metileno (100 ml) y su lavado con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (100 ml). Se seca la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido blanco. Se recristaliza el material en bruto en tolueno. El rendimiento de 2-[(difenilmetil)tio]-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano 2-sulfuro fue 13,2 g (95%). La estructura del compuesto es la siguiente:



El 5% de WLT para este producto es 238 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 8,3% del producto en 91,7% de poliestireno tienen un LOI de 26 y un valor de FP-7 de 0,4 segundos.

Ejemplo de Referencia 26 (no se encuentra dentro del alcance de la invención)

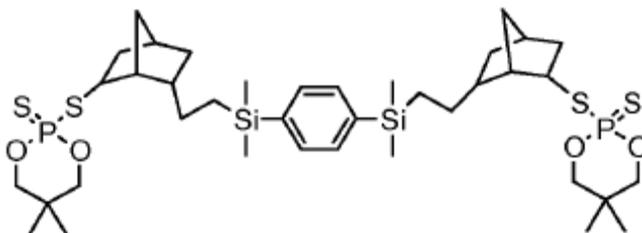
Se disuelve óxido N,N-dietiletanaminio 6*H*-dibenc[*c, e*][1,2]oxafosforina-6-mercapto-6 (8,0 g, 22,9 mmol) en cloruro de metileno (75 ml) que contiene 1,4-dibromobut-2-eno (2,45 g, 11,5 mmol) y se somete a reflujo la mezcla resultante. Después de 3 horas de reflujo, se consume la mayor parte del material de partida. Se elabora la mezcla de reacción por medio de su lavado con solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (100 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir 4,6 g (73%) de 6,6'-[(2*E*)-but-2-eno-1,4-diilbis(tio)]bis(6*H*-dibenc[*c, e*][1,2]oxafosforina-6,6'-dióxido) como un sólido blanco con la siguiente estructura:



El 5% de WLT para este producto es 270 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 6,4% del producto en 93,6% de poliestireno tienen un LOI de 24,8 y un valor de FP-7 de 1 segundo.

Ejemplo 27

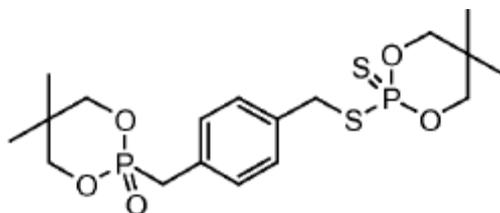
- 5 A una solución agitada de 1,4-bis(dimetil[2-(5-norbornen-2-il)etil]silil]benceno (5,0 g, 11,5 mmol) en 40 ml de tolueno se le añade 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (4,56 g, 23 mmol). Se calienta la mezcla a 80 °C durante 6 horas. Luego se lava la mezcla de reacción transparente con una solución acuosa de bicarbonato de sodio (100 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un aceite que se solidifica lentamente a un sólido blanco (9,2 g, 96%). La estructura del producto,
- 10 2,2'-(1,4-fenilenbis[(dimetilsilanedil]etano-2,1-diilbiciclo[2.2.1]heptano-6,2-diiltio))bis(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano) 2,2'-disulfuro, es la siguiente:



El 5% de WLT para este producto es 285 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 4,9% del producto en 95,1% de poliestireno tienen un LOI de 21,7 y un valor de FP-7 de 4,4 segundos.

15 Ejemplo 28

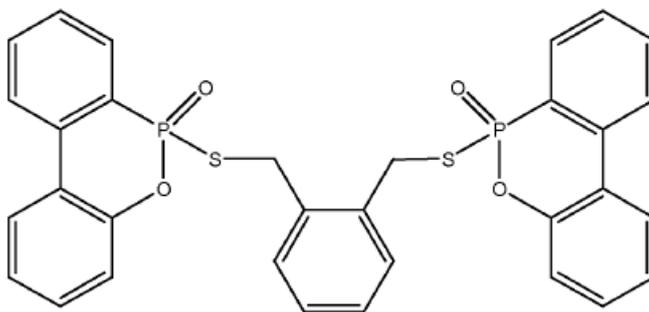
- A una solución agitada de 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (2,06 g, 10 mmol) en tolueno (40 ml) se le añade trietilamina (0,10 g, 10 mmol). Se calienta la mezcla a 45 °C y se añade 5,5-dimetil-2[(4-clorometilfenil)metil]-1,3,2-dioxafosforinano 2-óxido (3,00 g, 10 mmol). Luego se calienta la mezcla a 90 °C durante 4 horas. Se lava la solución con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (50 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido blanco, 4,3 g (92%). El
- 20 producto, 2-({4-[(5,5-dimetil-2-óxido-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)metil]bencil}tio)-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-sulfuro, tiene la siguiente estructura:



- 25 El 5% de WLT para este material es 257 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 4,8% del producto en 95,2% de poliestireno tienen un LOI de 21,7 y un valor de FP-7 de 2,9 segundos.

Ejemplo de Referencia 29 (no se encuentra dentro del alcance de la invención)

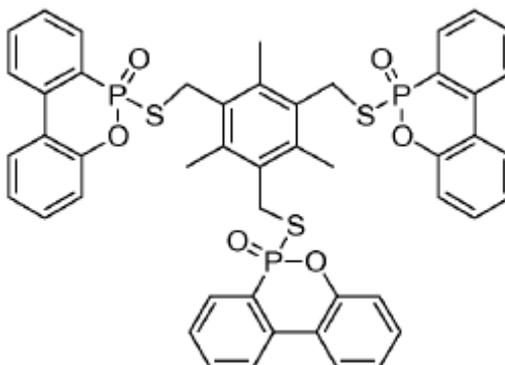
- A una suspensión agitada de óxido de 6*H*- dibenc[*c*, *e*][1,2]oxafosforina-6 (10 g, 46,3 mmol) en 100 ml de tolueno se le añade gota a gota trietilamina (4,68 g, 46,3 mmol). Luego se añade azufre (1,48 g, 46,3 mmol) en porciones pequeñas. Se deja agitar la mezcla de reacción a 45 °C durante 1 hora. Se añade dicloruro de *o*-xililo (4,05 g, 23,1 mmol) a la
- 30 mezcla de reacción, que luego se calienta a 90 °C durante 5 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se elabora por medio de su concentración bajo presión reducida y la dilución del residuo con cloruro de metileno (120 ml). Se lava la solución de cloruro de metileno con una solución acuosa de bicarbonato de sodio (1x100 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra bajo presión reducida para producir un sólido blanco. El producto se purifica en forma adicional por medio de filtrado a través de gel de sílice con cloruro de metileno y acetato de etilo (8:2) como el
- 35 eluyente, para producir 8,2 g (59%) de 6,6'-[1,2-fenilenbis(metilentio)]bis(6*H*- dibenc[*c*, *e*][1,2]oxafosforina) 6,6'-dióxido, como un sólido blanco con la siguiente estructura:



El 5% de WLT para este material es 262 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 7% del producto en 93% de poliestireno tienen un LOI de 24,8 y un valor de FP-7 de 3,2 segundos.

Ejemplo de Referencia 30 (no se encuentra dentro del alcance de la invención)

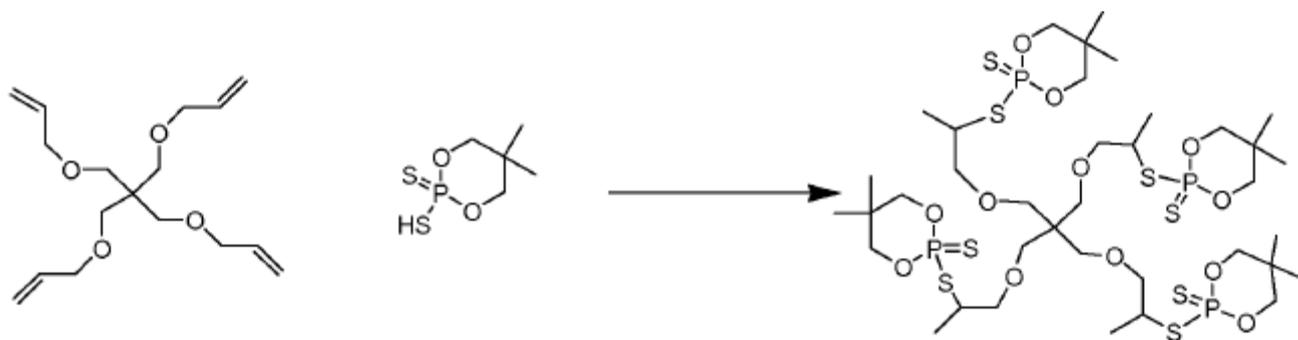
- 5 A una suspensión agitada de óxido de 6*H*-dibenzo[*c, e*][1,2]oxafosforina-6 (10 g, 46,3 mmol) en 100 ml de tolueno se le añade gota a gota trietilamina (4,68 g, 46,3 mmol), seguido de azufre (1,48 g, 46,3 mmol) en porciones pequeñas. Se deja agitar la mezcla de reacción a 45 °C durante 1 hora. Se añade 1,3,5-tris(bromometil)-2,4,6-trimetilbenceno (6,09 g, 15,3 mmol) a la mezcla de reacción, después de lo cual se calienta a 90 °C durante 5 horas. Se enfría la mezcla de reacción y luego se elabora por medio de su concentración bajo presión reducida y la dilución del residuo con cloruro de metileno (120 ml). Se lava la solución de cloruro de metileno con una solución acuosa de bicarbonato de sodio (100 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra bajo presión reducida para producir 13,1 g (95%) del producto, 6,6',6''-[(2,4,6-trimetilbenceno-1,3,5- triil)tris(metilentio)]tris(6*H*-dibenzo-[*c, e*] [1,2]oxafosforina) 6,6',6''-trióxido, como un sólido blanquecino. La estructura propuesta es la siguiente:
- 10



- 15 El 5% de WLT para este material es 219 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 6,2% del producto en 93,8% de poliestireno tienen un LOI de 24,8% y un valor de FP-7 de 0,1 segundos.

Ejemplo 31

- Se añaden tetraalil pentaeritritol (6,03 g, 20,3 mmol) (preparado por el método de Nougier, R. M. y Mchich J., *Org. Chem.* 1985, 50, págs. 3296 a 3298. "Alkylation of Pentaerythritol and Trimethylolpropane, Two Very Hydrophilic Polyols, by Phase-Transfer Catalysis") y 5,5-dimetil-2-tioxa-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (19,91 g, 100,6 mmol a un matraz de fondo redondo de 250 ml bajo nitrógeno. Se calienta la mezcla de reacción durante 48 horas después de lo cual el análisis de RMN muestra una conversión completa de los grupos alilo en el material de partida. Se disuelve el producto en una mezcla de 50 ml de cloruro de metileno y 50 ml de éter, y se extrae sucesivamente con 50 ml de NaHCO₃ saturado, ditionito (25 ml, 10% ac.), y 20 ml de NaHCO₃. Después de cada extracción, se rompe la emulsión resultante por medio de la adición de 20 ml de una solución de NaCl saturada a cada extracción. Se decanta la capa acuosa y se secó la fase orgánica sobre MgSO₄ anhidro. Luego se filtra la solución a través de una almohadilla de sílice (3,1 X 7,5 cm) y se lava con 50 ml de cloruro de metileno. La evaporación rotatoria y el secado al vacío producen 22 g de producto en bruto como un aceite transparente. El producto está caracterizado por ¹H y ³¹P NMR como una mezcla de diastereómeros. La reacción se puede representar en forma esquemática como:
- 20
- 25



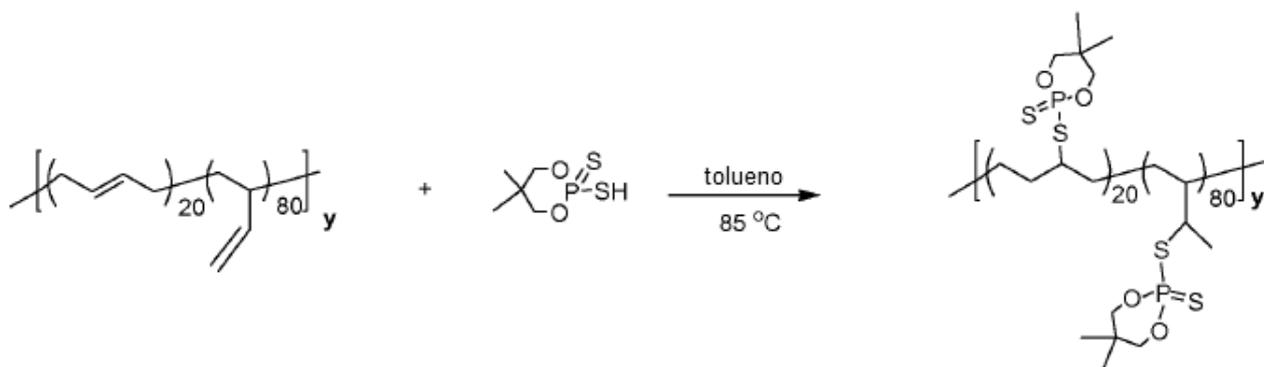
El 5% de WLT para este producto es 241 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 4,6% del producto en 95,4% de poliestireno tienen un LOI de 23,5 y un valor de FP-7 de 2,0 segundos.

Ejemplo 32

- 5 A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un eje de agitación, un condensador de reflujo con una entrada de nitrógeno y un embudo de adición se le añaden 76,96 g (0,388 mol) de 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano-2-sulfuro, 7 g (0,129 mol) de un homopolímero de polibutadieno disuelto en 60 ml de tolueno y 140 ml de tolueno. El polímero de polibutadiencia contiene 20% de unidades de 1,4-butadieno y 80% de unidades de 1,2-butadieno. Se sumerge la mezcla de reacción en un baño de aceite ajustado a 85 °C, y se disuelven todos los sólidos en el tolueno. Se deja calentar y agitar la mezcla de reacción bajo nitrógeno durante 75 horas. Luego se enfría la solución de reacción a 40 °C. Se añade trietilamina (37,35 ml, 0,268 mol) a la solución en bruto y luego se deja agitar la mezcla de reacción bajo nitrógeno a 40 °C durante 1 hora. Se forma un precipitado blanco. Se elimina el tolueno de la mezcla en bruto a través de evaporación rotatoria. Se añade THF (200 ml) directamente al sólido pegajoso blanco y se deja agitar la mezcla a temperatura ambiente durante la noche. Se filtra un sólido blanco de la solución de THF, y se precipita el filtrado en 5 L de metanol. Se seca el precipitado de polímero blanco durante la noche bajo vacío a 70 °C, se vuelve a disolver en 100 ml de THF, y se vuelve a precipitar en 2 L de metanol. Se recolecta el polímero a través de filtración y se seca durante la noche en un horno de vacío a 65 °C. Se recolectan 26,85 g de polvo de polímero blanco (82% de rendimiento).

- 20 ^1H NMR en CDCl_3 muestra que 8,8% de los enlaces dobles de carbono-carbono originales permanecen sin reaccionar: δ 5,46 (vinilo), 5,18 (vinilo), 4,25 (2H, neopentilo), 3,97 (2H, neopentilo), 3,76 (1H), 3,50 (1H), 1,78 (esqueleto de $-\text{CH}_2-$), 1,51 (esqueleto de $-\text{CH}_2-$), 1,25 (3H, $-\text{CH}_3$), 0,97 (3H, $-\text{CH}_3$). ^{31}P NMR (CDCl_3): s, 90,95 ppm

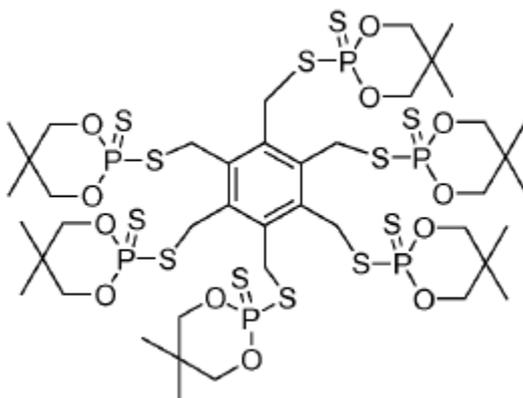
El esquema de reacción idealizado es el siguiente:



- 25 El 5% de WLT para este producto es 252 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 4,6% del producto en 95,4% de poliestireno tienen un LOI de 23 y un valor de FP-7 de 2,3 segundos.

Ejemplo 33

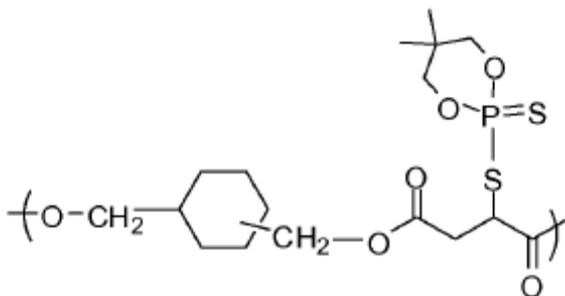
- 30 A una solución agitada de hexaquis(bromometil)benceno (2,0 g, 3,2 mmol) y 5,5-dimetil-2-tioxa-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (3,9 g, 19,8 mmol) en tolueno (100 ml) se le añade trietilamina (2,0 g, 19,8 mmol). Se calienta la mezcla a reflujo durante 6 horas y luego se enfría y se filtra. Se forma un precipitado que se disuelve en cloruro de metileno (100 ml) y se lava con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (2x100 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir el 2,2',2'',2''',2''''-[benceno-1,2,3,4,5,6-hexaailhexaquis(metilendio)]hexaquis(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano)2,2',2'',2''',2''''-hexasulfuro como un sólido blanco (4,2 g, 99%). La estructura propuesta del producto es de la siguiente manera:



El 5% de WLT para este material es 262 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 5,3% del producto en 94,7% de poliestireno tienen un LOI de 24,3 y un valor de FP-7 de 1,4 segundos.

Ejemplo 34

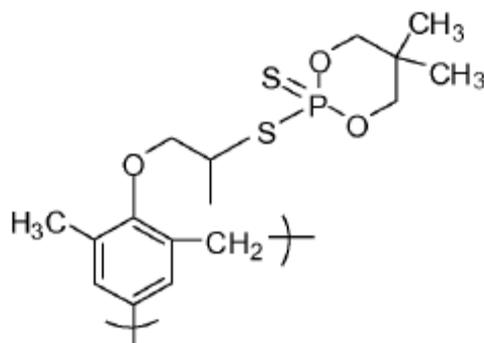
- 5 Se prepara un poliéster insaturado a partir de ciclohexanedimetanol (una mezcla 50/50 de 1,4 y 1,3-isómero) y fumarato de dimetilo. El peso molecular medio ponderado del poliéster insaturado (por GPC, en relación con el poliestireno) es 16.400 y su temperatura de transición vítrea (T_g) es 16 °C. Se disuelven el poliéster insaturado (10,0 g) y piridina anhidra (2 ml) en 30 ml cloruro de metileno, y a la solución se le añade anhídrido acético (3,0 g). Después de agitar bajo nitrógeno durante 24 horas, se lava la solución de polímero con 30 ml de agua, y se aísla el producto por medio de precipitación en metanol (250 ml). Se seca el producto 5 horas en un horno de vacío a 70 °C. Se disuelven el poliéster insaturado resultante (5,0 g) y 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano-2-sulfuro (4,4 g, 22 mmol) en 10 ml de 1,2-dicloroetano y se somete a reflujo la solución durante 23 horas. La solución se diluye por medio de la adición de 70 ml de 1,2-dicloroetano y se lava la solución con 30 ml de agua 20 que contiene 1,0 g de bicarbonato de sodio. Se aísla el producto por medio de precipitación en 500 ml de metanol. Se seca el producto durante la noche en un horno de vacío a 50 °C. El peso molecular medio ponderado del producto es 8800. Su T_g es 45 °C. El 5% de WLT para este producto es 271 °C. La estructura idealizada de las unidades repetidas del polímero se representa como:



Las placas hechas a partir de una mezcla de 10% del producto en 90% de poliestireno tienen un LOI de 25,0 y un valor de FP-7 de 0,6 segundos.

20 Ejemplo 35

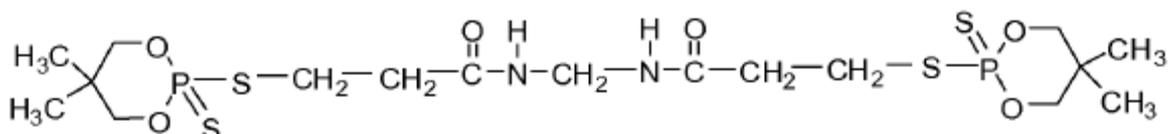
- El éter de alilo de m-cresol novolac se prepara a partir de m-cresol novolac (peso molecular medio ponderado de 1600) y bromuro de alilo. Se disuelve el m-cresol novolac (9,80 g) en 70 ml de N,N-dimetilformamida (DMF, por su sigla en inglés), y se añade hidruro de sodio (2,5 g) a la solución más de 30 minutos. A esta mezcla luego se le añade (más de 30 minutos) bromuro de alilo (14,9 g). Después de agitar bajo nitrógeno durante la noche, se filtra la mezcla de reacción, se diluye con 70 ml de tolueno, y se lava con 70 ml agua. Se concentra la solución de polímero resultante y se seca durante la noche en un horno de vacío a 60 °C, lo que produce 13,0 g del éter de alilo de m-cresol novolac con un peso molecular medio ponderado de 1650. Se disuelven el éter de alilo de m-cresol novolac (8,0 g) y 5,5-dimetil-2-mercapto-1,3,2-dioxafosforinano 2-sulfuro (14,8 g, 75 mmol) en 10 ml de tolueno y se calientan durante 18 horas a 100 °C. Se diluye la mezcla resultante con 70 ml de tolueno y luego se lava con 50 ml agua que contiene 4 g de bicarbonato de sodio. Se aísla el producto por medio de la evaporación del tolueno, y se seca en forma adicional durante la noche en un horno de vacío a 70 °C. El peso molecular medio ponderado del producto es 3100. Su T_g es 450 °C. El 5% de WLT para este producto es 277 °C. La estructura idealizada de las unidades repetidas del polímero se representa como:



Las placas hechas a partir de una mezcla de 9,4% del producto en 90,6% de poliestireno tienen un LOI de 24,8 y un valor de FP-7 de 0,2 segundos.

Ejemplo 36

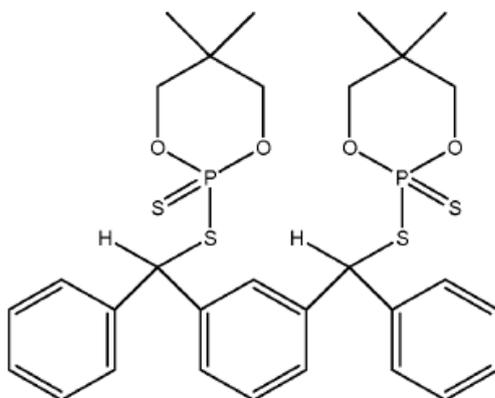
- 5 Se añade N,N'-metilén bisacrilamida (7,0 g, 0,045 mol) en 70 de tetrahidrofurano (THF) a un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con agitación magnética y una entrada de nitrógeno. Se añade 5,5-dimetil-2-tioxo-[1,3,2]dioxafosforinano-2-tiol (18,0 g, 0,091 moles) y se deja agitar la mezcla resultante durante 24 horas. Se aísla el producto por medio de la evaporación de THF, luego se recristaliza a partir de 300 ml de tolueno. El producto resultante es un sólido blanco cristalino con un punto de fusión de 65 °C. La estructura idealizada es la siguiente:
- 10



El 5% de WLT para este material es 220 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 6,9% del producto en 93,1% de poliestireno tienen un LOI de 24,5 y un valor de FP-7 de 0,8 segundos.

Ejemplo 37

- 15 Se añade trietilamina (2,02 g, 20 mmol) a una solución agitada de 1,3-bis(clorometilfenil)benceno (3,27 g, 10 mmol) y 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-tiol (3,96 g, 20 mmol) en tolueno (70 ml). Se calienta la mezcla a reflujo durante 3 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se lava con una solución acuosa de bicarbonato de sodio (100 ml), se seca y se concentra para producir disulfuro de 2,2'-(1,3-fenilénbis[(fenilmetileno)tio])bis(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano) 2,2' como un sólido blanco. El rendimiento del producto es 4,8 g (74%). La estructura del producto es de la siguiente manera:
- 20

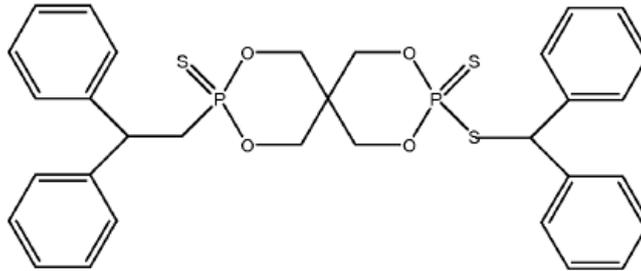


El 5% de WLT para este material es 259 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 8,1% del producto en 91,9% de poliestireno tienen un LOI de 25,8% y un valor de FP-7 de 1 segundo.

Ejemplo de Referencia 38 (no se encuentra dentro del alcance de la invención)

- 5 A una suspensión de 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro[5.5]undecano 3,9-disulfuro (3 g, 11,5 mmol) en cloruro de metileno (50 ml) se le añade trietilamina (2,33 g, 23 mmol), seguido de azufre (0,74 g, 23 mmol) en porciones. Se deja agitar la mezcla durante 1 hora a 40 °C. Se añade bromodifenilmetano (5,7 g, 23 mmol) y se calienta la mezcla a 45 °C durante 4 horas. Se elabora la mezcla de reacción por medio de su lavado con una solución saturada de bicarbonato de sodio, se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra bajo presión reducida para producir 5,42g (72%) del producto como un sólido blanco.

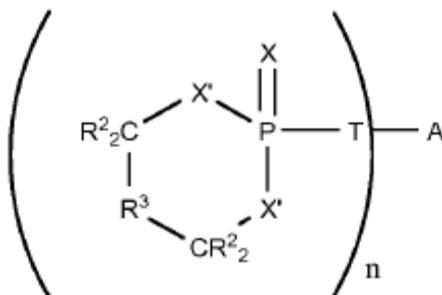
La estructura del producto es de la siguiente manera:



- 10 El 5% de WLT para este material es 240 °C. Las placas hechas a partir de una mezcla de 8,2% del producto en 91,8% de poliestireno tienen un LOI de 26.7% y un valor de FP-7 de 1,4 segundos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende la formación de una mezcla fundida y presurizada de un polímero combustible, por lo menos un agente espumante y un compuesto de fósforo-azufre, y luego la extrusión de la mezcla fundida a través de una boquilla a una región de presión reducida de manera tal que la mezcla fundida se expanda y se enfríe para formar una espuma de polímero, en donde el compuesto de fósforo-azufre es un compuesto representado por la estructura:



- en donde X es oxígeno o azufre, T es azufre o -NR⁴-, en donde R⁴ es hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido en forma inerte, siempre que por lo menos uno de X y T sea azufre, cada X' es en forma independiente oxígeno o azufre, n es por lo menos 2, cada R² es en forma independiente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido en forma inerte, R³ es un enlace covalente o un grupo de enlace divalente y A es un grupo de enlace orgánico.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el grupo A del compuesto de fósforo-azufre está unido al átomo T a través de un átomo de carbono alílico o bencílico.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el compuesto de fósforo-azufre es 2,2',2'',2'''-[1,2,4,6-fenilenotetra(metiltio)]tetra[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2',2'',2'''-sulfuro, 2,2',2'''-[2,4,6-trimetil-1,3,5-fenilenetris(metiltio)]tris[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano]-2,2',2'''-disulfuro, 6,6',6''-[(2,4,6-trimetilbenceno-1,3,5-triil)tris(metiltio)]tris(6*H*-dibenzo-[c,e][1,2]oxafosforina)-6,6',6''-trióxido o 2,2'-[1,3-fenilenbis[(fenilmetileno)tio]]bis(5,5-dimetil-1,3,2- dioxafosforinano)-2,2' -disulfuro.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el grupo A del compuesto de fósforo-azufre es un polímero orgánico.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4 en donde el polímero orgánico es un polímero de estireno, un polímero de butadieno, un copolímero de estireno y butadieno, el residuo de una resina epoxi, el residuo de un poliéster insaturado o el residuo de un polímero o copolímero de cloruro de vinilbencilo.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el compuesto de fósforo-azufre es 2,2',2''-[s-triazina-2,4,6-tris(tio)]tris[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano)-2,2',2''-sulfuro].