

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 349**

51 Int. Cl.:

C09K 21/14 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08L 85/02 (2006.01)

C08G 63/692 (2006.01)

C08G 69/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2011** **PCT/EP2011/072706**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012** **WO12080304**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011** **E 11817519 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 2652007**

54 Título: **Polímeros ramificados en forma de estrella y árbol que tienen propiedades retardadoras de llamas**

30 Prioridad:

15.12.2010 IT MI20102305

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

06.06.2018

73 Titular/es:

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO (100.0%)
Via Festa del Perdono, 7
20122 Milano, IT

72 Inventor/es:

DI SILVESTRO, GIUSEPPE;
YUAN, CUIMING;
ORTENZI, MARCO;
FARINA, HERMES;
LUGATO, TOMMASO y
BASILISSI, LUCA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 671 349 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

Polímeros ramificados en forma de estrella y árbol que tienen propiedades retardadoras de llamas

La presente invención se refiere a polímeros con una estructura ramificada compleja, en particular, el tipo en forma de estrella o árbol, caracterizados por tener moléculas que contienen fósforo que proporcionan propiedades retardadoras de llamas.

Técnica anterior

La retardancia de llamas de materiales poliméricos, en particular poliamidas, se obtiene actualmente mediante un procedimiento de mezcla física (compuesto) de la matriz polimérica fundida con materiales que tienen propiedades retardadoras de llamas probadas (aditivos). Los principales inconvenientes de dicho procedimiento son la dificultad de distribuir el aditivo de manera uniforme en la matriz, las segregaciones en fase y la posible migración y pérdida de aditivos con el tiempo. Las consecuencias directas de estos inconvenientes son la necesidad de un uso masivo de aditivos, mayores costos del material y, a menudo, un deterioro en sus propiedades mecánicas y pérdida de las propiedades con el tiempo. Además, las clases de aditivos utilizados actualmente presentan una serie de problemas: por ejemplo, los compuestos bromados se añaden en grandes cantidades (hasta 23-25 % en p/p) y necesitan un agente sinérgico (usualmente trióxido de antimonio) en la cantidad de aprox. 6-8 % en p/p; se sabe que muchos de estos compuestos son tóxicos para los seres humanos y el medio ambiente y, en consecuencia, se rigen por normativas nacionales y supranacionales que restringen su fabricación y uso. El fósforo rojo (añadido en la cantidad de 5-10 % en peso) presenta dificultades de manejo (riesgo de incendio) y no es adecuado para muchas aplicaciones, mientras que los hidróxidos metálicos tienen una baja eficacia y se utilizan en grandes cantidades (hasta 50 % en peso), dando como resultado la pérdida de las propiedades del material final y no se utilizan comúnmente con poliamidas y poliésteres. Finalmente, el cianurato de melamina hace imposible reciclar el material y excluye algunas aplicaciones. En todos los casos, el material producido no puede utilizarse en la fabricación de fibras textiles debido a su incompatibilidad con las técnicas de hilado. Estos problemas se discuten, por ejemplo, en

"Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons" -S. V. Levchik, E.D. Weil, Polym. Int. 49:1033-1073 (2000).

El documento WO 98/52991 describe poliamidas de tipo 6,6 con propiedades retardadoras de llamas obtenidas por policondensación de al menos un ácido dicarboxílico, al menos una diamina y un ácido carboxifosfínico.

Las poliamidas 6 con una estructura ramificada en forma de estrella o árbol compleja, que pueden obtenerse a partir de monómeros AB (es decir, monómeros que tienen una función carboxi A y una función amino B) en presencia de poliaminas y o poliácidos, también se conocen a partir del documento US 6 884 865.

La preparación de polímeros ramificados con una estructura compleja se discute en detalle en "Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures: Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects". B. I. Voit y A. Lederer Chem. Rev. 2009, 109, 5924-5973.

Descripción de la invención

Se ha descubierto ahora que es posible impartir propiedades retardadoras de llamas ventajosas a polímeros con una estructura ramificada (estrella o árbol) compleja, que se pueden obtener a partir del monómero bifuncional AB y/o monómeros tipo AA+BB y que utilizan moléculas que contienen fósforo como terminaciones de cadena. Los polímeros según la invención son poliamidas que presentan propiedades ventajosas debido a que la arquitectura macromolecular compleja (tipo estrella/árbol) permite variar el número de grupos funcionales terminales y, por consiguiente, el número de grupos que contienen fósforo que pueden ser introducidos para modular las propiedades retardadoras de llamas, así como la viscosidad del polímero y otros parámetros útiles para el procedimiento de fabricación.

Por lo tanto, la invención proporciona polímeros de poliamida con una estructura ramificada compleja (en forma de estrella o árbol) que pueden obtenerse por polimerización de un monómero bifuncional de tipo AB y/o monómeros de tipo AA+BB en presencia de:

- a) una o más poliaminas y/o poliácidos y/o polialcoholes y/o más generalmente compuestos (tales como oligosilsequioxanos poliédricos - OSSP) que tienen al menos tres grupos funcionales, tales como funciones amino primaria o secundaria, ácido carboxílico (o sus derivados, tales como ésteres y anhídrido) o funciones hidroxilo;
- b) una o más moléculas que contienen fósforo que reaccionan con solo un grupo reactivo durante la polimerización;
- c) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos (o sus derivados, tales como éster y anhídrido) y/o aminas y/o alcoholes que tienen uno o dos grupos funcionales.

Descripción detallada de la invención

Según la invención, pueden utilizarse monómeros AB y/o AA+BB con A= -COOH (o su derivado, tal como éster y

anhídrido) y B= -NH₂ o -OH.

Las poliamidas de la invención tienen aplicaciones ventajosas específicas, especialmente en el campo textil, en la preparación de alfombras, ropa y muebles que poseen las propiedades retardadoras de llamas deseadas.

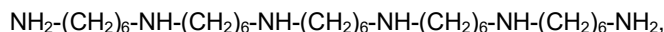
- 5 Los monómeros AB utilizados para preparar poliamidas según la invención se seleccionan entre caprolactama, ácido 6-aminohexanoico, ácido para- o meta-aminobenzoico, ácido 11-aminoundecanoico, lauril lactama y ácido 12-aminododecanoico, preferentemente caprolactama y ácido 6-aminohexanoico.

Los monómeros AA+BB utilizados para preparar poliamidas según la invención se seleccionan entre: 1) como monómero BB, moléculas de diamina seleccionadas entre hexametilendiamina, 1,4-butilendiamina, isofocondiamina, fenilendiaminas.

- 10 2) Como monómeros de diácidos AA, ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos (o sus derivados de éster) se seleccionan entre ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácidos tereftálicos/isoftálicos.

Las diaminas se pueden utilizar solas o como sales de diácidos.

- 15 Las poliaminas según la invención pueden tener un grupo funcional primario o secundario (no se consideran grupos amino terciarios ya que no son reactivos). Los ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen bis hexametilentriamina, una amina hexafuncional de fórmula



que se derivan de la fabricación de hexametilendiamina, OSSP con grupos amino terminales, oligómeros de etilendiamina.

- 20 Los poliácidos (o sus derivados, tales como ésteres y anhídridos) según la invención se seleccionan normalmente entre ácido trimésico, ácido piromelítico, 2,2'-6,6'tetracarboxietilciclohexanona u OSSP con grupos carboxilo terminales.

La molécula que contiene fósforo según la invención es ácido 2-carboxietilfenilfosfínico (CEPPA).

- 25 Los ácidos orgánicos (o sus derivados, tales como éster y anhídrido), las aminas y los alcoholes con una o dos funcionalidades según la invención se seleccionan entre ácido acético, benzoico, adípico, subérico y sebácico, otros mono/diácidos alifáticos de cadena larga o corta, ácido tereftálico, ácido isoftálico, mono/diaminas alifáticas de cadena larga o corta, mono/diaminas aromáticas y mono/dialcoholes alifáticos de cadena larga o corta.

- 30 Los polímeros según la invención pueden tener un peso molecular comprendido entre 1.000 y 70.000 daltons; se pueden obtener propiedades retardadoras de llamas óptimas con al menos 500 ppm de P derivado de las funciones de fósforo en el polímero.

Los polímeros de la invención pueden prepararse por síntesis en reactores de vidrio o acero o en un autoclave, en las siguientes condiciones.

Síntesis en reactores de vidrio: La síntesis de poliamidas se lleva a cabo en 6 horas, en un horno a 270 °C bajo flujo de nitrógeno y agitación mecánica o a una temperatura superior al punto de fusión del polímero.

- 35 La síntesis se realiza en un aparato de vidrio, cuya parte inferior (el matraz) se inserta en el horno, mientras que la parte superior se mantiene fuera de él. La parte superior del aparato está equipada con tres brazos que permiten:

- a. Entrada de flujo de nitrógeno
- b. Paso de la varilla de agitación que proporciona una agitación mecánica de la mezcla de reacción
- c. Salida del flujo de nitrógeno

- 40 **Síntesis en el reactor de acero:** La síntesis de poliamidas se lleva a cabo en 6 horas, en un horno a 270 °C o a una temperatura superior al punto de fusión del polímero, bajo flujo de nitrógeno, con o sin agitación mecánica.

Se lleva a cabo en un reactor de acero fijado con pernos en las partes superior e inferior; el reactor se coloca en el horno, y solo emerge la parte superior; también está provisto de dos brazos para la entrada y salida de flujos de nitrógeno.

- 45 **Síntesis en autoclave:** Como ejemplo, la síntesis de nylon 6 se lleva a cabo en dos fases, ambas a 280 °C y bajo agitación mecánica: la primera (2 h) bajo presión (apertura del anillo de lactama) y la segunda (4 h) bajo flujo de nitrógeno (crecimiento de la cadena molecular mediante policondensación). El polímero se extrae del reactor en forma de cables que se enrollan en un carrete.

- 50 Si se obtiene la arquitectura de estrella o árbol, depende de la estequiometría adecuada, como se conoce y se describe en la revisión de Voit y Lederer, citada anteriormente. Además, un modelo matemático, en el caso de

polímeros obtenidos a partir de monómeros de tipo AB polimerizados en presencia de comonómeros que proporcionan una arquitectura de estrella, permite estimar la composición del polímero final, requiriendo solo un suministro y una conversión obtenida como datos de entrada [C. M. Yuan y col. *Macromol. Chem. Phys.* 202(10), 2086 (2001)].

- 5 En particular, la presente invención permite la preparación de poliamidas con una arquitectura compleja y átomos que contienen fósforo, unidos a los extremos de la cadena polimérica, que pueden utilizarse como maestros o directamente como materiales básicos, y pueden obtenerse en las plantas de fabricación ordinarias utilizadas para los diversos materiales convencionales. El peso molecular, la arquitectura macromolecular y, en consecuencia, la viscosidad en el polímero fundido se pueden modular con facilidad para facilitar su miscibilidad en la matriz polimérica (tal como nylon 6, nylon 66, etc.) en el caso de que se utilice como maestro, y garantizar una distribución uniforme de las funciones retardadoras de llamas en todo el material.

- 10 La invención también permite que se programe el número de funciones retardadoras de llamas y que se inserten componentes orgánicos/inorgánicos nanoestructurados. El material también se puede añadir como maestro a la matriz mediante compuestos, y el tiempo de contacto entre las funciones activas del maestro y los grupos reactivos de la matriz no conduce a la reticulación. El producto también puede actuar como vehículo de otros aditivos introducidos en la matriz polimérica. En vista de su naturaleza, es perfectamente compatible con poliamidas y no presenta segregación en fase. Otra ventaja es la pequeña cantidad de fósforo en el material final (hasta 5 % en peso), que no está presente como fósforo rojo libre. Estas características preparan el camino para la obtención de fibras de poliamida retardadoras de llamas, que actualmente es imposible.

- 20 La invención se describirá con mayor detalle en los siguientes ejemplos, que se refieren a materiales con una base de poliamida con un monómero de tipo AB, pero también se pueden extender a las otras clases de polímeros citados en la presente invención.

Ejemplo 1

Caprolactama:	85 % mol/mol
Ácido aminocaproico:	8,15 % mol/mol
Bis(hexametileno)triamina (HBHT):	0,95 % mol/mol
CEPPA:	5,9 % mol/mol

- 25 Los reactivos se introducen simultáneamente en el suministro.

Se obtiene un polímero con 460 meq/Kg de CEPPA.

También se preparó un polímero utilizando las mismas relaciones de monómeros, pero sin CEPPA, para determinar sus parámetros moleculares con un modelo matemático según la conversión.

Ejemplo 2

Caprolactama:	89,2 % mol/mol
Ácido aminocaproico:	8,55 % mol/mol
Bis(hexametileno)triamina (HBHT):	0,31 % mol/mol
CEPPA:	1,94 % mol/mol

30

Los reactivos se introducen simultáneamente en el suministro.

Se obtiene un polímero con 160 meq/Kg de CEPPA.

Ejemplo 3

- 35 Se obtuvieron tres ejemplos de poliamida 6 que confirman la arquitectura del polímero obtenido en presencia de un comonómero de amina multifuncional. Para obtener una comparación significativa, debe tenerse en cuenta que para una poliamida 6 no regulada con buenas propiedades mecánicas, el valor de los grupos amino terminales es mucho menor (<70) y el número de grupos carboxilo terminales es equivalente al de las aminas terminales:

- 40 Se notifican en la tabla la valoración de los grupos terminales y las masas moleculares (Mn, expresado en equivalentes de nylon 6 lineal) y el índice de dispersión de masa molecular (D) obtenido por cromatografía de exclusión por tamaños (CET).

Muestra	Mn	D	NH ₂ terminal	COOH terminal
1	4.177	1,53	514	54
2	5.350	1,83	313	48
3	8.832	1,68	191	31

La muestra 1 es la muestra con la mayor concentración de comonomero multifuncional; la muestra 2 tiene una concentración intermedia, y la muestra 3 tiene la concentración más baja. Los datos de CET se expresan como equivalentes de PA6 lineal; los polímeros poseen un valor de dispersión (D) de las masas moleculares inferior a 2, lo que confirma la arquitectura en estrella (D = 2 es el valor típico de las cadenas lineales para los polímeros obtenidos por policondensación).

Las valoraciones muestran el número muy elevado de grupos amino terminales en comparación con los grupos ácidos. Este dato también confirma la estructura ramificada del polímero.

Después de la reacción con una molécula que posee ambos grupos terminales de ácido -COOH y -POOH, se obtienen los siguientes datos:

Muestra	Mn	D	NH2 terminal	COOH terminal	POOH terminal
1	2.610	1,65	138	132	315
2	3.501	1,76	93	91	176
3	4.185	1,89	72	66	133

Las cantidades de comonomero de amina multifuncional en las muestras 1, 2 y 3 se muestran en la tabla anterior. En el caso de la muestra que tiene el mayor número de grupos amino terminales (muestra 1), el diácido que contiene fósforo reacciona solo con su propio grupo carboxilo, dejando libre el grupo fosfínico terminal. La modificación del terminal de la cadena cambia el comportamiento hidrodinámico del polímero (diferentes valores de Mn, inferiores a los medidos como nylon 6 lineal en la tabla previa); la distribución estrecha confirma que la arquitectura macromolecular de la cadena se mantuvo, y por lo tanto no se modificó durante la reacción con el diácido que contiene fósforo.

La Figura 1 muestra el análisis calorímetro de cono de las muestras con diácido que contiene fósforo: el maestro 460 (3) es la muestra 1 en las tablas previas (Ejemplo 1), el maestro 260 (2) es la muestra 2 y el maestro 160 (1) es la muestra 3 (Ejemplo 2).

En un PA6 convencional, la TLC (tasa de liberación de calor) es de aprox. 2.040 KJ/sm², mientras que en las tres muestras consideradas es un máximo de 700 KJ/sm², lo que indica que la tasa de liberación de calor es de aprox. un tercio del de una poliamida no estabilizada.

Los datos de estabilidad térmica con ATG (análisis termogravimétrico), mostrados en la figura 2, demuestran que las muestras comienzan a degradarse antes que en un PA6 normal (es decir, a temperaturas más bajas y menos peligrosas) y tardan más en descomponerse por completo. Los datos, combinados con los datos de TLC, indican en general una descomposición del material menos "violenta" y menos peligrosa y, en consecuencia, una mayor seguridad de uso. Además, el mayor residuo a temperaturas altas indica la formación de una mayor cantidad de residuos de carbón (carbón vegetal), que dificulta la combustión.

Ejemplo 4: uso del modelo matemático

El modelo matemático utilizado estima la composición del polímero final utilizando como datos de entrada el suministro y la conversión obtenida; el modelo proporciona el porcentaje de las especies formadas, lo que indica su peso molecular y arquitectura macromolecular.

Por ejemplo, proporciona los resultados para el peso molecular promedio en número (Mn) y peso molecular promedio en peso (Mw), distribución del peso molecular (D), porcentaje de especies con cadena lineal (% lin.) y cadena ramificada en forma de estrella (% de estrella) de un polímero obtenido manteniendo un suministro constante y variando la conversión obtenida durante la reacción:

Suministro: Caprolactama; HBHT (0,009 M - 460 meq/Kg) - suministro similar al EJEMPLO 1, sin CEPPA.

Conversión = 93,2 %

Mn	Mw	D	% lin	% estrella
4.242	8.949	2,11	25,96	74,04

Conversión = 94,0 %

Mn	Mw	D	% lin	% estrella
6.341	11.274	1,778	14,80	85,20

Conversión = 94,6 %

Mn	Mw	D	% lin	% estrella
9.954	13.677	1,374	4,40	95,60

Ejemplo 5: análisis de materiales

ATG de PA6 con HBHT+CEPPA 460 (curva 1) y CEPPA puro (curva 2); muestra que CEPPA ha reaccionado con el polímero, puesto que la descomposición comienza a T mucho más alta que la del compuesto puro (figura 3).

- 5 ATG de PA6 con HBHT+CEPPA 460 (curva 1) y PA6 + 20 % de cianurato de melamina (curva 2): el segundo PA6 es una mezcla física utilizada comúnmente para aplicaciones industriales. Hay una pérdida de peso del 20 %, correspondiente a la pérdida de melamina, entre 300 °C y 370 °C (figura 4).

CDB de PA6 con HBHT+CEPPA 460, 255, 160 frente a PA6 convencional: curva 1 es PA6 cristalino puro. Los puntos de fusión (picos descendentes) tienen unos pocos grados menos que los de PA6 puro. Las cristalizaciones (curvas con picos ascendentes) tienen variaciones mínimas (figura 5).

10

REIVINDICACIONES

1. Polímeros de poliamida ramificados que tienen una estructura en forma de estrella o árbol que pueden obtenerse por polimerización de un monómero bifuncional de tipo AB y/o de monómeros de tipo AA+BB en presencia de:

A) una o más poliaminas y/o poliácidos y/o polialcoholes y/o compuestos oligosilsequioxanos poliédricos (OSSP) que tienen al menos tres grupos funcionales seleccionados entre las funciones amino primarias y/o secundarias y/o ácidos carboxílicos o derivados de los mismos y/o funciones hidroxilo;

B) una molécula que contiene fósforo como terminación de cadena, en la que la molécula que contiene fósforo es ácido 2-carboxietilfenilfosfínico (CEPPA);

C) opcionalmente, uno o más ácidos carboxílicos o sus ésteres y derivados anhídridos, y/o aminas y/o alcoholes que tienen uno o dos grupos funcionales, en el que ácido carboxílico, amina mono- o bifuncional o alcohol se seleccionan entre ácido acético, ácido benzoico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, mono/diácidos alifáticos de cadena larga o corta, ácido tereftálico, ácido isoftálico, mono/diaminas alifáticas de cadena larga o corta, mono/diaminas aromáticas y mono/dialcoholes alifáticos de cadena larga o corta.

en los que los monómeros AB se seleccionan entre caprolactama, ácido 6-aminohexanoico, ácido para-o meta-aminobenzoico, ácido 11-aminoundecanoico, lauril lactama, ácido 12-aminododecanoico, y en el que los monómeros de tipo AA+BB se seleccionan entre: como monómero AA, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido tereftálico/isoftálico, ácido ciclohexano dicarboxílico o ésteres de los mismos; como monómero BB, hexametildiamina, 1,4 butilendiamina, isoforondiamina, fenilendiaminas.

2. Poliamidas según la reivindicación 1, en las que los monómeros AB o AA+BB se seleccionan entre: como monómeros AB, caprolactama, ácido 6-aminohexanoico; como monómero AA, ácido adípico y como monómero BB, hexametildiamina y 1,4-butilendiamina.

3. Poliamidas según la reivindicación 1, en las que las poliaminas se seleccionan entre bis hexametilentriamina, una amina hexafuncional de fórmula $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$, poliaminas derivadas de la producción de hexametildiamina, OSSP con grupos amino terminales, oligómeros de etilendiamina; poliácidos o sus ésteres y anhídridos se seleccionan entre ácido trimésico, ácido piromelítico, 2,2'-6,6'-tetracarboxietilciclohexanona, OSSP con grupos carboxilo terminales.

4. Poliamidas según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, que tienen un peso molecular que oscila entre 1.000 y 70.000 daltons.

5. Poliamidas según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que tienen un contenido de fósforo de al menos 500 ppm.

Figura 1

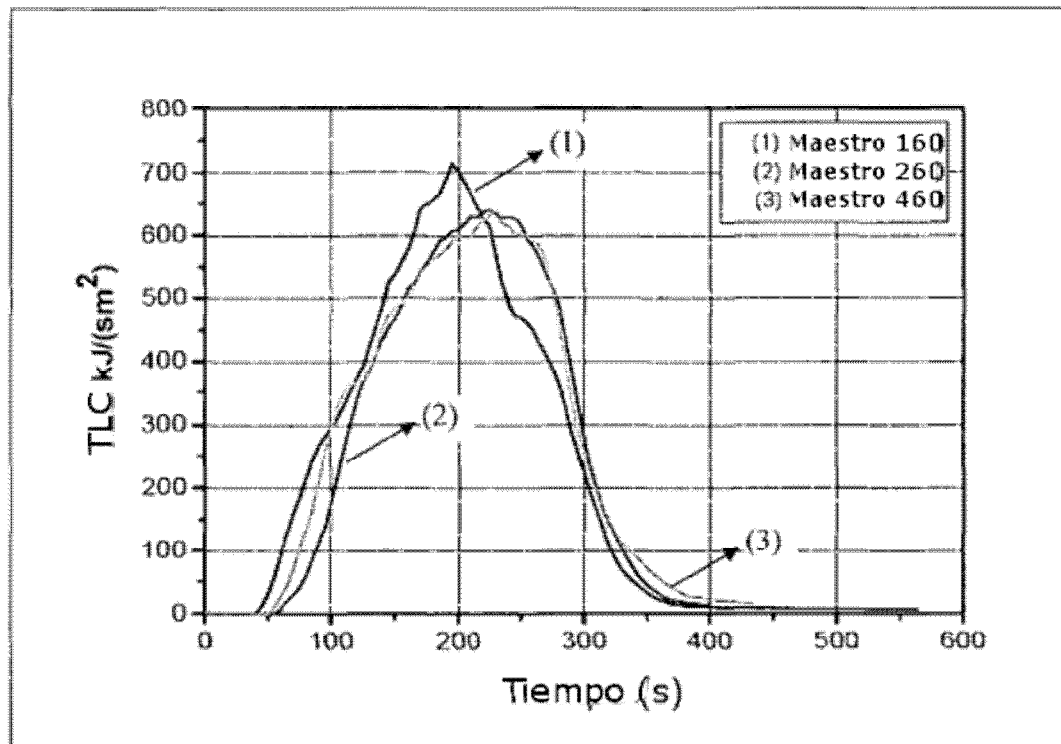


Figura 2

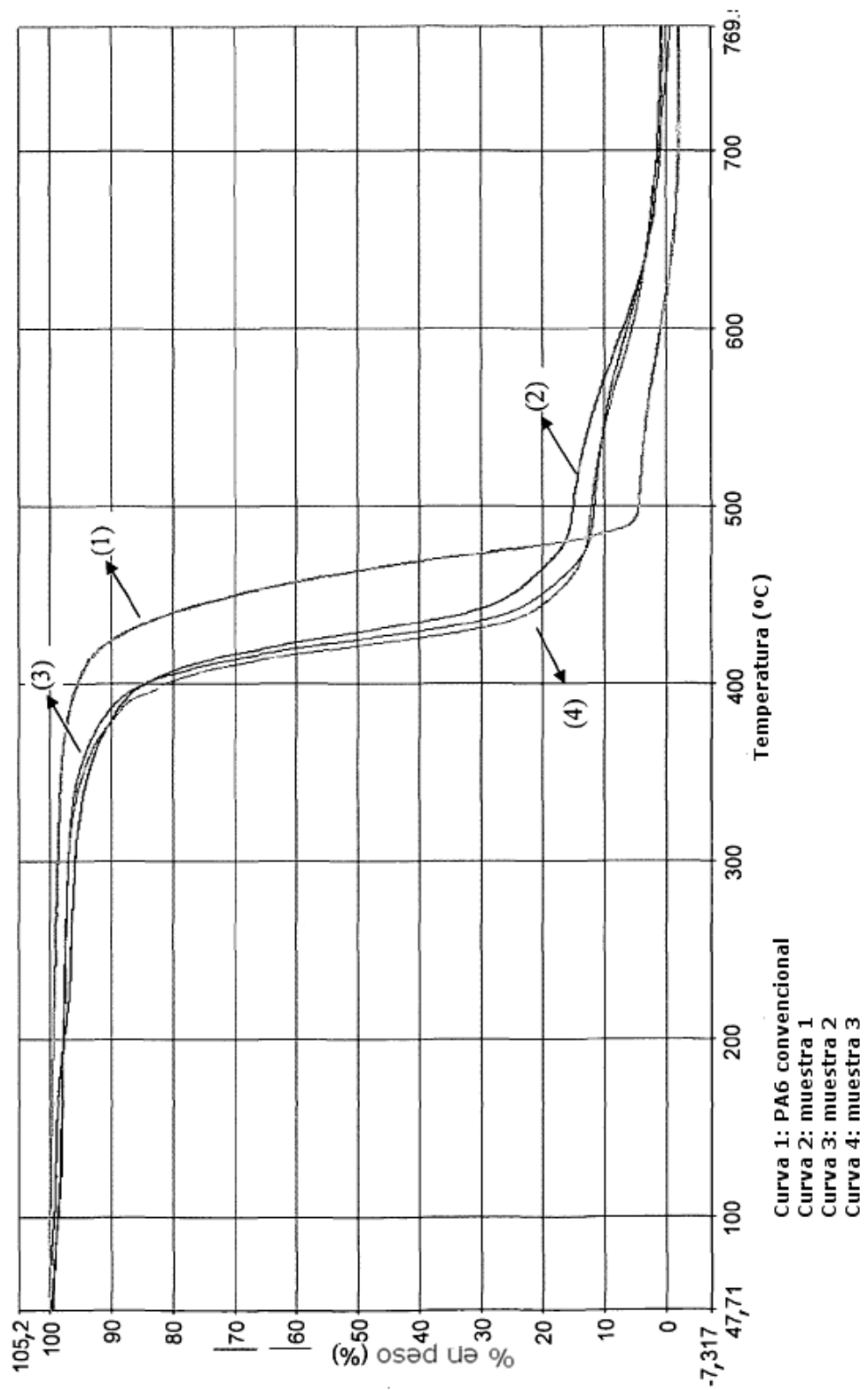


Figura 3

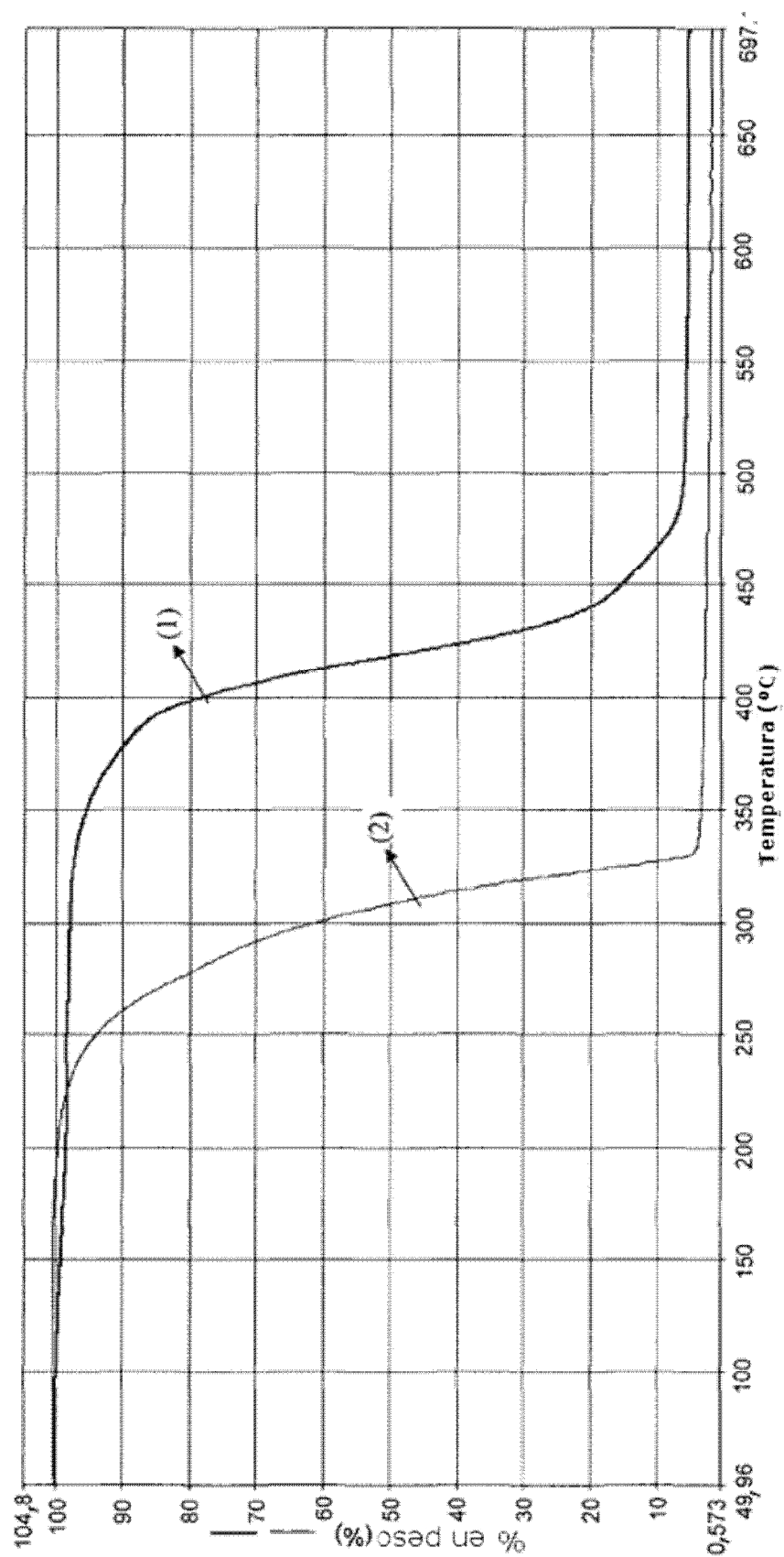


Figura 4

