

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 925**

51 Int. Cl.:

**C09K 21/14** (2006.01)

**C08F 230/02** (2006.01)

**C07F 9/09** (2006.01)

**C07F 9/38** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2012 PCT/US2012/062639**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13066906**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2012 E 12783806 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2773722**

54 Título: **Polímeros retardantes de la llama no halógenos**

30 Prioridad:

**31.10.2011 US 201161553460 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2018**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)  
9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**LAI, JOHN TA-YUAN y  
CHOU, TI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 671 925 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

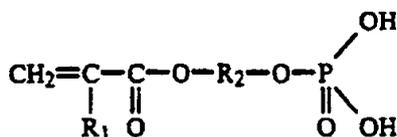
Polímeros retardantes de la llama no halógenos

5 **Antecedentes de la invención**

La tecnología descrita se refiere a composiciones retardantes de la llama que no son halógenas que comprenden fósforo en complejo con nitrógeno.

10 Los halógenos, es decir, el flúor, cloruro, bromo y yodo, se pueden usar en composiciones retardantes de la llama. Sin embargo, los halógenos son elementos químicos muy activos y pueden generar sustancias tóxicas, como la dioxina y el difurano, al degradarse. Estas sustancias pueden acumularse en el cuerpo humano durante largos períodos de tiempo y causar problemas hormonales ambientales. Además, se sabe que el flúor, el cloruro y el bromo en particular causan un grave agotamiento del ozono. Por esta razón, el uso de halógenos, ya sea como retardantes  
15 de la llama o en otras aplicaciones, se regula cada vez más. Por consiguiente, existe la necesidad de retardantes de la llama no halogenados.

Un método para obtener una composición retardante de la llama es incluir fósforo en la composición. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos n.º 5.281.239 de Chatelin et al., expedida el 25 de enero de 1994, enseña un método  
20 para injertar un material fibroso con ésteres etilénicos de ácido fosfórico de la fórmula general:



Se enseña que la tasa de injerto del éster es menor o igual al 20 %.

25 De forma similar, la Publicación de Estados Unidos n.º 2010/0261862 de Sugiyama et al., publicada el 14 de octubre de 2010, muestra un método para injertar compuestos que contienen fósforo junto con un compuesto de amina sobre una fibra celulósica. El método se basa en irradiar la fibra para crear radicales a los que se puede unir el compuesto que contiene fósforo.

30 El documento JP2007182652A de Toshio, publicado el 19 de julio de 2007, describe aditivos retardantes de la llama que comprenden una mezcla de un retardante de la llama basado en fósforo orgánico y un retardante de la llama de tipo nitrógeno. De forma similar, el documento CN 102071032 enseña el uso en combinación de retardantes de la llama que contienen fósforo y nitrógeno. Estas publicaciones solo enseñan compuestos que contienen ácido  
35 fosfórico tribásico y no enseñan la polimerización de los compuestos.

Las composiciones poliméricas que contienen una resina de vinilo modificada con caucho, una resina de polifenileno-éter, un compuesto de alquilfosfato cíclico y un éster de fosfato aromático se muestran en la patente de los Estados Unidos n.º 7,829,629 de Ahn et al., expedida el 9 de noviembre de 2010. La Publicación de Estados  
40 Unidos n.º 2007/0192966 de Cottrell et al., publicada el 23 de agosto de 2007, enseña polímeros que contienen fósforo retardantes de la llama constituidos por entre el 10 y el 100 % en peso de unidades derivadas de monómero que contienen fósforo. Ninguna de las referencias mencionadas anteriormente describe un polímero donde los monómeros están en complejo con una especie de amina. Estos polímeros serían altamente ácidos y dañinos para diversos sustratos y, por lo tanto, un problema en el transporte.

45 Existe la necesidad de nuevos retardantes de la llama no halogenados.

**Sumario de la invención**

50 Los inventores han descubierto monómeros retardantes de la llama (RL) que pueden polimerizarse en polímeros retardantes de la llama no halogenados.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición monomérica retardante de la llama que comprende:

- 55 a) un grupo derivado de uno de un ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno,  
b) un resto de polifosfato que contiene mono, di o trifosfato o mono y/o difosfonato, y  
c) guanilurea;

60 en donde a) se une covalentemente de forma directa o a través de un grupo de enlace a b) formando una unidad de monómero precursor, y en donde c) está en forma de complejo con el resto de polifosfato unido covalentemente de b) en la unidad de monómero precursor.

En una realización, la composición monomérica retardante de la llama puede producirse haciendo reaccionar la unidad de monómero precursor con la especie de amina, es decir, la guanilurea.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un polímero retardante de la llama. El polímero retardante de la llama puede ser un homopolímero de unidades de monómeros retardantes de la llama equivalentes a, es decir, derivadas de, la composición monomérica retardante de la llama, o un copolímero de unidades de monómeros equivalentes a las composiciones monoméricas retardantes de la llama que tienen a), b) y c) variables.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a una dispersión acuosa de un polímero de látex que comprende unidades de monómero equivalentes a la composición monomérica retardante de la llama como se describe anteriormente.

En una realización, el polímero retardante de la llama puede comprender adicionalmente unidades de monómeros equivalentes a monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a un resto de polifosfato. En dicha realización, al menos el 20 % de los monómeros en el polímero son unidades de monómeros equivalentes a las nuevas composiciones monoméricas retardantes de la llama del aspecto más simple de la invención, y del 0,1 % al 80 % de los monómeros en el polímero pueden ser unidades de monómeros equivalentes a los monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a un resto de polifosfato. Dicho copolímero puede comprender al menos el 1 % en peso de P y tener un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 1000 g/mol.

En otra realización de la invención, al menos el 90 % de los monómeros en el polímero retardante de la llama pueden comprender una combinación de unidades de monómeros equivalentes a los monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a un resto de polifosfato y unidades de monómeros equivalentes a las composiciones monoméricas retardantes de la llama del aspecto más simple de la invención.

En un aspecto de la invención, se puede producir un polímero retardante de la llama por varias rutas.

En una realización, la composición monomérica retardante de la llama del aspecto más simple se puede polimerizar por radicales libres para formar un polímero retardante de la llama.

En otra realización, el polímero retardante de la llama se puede producir polimerizando por radicales libres las unidades de monómeros precursores y posteriormente haciendo reaccionar el producto polimerizado con la especie de amina, es decir, la guanilurea.

En cualquiera de las realizaciones del proceso, las unidades de monómeros etilénicamente insaturados que no están unidas covalentemente a un resto de polifosfato pueden incluirse en la polimerización por radicales libres.

En un aspecto adicional de la invención, se proporcionan composiciones retardantes de la llama. La composición retardante de la llama puede comprender los polímeros retardantes de la llama junto con otros aditivos. En particular, se pueden mezclar aditivos tales como aditivos retardantes de la llama y otros polímeros en las composiciones retardantes de la llama junto con el polímero retardante de la llama. Las realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

#### Descripción detallada de la invención

Se describirán diversas características y realizaciones preferidas.

Todos los intervalos y límites de relación descritos en la memoria descriptiva y las reivindicaciones pueden combinarse de cualquier manera. Debe entenderse que a menos que se especifique lo contrario, las referencias a "un", "una" y/o "el/la" pueden incluir uno o más de uno, y esa referencia a un elemento en singular también puede incluir el elemento en plural.

El término "% en peso" significa la cantidad de partes en peso de ingrediente por 100 partes de en peso de la composición o material del que forma parte el ingrediente.

Como se usa en el presente documento, un resto de polifosfato se refiere específicamente a un grupo que contiene un átomo de fósforo unido a tres iones de oxígeno (fosfonato) o un átomo de fósforo unido a cuatro iones de oxígeno (fosfato). De acuerdo con la invención, el resto de polifosfato contiene un mono-, di-, tri-fosfato o un fosfato superior, o un mono-, y/o di-fosfonato, y en particular un monofosfato, difosfato, trifosfato o monofosfonato. Preferiblemente, el resto de polifosfato es un mono-, di- o trifosfato.

Como se usa en este documento, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente hidrocarbonado. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

(i) sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueniilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalqueniilo) y sustituyentes aromáticos sustituidos con grupos aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo);

(ii) sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi);

(iii) hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen además de carbono en un anillo o cadena, están compuestos de otro modo de átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Como se usa en este documento, un grupo alquilo que contiene un átomo de oxígeno se denomina grupo alcoxi.

El término "revestimiento" se utiliza en la presente invención para referirse a revestimiento por impregnación, saturación, rodillo, cepillo, pulverización, espuma y cortina y procedimientos similares.

La expresión "()", tal como "(met)", "(alc)" o "(alquil)", se usa para indicar que el sustituyente particular en un nombre químico está opcionalmente presente pero puede estar ausente. Por ejemplo, el término "(met)acrilato" se puede usar para referirse a acrilato o metacrilato.

Como se usa en este documento, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización donde las moléculas de uno o más monómeros se unen entre sí para formar moléculas grandes cuyo peso molecular es múltiplo del de uno o más monómeros. Estos polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros. Estos polímeros pueden ser polímeros lineales, polímeros ramificados, polímeros reticulados, o una mezcla de dos o más de los mismos.

El término "homopolímero" se usa en la presente invención para referirse a un polímero resultante de la polimerización de un solo monómero.

El término "copolímero" se usa en la presente invención para referirse a un polímero resultante de la polimerización de dos o más monómeros químicamente distintos.

El término "polímero lineal" se refiere a un polímero donde las moléculas forman largas cadenas sin ramificaciones o estructuras reticuladas.

El término "polímero ramificado" se refiere a un polímero donde las moléculas forman una cadena principal o esqueleto polimérico y una o más cadenas adicionales relativamente cortas se unen a la cadena principal o esqueleto polimérico.

El término "polímero reticulado" se refiere a un polímero donde las moléculas de polímero están unidas entre sí en puntos en sus estructuras distintos a los extremos de las cadenas de polímero.

El término polímero "libre de halógeno" o "no halogenado" se refiere a un polímero que no tiene ningún átomo de halógeno unido a él. En una realización, el polímero libre de halógeno es un polímero libre de cloro. El término "libre de halógeno" no excluye el halógeno que pueda estar presente a niveles de contaminación, por ejemplo, niveles de hasta el 5 % en peso, y en una realización hasta el 2 % en peso, y en una realización hasta el 1 % en peso, y en una realización hasta el 0,5 % en peso, y en una realización hasta el 0,2 % en peso, y en una realización hasta el 0,1 % en peso.

Se reconoce que cuando se polimeriza un monómero, la unidad monomérica resultante dentro del polímero tendrá una estructura que está ligeramente alterada respecto al monómero de partida. La unidad monomérica es equivalente, es decir, derivada o derivable del monómero inicial, que tiene los mismos átomos en las mismas posiciones relativas entre sí que en el monómero, solo que el doble enlace carbono-carbono del monómero se convierte en un enlace sencillo carbono a carbono en la unidad monomérica y los electrones en exceso de esa conversión del monómero se usan para unir cada unidad monomérica a átomos de carbono adyacentes en una unidad repetitiva adyacente del polímero. Debe apreciarse que la referencia en este documento a un polímero que comprende un monómero significa que el polímero está compuesto por unidades de monómeros equivalentes, es decir, derivadas o derivables del monómero.

En un aspecto más simple de la invención, se proporciona una composición monomérica retardante de la llama. La nueva composición monomérica retardante de la llama puede comprender a) un monómero etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, un grupo derivado de uno de un ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno, b) un resto de polifosfato, y c) una especie de amina. Como se usa en este documento, el vinilbenceno puede ser estireno o un vinilbenceno sustituido con alquilo, tal como, por ejemplo,  $\alpha$ -metil-estireno, 1-metil-2-vinilbenceno, 1-metil-3-vinilbenceno, 1-metil-4-vinilbenceno y similares.

Como monómero etilénicamente insaturado, también se contempla, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Como alternativa, se contemplan otros monómeros tales como (met)acrilato de hidroxipropilo o (met)acrilato de 4-hidroxibutilo. Se contemplan 2-hidroxietil (met)acrilamida, hidroxipropil (met)acrilamida, (met)acrilato de polietilenglicol y similares.

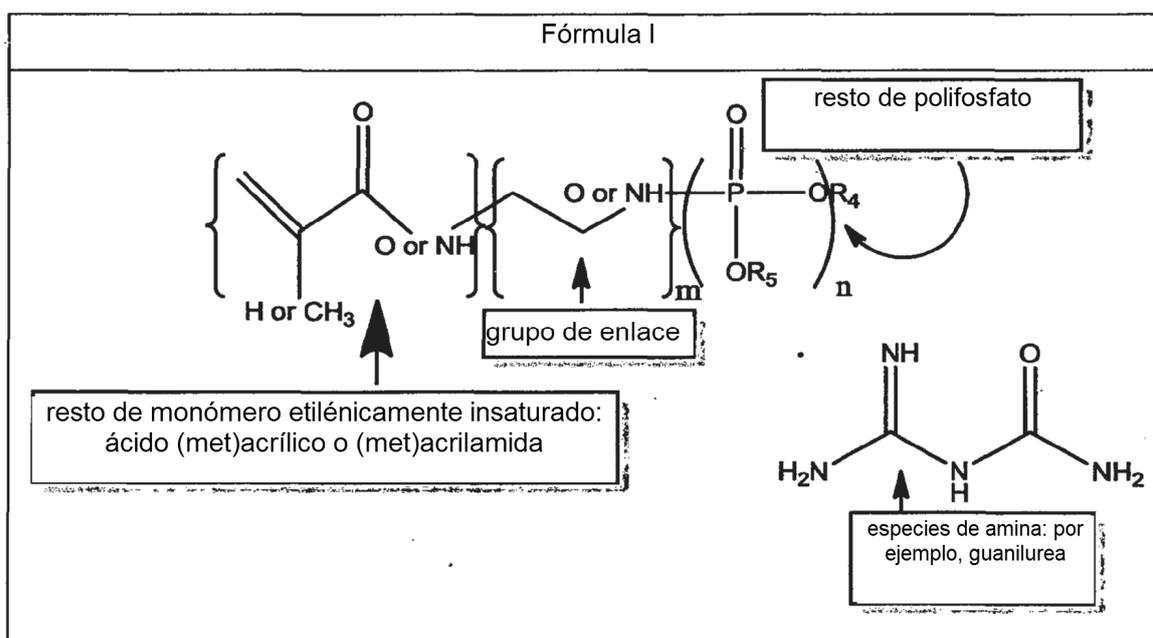
5 En la nueva composición monomérica retardante de la llama, uno de los monómeros etilénicamente insaturados de a) está unido covalentemente de forma directa o a través de un grupo de unión al resto de polifosfato de b), formando una unidad de monómero precursor. Además, la especie de amina de c) está en forma de complejo, habitualmente una sal, con el resto de polifosfato unido covalentemente de b) en la unidad de monómero precursor.

10 Así, aunque los monómeros etilénicamente insaturados de a), el resto de polifosfato de b) y las especies de amina de c), es decir, la guanilurea se describen por separado, en la composición monomérica retardante de la llama las especies de amina están presentes en forma de complejo con el resto de polifosfato, y el resto de polifosfato está unido covalentemente a los monómeros etilénicamente insaturados de a).

15 Un monómero retardante de la llama es uno que confiere retardancia a la llama a un polímero en el que se incorpora.

Las realizaciones de ejemplo de la composición monomérica retardante de la llama pueden ser, por ejemplo, ésteres de fosfato de metacrilato de 2-hidroxietilo complejado con guanilurea y ésteres fosfónicos de metacrilato de 2-hidroxietilo complejado con guanilurea. Sin pretender imponer ninguna teoría, la nueva composición monomérica retardante de la llama puede estar representada, por ejemplo, por la composición monomérica retardante de la llama de fórmula I.

20



25 En algunas realizaciones de la invención, el término "derivado" puede significar derivado o derivable. En algunas realizaciones, el monómero que contiene fósforo se puede derivar o ser derivable del ácido (met)acrílico o la (met)acrilamida. Por derivable, se entiende que la derivación del monómero es posible a partir del ácido (met)acrílico o la (met)acrilamida, pero también puede derivarse de otros materiales, como otras fuentes de ácido (met)acrílico, por ejemplo, (met)acrilonitrilo en una reacción de Ritter. En otro ejemplo, el monómero retardante de la llama derivado del ácido (met)acrílico se puede preparar usando un éster de ácido (met)acrílico. En casos tales como los ejemplos anteriores, el producto de monómero contiene el resto de ácido (met)acrílico o (met)acrilamida exactamente igual que si se derivara del ácido (met)acrílico o la (met)acrilamida.

30

35 Como se ha indicado anteriormente, una la unidad de monómero precursor puede formarse a partir de un resto de polifosfato y un monómero etilénicamente insaturado de a). El resto de polifosfato puede ser un compuesto de polifosfato o monofosfonato de fórmula  $-R_3X-[P(=O)(OR_5)]_nR_4$ , o  $-R_3-P(=O)(OR_4)(OR_5)$ , donde:

- 40 X es O o NH,  
 $R_3$  es un grupo de enlace hidrocarbilo  $C_0-C_{50}$  que tiene átomos de oxígeno y/o nitrógeno sustituidos por hasta 20 átomos de carbono,  
 n puede estar entre 1 y 10, o 1 y 8, o 1 y 6, y preferiblemente de 1 a 3,  
 $R_4$  es H,  $M^+$  o alquilo,

$R_5$  es H, o  $M^+$ , y

$M^+$  es un contraión seleccionado de elementos en los Grupos I y II de la tabla periódica, o amonio.

Tal como se usa en la presente invención, amonio significa  $NH_4$  o mono, di, tri o tetraalquilamónio.

5 En algunas realizaciones, el resto de polifosfato puede contener un ácido tribásico de fósforo. En algunas realizaciones, el resto de polifosfato se puede derivar de monofosfato de carboxietilo, monofosfonato de carboxietilo, monofosfato de carboamidoetilo, monofosfonato de carboamidoetilo, monofosfato de fenetilo o monofosfonato de fenetilo.

10 A menudo, la unidad de monómero precursor, es decir, la unidad compuesta por el ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno covalentemente unido a un resto de polifosfato, puede adquirirse en el mercado, pero en la presente invención también se contemplan unidades de monómeros precursores no comerciales. A menudo, las unidades de monómeros precursores comerciales son mezclas, tales como, por ejemplo, Sipomer™ Pam-4000  
15 disponible en Rhodia, que es una parte importante de éster monofosfato de (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA) y una parte minoritaria de éster de fosfato de bis ((met)acrilato de 2-hidroxi-etilo). En el presente documento se contemplan dichas mezclas, así como unidades de monómeros precursores que son composiciones puras. El polifosfato de HEMA también se puede preparar directamente a partir de HEMA y pentóxido de fósforo o ácido fosfórico. Como alternativa, podrían usarse otros monómeros tales como (met)acrilato de hidroxipropilo o  
20 (met)acrilato de 4-hidroxibutilo en lugar de HEMA. Algunos otros ejemplos de unidades de monómeros precursores pueden incluir éster de fosfato de (met)acrilato de polietilenglicol (disponible como PAM-100 de Rhodia), éster de fosfato de (met)acrilato de polipropilenglicol (disponible como PAM-200 de Rhodia), ácido metacrilamidoetil fosfónico, ácido vinilbenceno fosfónico, ácido vinil fosfónico y ácido isopropenil fosfónico.

25 La especie de amina c) es la guanilurea, que puede derivarse de dicianidamida y agua.

Otro aspecto de la invención es un polímero retardante de la llama. En una realización, los polímeros retardantes de la llama pueden ser homopolímeros o copolímeros que comprenden las composiciones monoméricas retardantes de la llama del aspecto más simple de la invención. En otra realización, los polímeros retardantes de la llama pueden ser un copolímero de A) al menos una unidad monomérica etilénicamente insaturada que no está unida covalentemente a un resto de polifosfato, y B) las composiciones monoméricas retardantes de la llama del aspecto más simple de la invención. Como copolímero, el polímero puede contener una o más de las mismas o diferentes unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A) y/o una o más de las mismas o diferentes composiciones monoméricas retardantes de la llama de B).

35 En algunas realizaciones, las unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A) pueden ser del 0 % o el 0,1 % de los monómeros en el polímero hasta el 80 % de los monómeros en el polímero. Del mismo modo, hasta el 65 % de los monómeros en el polímero retardante de la llama pueden ser unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A). Como alternativa, hasta el 70 % o el 75 % de los monómeros pueden ser las unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A).

40 Las unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A) de la presente invención pueden servir, entre otras cosas, para proporcionar características físicas particulares al polímero. Por lo tanto, un experto en la técnica puede seleccionar el monómero etilénicamente insaturado apropiado para el polímero retardante de la llama en base a las características físicas particulares deseadas para una aplicación particular del polímero retardante de la llama.

45 Algunos ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados no unidos covalentemente a un resto de polifosfato adecuado para su uso en el polímero retardante de la llama pueden ser, por ejemplo, uno o más de, estireno, (met)acrilatos de alquilo  $C_1-C_{40}$ , (met)acrilamidas  $C_1-C_{40}$ , acrilamida, N-metilolacrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, (met)acrilatos de hidroxialquilo  $C_1-C_{40}$ , metacrilato de (acetacetoxi) etilo, hidroxialquil (met)acrilamida  $C_1-C_{40}$ , diacetona acrilamida, ésteres vinílicos, butadieno, isopreno y compuestos diméricos o multi-derivados de los mismos. Además, aunque el polímero retardante de la llama puede no estar halogenado, los monómeros etilénicamente insaturados halogenados, tales como, por ejemplo, el cloruro de vinilo, también se contemplan en la presente invención como  
55 unidades de monómeros etilénicamente insaturados adecuadas de A) en los polímeros retardantes de la llama.

60 En el polímero retardante de la llama según la invención, al menos el 20 % de los monómeros en el polímero se seleccionan de la composición monomérica retardante de la llama. También se contempla que hasta el 100 % de los monómeros que componen el polímero retardante de la llama pueda ser la nueva composición monomérica retardante de la llama. También se contempla que al menos el 30 %, al menos el 40 %, o al menos el 50 % de los monómeros en el polímero retardante de la llama puedan ser la composición monomérica retardante de la llama. En ciertos polímeros retardantes de la llama según la invención, al menos el 35 %, al menos el 45 % y al menos el 55 % de los monómeros pueden ser la nueva composición monomérica retardante de la llama.

65 En algunas realizaciones, al menos el 80 %, o al menos el 85 %, o al menos el 90 %, y en algunas realizaciones al menos el 95 % de los monómeros en el polímero comprenden una combinación de los monómeros etilénicamente

insaturados que no están covalentemente unidos a un resto de polifosfato y las nuevas composiciones monoméricas retardantes de la llama.

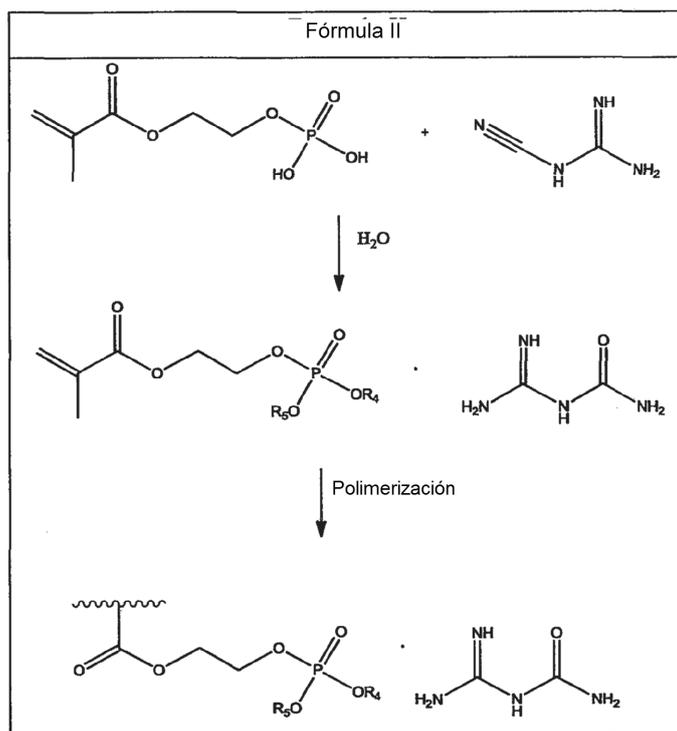
Preferiblemente, el polímero retardante de la llama está compuesto de al menos el 1 % en peso de fósforo y tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 1000 g/mol. En otras realizaciones, el polímero retardante de la llama puede contener fósforo desde el 1 % en peso al 15 % en peso, o desde el 2 % en peso al 14 % en peso, o desde el 5 % en peso al 10 % en peso. En una realización, el polímero retardante de la llama contiene al menos el 7 % en peso de fósforo y en otro el polímero retardante de la llama contiene el 9 % en peso de fósforo y en otro el 10,6 % en peso de fósforo.

El Mn del polímero retardante de la llama debe ser de al menos 1000 g/mol. El Mn también puede ser de 50.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, o de 100.000 g/mol a 750.000 g/mol. En una realización, el Mn del polímero retardante de la llama puede ser de 200.000 g/mol a 500.000 g/mol.

Sorprendentemente, los polímeros retardantes de la llama compuestos de composiciones monoméricas retardantes de la llama proporcionan un mejor rendimiento retardante de la llama que los polímeros similares que no incluyen una especie de polifosfato/amina como lo hace la nueva composición monomérica retardante de la llama.

### Proceso

En una realización preferida, el polímero retardante de la llama puede prepararse produciendo en primer lugar una mezcla de al menos una nueva composición monomérica retardante de la llama, y posteriormente polimerizando por radicales libres la mezcla para formar un polímero retardante de la llama, por ejemplo, como se muestra en la fórmula II.

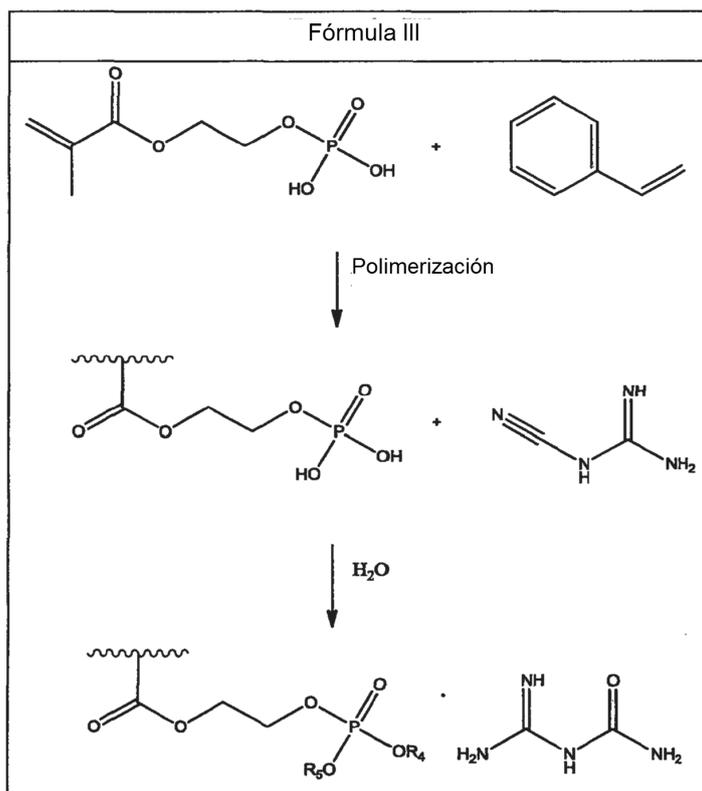


Además, se pueden añadir suficientes unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A) a la mezcla de polimerización de la al menos una composición monomérica retardante de la llama para que la polimerización dé como resultado un polímero retardante de la llama donde del 0 % al 80 % (o del 0,1 al 75 %, o del 1 al 65 % o del 5 al 55 %) de los monómeros son unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A) y al menos el 20 % de los monómeros son al menos una composición monomérica retardante de la llama. Empleando el proceso anterior, se puede producir un polímero retardante de la llama donde hasta el 80 %, o hasta el 85 %, o hasta el 90 % de las unidades de monómeros en el polímero pueden ser la composición monomérica retardante de la llama. Asimismo, hasta el 95 % o hasta el 100 % de las unidades de monómero en el polímero pueden ser la composición monomérica retardante de la llama.

La mezcla de la al menos una composición monomérica retardante de la llama puede producirse, en una realización, haciendo reaccionar una mezcla de al menos una unidad de monómero precursor con una mezcla de al menos una especie de amina durante entre 10 minutos y 8 horas, preferiblemente 1 y 5 horas, a una temperatura entre 20 °C y

100 °C, preferiblemente de 70 °C a 95 °C, para formar la mezcla de la al menos una nueva composición monomérica retardante de la llama.

5 En una realización alternativa, el polímero retardante de la llama puede prepararse produciendo primero un polímero precursor polimerizando por radicales las unidades de monómeros precursores junto con suficientes unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A) para producir un polímero donde del 0 % al 80 % de los monómeros son unidades de monómeros etilénicamente insaturados de A) y al menos el 20 % de los monómeros son unidades de monómeros precursores. Después de la polimerización, el polímero precursor se puede hacer reaccionar con suficientes especies de amina para formar complejos con los restos de polifosfato en las unidades de monómeros precursores, como se muestra, por ejemplo, en la fórmula III.



15 Al emplear el proceso anterior, se puede producir un polímero retardante de la llama donde hasta el 30 %, o hasta el 35 %, o hasta el 40 % de las unidades de monómeros en el polímero se pueden unir covalentemente con restos de polifosfato.

20 En particular, se puede introducir un contraión en el compuesto durante el ajuste del pH. Por ejemplo, pueden emplearse NaOH, KOH, hidróxido de amonio o hidróxido de alquilamonio para ajustar el pH, dando como resultado la sustitución del hidrógeno de uno o ambos hidroxilos con un contraión, tal como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, amonio o alquilamonio.

25 En algunas realizaciones, se puede emplear un catalizador de polimerización u otro catalizador convencional para ayudar a la polimerización. Ejemplos de catalizadores de polimerización pueden ser sales de hipofosfito de un metal alcalino, tales como hipofosfito de sodio, fosfitos de un metal alcalino, polifosfatos de un metal alcalino, dihidrogenofosfatos de un metal alcalino, ácidos polifosfóricos y ácidos alquilfosfínicos. En el caso donde se produce una nueva composición monomérica retardante de la llama y luego se polimeriza, el uso de un catalizador de polimerización puede dar como resultado hasta el 95 %, o hasta el 97,5 %, o incluso hasta el 100 % de las unidades de monómeros en el polímero unido covalentemente con restos de polifosfato. Del mismo modo, en el caso donde la polimerización tiene lugar antes de la complejación, el uso de un catalizador de polimerización puede dar como resultado hasta el 80 %, o hasta el 85 %, o hasta el 88 %, o incluso hasta el 90 % de las unidades de monómeros en el polímero unido covalentemente con restos de polifosfato. El disolvente puede emplearse en cualquier punto de los procesos, incluso durante la adición y reacción de los monómeros de vinilo utilizados en la polimerización.

35 En cualquiera de las realizaciones de los procesos para producir los polímeros retardantes de la llama, la mezcla de al menos una unidad de monómero precursor puede obtenerse en el mercado, o mediante procesos fácilmente conocidos para los expertos en la técnica.

En una realización, la al menos una unidad de monómero precursor se puede preparar directamente a partir de la reacción de un (met)acrilato de alcoxilo con pentóxido de fósforo en agua.

5 En el proceso para producir el polímero retardante de la llama, la relación de polifosfato a especie de amina (P:N) en la etapa de reacción de la especie de amina puede ser de 1:0,2 a 1:15. La relación P:N también puede ser de 1:0,5 a 1:10, o de 1:1 a 1:5. Adicionalmente, en cualquier realización, la etapa de reacción de la especie de amina puede realizarse en presencia de agua. En particular, la etapa de reacción puede completarse haciendo reaccionar las unidades de monómeros precursores o el polímero precursor con dicianidamida y agua. La reacción con dicianidamida y agua dará como resultado la producción de una guanilurea, guanilurea que entonces puede complejarse con el resto de polifosfato en las unidades de monómeros precursores. La reacción de complejación puede dar como resultado otros subproductos, subproductos que se contemplan en este documento.

15 En cualquier realización, la polimerización de radicales libres o la copolimerización de los monómeros puede ser mediante cualquier proceso de polimerización, tal como, por ejemplo, mediante polimerización en dispersión, polimerización en solución, foto-polimerización o polimerización por radiación. Se puede usar polimerización en emulsión. Los monómeros pueden emulsionarse con un agente tensioactivo o dispersante aniónico, catiónico o no iónico, o mezclas compatibles de los mismos, tales como una mezcla de un agente tensioactivo aniónico y no iónico, usando, por ejemplo, del 0,05 % al 5 % en peso de un agente tensioactivo o agente dispersante basado en el peso del monómero. Los agentes de dispersión catiónicos adecuados incluyen cloruro de laurilpiridinio, acetato de cetildimetilamina y cloruro de alquildimetilbencilamonio, en los que el grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono. Los agentes dispersantes aniónicos adecuados incluyen, por ejemplo, sulfatos de alcoholes grasos alcalinos, tales como laurilsulfato de sodio y similares; arilalquil sulfonatos, tales como isopropilbenceno sulfonato de potasio, y similares; alquilsulfosuccinatos alcalinos, tales como octilsulfosuccinato sódico y similares; y aril-alquil-polietoxietanol-sulfatos o sulfonatos alcalinos, tales como t-octilfenoxipolietoxietil-sulfato de sodio, que tienen de 1 a 25 5 unidades de oxietileno, y similares. Los agentes dispersantes no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alquil fenoxipolietoxi etanoles que tienen grupos alquilo de 7 a 18 átomos de carbono y de 6 a 60 unidades de oxietileno tales como, por ejemplo, heptilfenoxipolietoxietanoles; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y similares, o mezclas de ácidos tales como los encontrados en aceite de resina que contiene de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes de octilo, decilo, laurilo o cetilo que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de aminas de cadena larga o cadena ramificada tales como dodecilamina, hexadecilamina y octadecil-amina, que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; y copolímeros de bloques de secciones de óxido de etileno combinados con una o más secciones hidrófobas de óxido de propileno. Se pueden usar polímeros de alto peso molecular tales como hidroxietil celulosa, metil celulosa, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico y similares como estabilizadores de emulsión y coloides protectores. Como alternativa, los monómeros pueden polimerizarse sin un tensioactivo.

La polimerización puede iniciarse en presencia de un polímero de emulsión preformado de tamaño de partícula pequeño (por ejemplo, polimerización de semillas) o sin siembra. La polimerización con siembra puede producir una dispersión acuosa de polímero de látex que tiene un tamaño de partícula más uniforme que la polimerización sin siembra.

Los agentes de transferencia de cadena se pueden usar para controlar el peso molecular e incluyen mercaptanos, polimercaptanos, alcoholes y compuestos de halógeno usados en la mezcla de polimerización para moderar el peso molecular del aglutinante polimérico. Generalmente, se puede usar del 0 % al 3 % en peso, basado en el peso del aglutinante polimérico, de mercaptanos de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, ácido mercaptopropiónico o ésteres de ácido mercaptopropiónico.

50 El proceso de polimerización puede comprender un proceso por lotes, un proceso continuo, un proceso por etapas o un proceso que involucre cualquier otro método. Cada etapa de un proceso por etapas puede incorporar iniciación térmica o redox de la polimerización. Se puede preparar una emulsión de monómero que contiene la totalidad o una parte de los monómeros a polimerizar en una etapa dada usando los monómeros, agua y emulsionantes. Una solución de iniciador en agua se puede preparar por separado. La emulsión de monómero y la solución de iniciador se pueden alimentar conjuntamente en el recipiente de polimerización durante el transcurso de la polimerización en emulsión de cualquier etapa del proceso. El propio recipiente de reacción también puede contener inicialmente una emulsión de siembra y adicionalmente puede contener una carga inicial adicional de iniciador de polimerización. La temperatura del contenido del recipiente de reacción puede controlarse mediante enfriamiento para eliminar el calor generado por la reacción de polimerización o calentando el recipiente de reacción. Varias emulsiones de monómeros se pueden alimentar de forma conjunta simultáneamente en el recipiente de reacción. Cuando se preparan mezclas de emulsiones de monómeros múltiples, pueden ser de diferente composición novedosa de monómeros retardantes de la llama. La secuencia y las velocidades a las que las emulsiones de monómeros se alimentan conjuntamente se pueden alterar durante el proceso de polimerización en emulsión. Después de que se haya completado la adición de la primera emulsión o emulsiones de monómero, la mezcla de la reacción de polimerización puede mantenerse a una cierta temperatura durante un tiempo y/o tratarse con un inhibidor de polimerización antes de la polimerización de la emulsión o emulsiones del monómero subsiguiente. De manera similar, después de que se haya completado la adición de la emulsión o emulsiones de monómero final, la mezcla de reacción de polimerización puede mantenerse

a cierta temperatura durante un tiempo y/o tratarse con un inhibidor de polimerización antes de enfriar a temperatura ambiente.

- 5 El pH de los polímeros puede ajustarse de 3,0 a 10,0 en la premezcla o en el polímero en emulsión con una base utilizada habitualmente, como por ejemplo, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o potasio, hidróxido de magnesio, tri(m)etilamina y similares.

#### Composiciones retardantes de la llama

- 10 Los polímeros retardantes de la llama pueden contener ingredientes convencionales tales como disolventes, plastificantes, pigmentos, colorantes, cargas, emulsionantes, tensioactivos, espesantes, modificadores reológicos, aditivos de estabilización térmica y de radiación, antiespumantes, agentes de nivelación, agentes anti-craterización, rellenos, inhibidores de sedimentación, absorbentes UV, antioxidantes, retardantes de la llama, etc. Puede contener otras especies poliméricas tales como polímeros adicionales en forma de mezclas, redes interpenetrantes, etc.

- 15 En una realización, los polímeros retardantes de la llama pueden mezclarse con aditivos retardantes de la llama adicionales, que son bien conocidos en la bibliografía y la técnica. Los aditivos retardantes de la llama a modo de ejemplo incluyen retardantes de la llama no halógenos, tales como melamina y derivados de melamina, como cianurato de melamina, borato de melamina, fosfato de melamina, molibdato de melamina; boratos; fosfatos orgánicos, fosfinatos orgánicos tales como, por ejemplo, Exolit™ OP 1230 y 1311 disponibles en Clariant, y compuestos que contienen fósforo, tales como, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno, cloruro de tetraquis (hidroximetil) fosfonio y sulfato de bis [tetraquis (hidroximetil) fosfonio]; compuestos inorgánicos tales como trihidrato de aluminio, óxido de antimonio, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, arcilla y talco. Aunque, en algunas realizaciones, se desea que los polímeros retardantes de la llama sean no halogenados, en la presente invención se contempla mezclar los polímeros retardantes de la llama con retardantes de la llama halogenados, tales como compuestos clorados y bromados, tales como éter de pentabromodifenilo, éter de octabromodifenilo, éter de decabromodifenilo y hexabromociclododecano. A menudo se usa más de un retardante de la llama y con frecuencia se combinan 3 o más retardantes de la llama en formulaciones retardantes de la llama. El nivel de retardantes de la llama usados junto con los polímeros y copolímeros retardantes de la llama de la presente invención puede ser de 1 a 50 partes en peso de aditivo retardante de la llama por 100 partes de en peso del polímero retardante de la llama.

- 35 Al igual que los monómeros etilénicamente insaturados se pueden seleccionar para conferir propiedades físicas particulares al polímero retardante de la llama, se pueden mezclar polímeros adicionales con los polímeros y copolímeros retardantes de la llama de la presente invención para producir mezclas adicionales de retardancia a la llama o con ciertas propiedades físicas. Ejemplos de otros polímeros que pueden mezclarse pueden incluir polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliurea, polímeros de poliéster, polímeros de poliacrilato, resinas fenólicas o mezclas de los mismos.

- 40 El polímero se puede combinar con otros polímeros o dispersiones de polímeros comerciales por métodos conocidos por los expertos en la técnica. El polímero se puede usar para formar híbridos con otros polímeros tales como uretanos o siliconas. Esto se puede hacer polimerizando monómeros adicionales mediante emulsión o polimerización en suspensión en presencia del polímero, mezclando el polímero con otros polímeros preformados, o sintetizando el polímero en presencia de otros polímeros.

- 45 En una realización, el polímero se puede mezclar con una resina fenólica en una reacción de condensación, que contiene preferiblemente el 0,5-10 % en peso de N-metilol (met)acrilamida.

- 50 Pueden añadirse adyuvantes útiles en la preparación del polímero y/o en su uso posterior durante o después de la reacción de polimerización. Estos pueden incluir tensioactivos auxiliares; antiespumantes tales como, por ejemplo, SURFYNOL™ 104E y Nopco™ NXZ usados a un nivel del 0,001 al 0,1 % en peso basado en el peso de la mezcla de monómeros; agentes niveladores tales como, por ejemplo, Sag™ Silicone Antifoam 47, usado a un nivel del 0,001 al 0,1 % en peso basado en el peso de la mezcla de monómeros; antioxidantes tales como, por ejemplo, MAROXOL™ 20 e IRGANOX™ 1010 usados a un nivel del 0,1 al 5 % en peso basado en el peso de la mezcla de monómeros; plastificantes tales como, por ejemplo, plastificante FLEXOL™; y conservantes tales como, por ejemplo, KATHON™ a un nivel de 30 a 45 partes por millón (ppm), o PROXEL™ GXL a un nivel de 300 a 500 ppm.

- 60 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Los productos formados de este modo, que incluyen los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de una descripción sencilla.

**Ejemplos**

Muestra 1 - Polímero RL con un 35 % de monómeros que son PAM-4000 en complejo con guanilurea, y en una composición con aditivo RL de fosfinato orgánico Exolit™ 1230 (Clariant)

5 En una configuración de polimerización en emulsión semidiscontinua, se ponen en un reactor 175 g de agua, 0,1 g de laurilsulfato de sodio al 30 % (SLS) y 0,06 g de Dextrol OC-40. La mezcla se calienta a 75 °C y se añade una solución de 1 g de persulfato de amonio (APS) en 12 g de agua, seguido inmediatamente por una premezcla durante 10 3 horas a 75 °C. Se prepara una mezcla de premezcla de 130 g de agua, 6 g de Dextrol OC-40, 0,8 g de hidróxido de amonio concentrado, 6 g de un 48 % de N-metilol acrilamida (NMA), 89 g de acrilato de etilo (EA), 40 g de metacrilato de butilo (BMA) y 67 g de Sipomer™ PAM-4000 y se añade al reactor. Se usan 6 g de agua para enjuagar la línea después de la adición. 30 minutos después, se añade 1 g de APS en 12 g de agua en una porción y se deja reaccionar durante 30 minutos antes de enfriar a 62 °C. A 62 °C, se añadieron 0,36 g de hidroperóxido de t-butilo al 17,5 % (t-BHP) y 0,14 g de Bruggolite™ FF6 (derivado de ácido sulfínico de Bruggemann Chemical) en 10 15 g de agua y la reacción se agitó durante 45 minutos. Se añade una mezcla de 1,2 g de agua, 0,68 g del 17,5 % de t-BHP y 0,14 g del 30 % de SLS, seguido de una solución de 0,2 g de sulfoxilato de formaldehído de sodio en 7 g de agua. La reacción, que está esencialmente limpia de la coagulación, se deja enfriar por debajo de 30 °C, y luego se filtra a través de una tela de queso de doble capa.

20 Se ponen 200 g del material filtrado en un reactor de 500 ml con 26 g de dicianidamida y 26 g de agua. La mezcla se agita y reacciona en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas antes de enfriar a temperatura ambiente. El producto se filtra y luego se mezcla con 54 g de Exolit™ 1230 y 50 g de agua usando un agitador de alta velocidad equipado con cuchilla Cowle durante 30 minutos a 1200 rpm para producir la composición de polímero final.

25 Muestra 2 - Polímero RL con un 65 % de monómeros que son PAM-4000 en complejo con guanilurea, y en una composición con aditivo RL de cianurato de melamina

30 63,7 g de Sipomer™ PAM-4000, 25,5 g de dicianidamida, 0,1 g de hidroxitolueno butilado (BHT) y 89,2 g de agua se mezclan al aire y se calientan a 90 °C durante 2 horas antes de enfriar.

35 El producto se mezcla con 3 g del 48 % de NMA, 34,3 g de EA y 1 g de OC-40. En un reactor, se mezclan 220 g de agua, 20 g de dicianidamida, 0,5 g del 30 % de SLS y 0,03 g de OC-40 y se agitan en nitrógeno, y luego se calientan a 75 °C. Se añaden 0,55 g de SPS en 6 g de agua en una porción, seguido de la premezcla mencionada anteriormente en 3 horas. Se usan 3 g de agua para enjuagar la línea. 30 minutos después de la adición, se añaden 0,1 g de APS en 3 g de agua y la reacción continúa durante 30 minutos más a 75 °C antes de enfriar a 62 °C. La mezcla de reacción se somete luego a una reacción redox dos veces, de la misma manera que en el ejemplo anterior. Después de enfriar a menos de 30 °C, el producto se filtra y luego se mezcla con 45 g de cianurato de melamina.

40 Muestra 3 - Polímero RL con un 70 % de monómeros que son PAM-4000 en complejo con guanilurea

45 300 g de Sipomer™ PAM-4000, 120 g de dicianidamida, 0,3 g de BHT y 420 g de agua se hacen reaccionar a 90 °C durante 2 horas. El producto se mezcla con 12 g del 48 % de NMA y 128,6 g de EA para ser bombeado en 3 horas a un reactor que contiene 775 g de agua y 60 g de dicianidamida iniciada con 2,4 g de APS en 25 g de agua a 75 °C, como se describe en ejemplos anteriores. Se utilizan 12 g de agua para enjuagar la línea. Se añaden 0,45 g adicionales de APS en 12 g de agua 30 minutos más tarde. La mezcla se agita durante 30 minutos antes de enfriar a 62 °C. La mezcla se somete a redox dos veces con 0,31 g de APS en 12 g de agua y 0,31 g de FF-6 en 20 g de agua antes de enfriar. El producto se filtra a través de una tela de queso de doble capa sin coágulo aparente.

50 Muestra 4 - Polímero RL con un 97,5 % de monómeros que son PAM-4000 en complejo con guanilurea

55 292,5 g de Sipomer™ PAM-4000 se mezclan con 409,5 g de agua, 117 g de dicianidamida y 0,24 g de BHT, y se lleva a 90 °C al aire. La reacción se calienta de 90 a 92 °C durante 5,5 horas y luego se enfría. El pH de la solución resultante se mide a 4,52.

60 Un reactor que contiene 470 g de agua y 15 g de hipofosfito de sodio se calienta a 75 °C bajo una atmósfera de nitrógeno y se añaden 1,4 g de APS en 18 g de agua. A continuación, la solución preparada previamente se dosifica en el reactor durante tres horas con 15 g del 48 % de N-metilol acrilamida. La temperatura de reacción se lleva hasta 78 °C. Se usan 10 g de agua para enjuagar la línea. 30 minutos después de la dosificación, se añaden 0,27 g de APS en 9 g de agua y la reacción continúa durante 30 minutos más a 78 °C. La mezcla de reacción se enfría a 62 °C y se añade en secuencia un sistema redox que contiene 0,2 g de APS en 6 g de agua y 0,2 g de FF-6 en 15 g de agua. 30 minutos más tarde se añade el mismo sistema redox y la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente. El material translúcido tiene un pH de 4,67.

65

Muestra 5 - Polímero RL preparado directamente a partir de HEMA

Se ponen 51 g de HEMA y 0,03 g de butilhidroquinona en un matraz de 3 bocas de 250 ml. La mezcla se calienta a 50 °C al aire, mientras que se añaden 27,9 g de pentóxido de fósforo en 5 porciones durante 30 minutos. La reacción se calienta luego a 80 °C, se mantiene durante 2 horas y se enfría a 60 °C. Se añaden 12 g de agua seguido de 32,9 g de dicianidamida en porciones para mantener la temperatura de reacción por debajo de 70 °C. La temperatura se lleva luego a 90 °C y se mantiene durante 3 horas antes de enfriar a 60 °C y añadir 60 g de agua desmineralizada. La mezcla se agita hasta que la temperatura sea inferior a 30 °C. El pH de la solución ac. es de 3,8 y la RMN de fósforo revela que el 44 % del fósforo es monofosfato, el 40 % es difosfato y el 16 % es trifosfato.

A la solución se le añadieron 34,65 g de estireno, 29,25 g de acrilato de butilo, 7,5 g del 52 % de N-metilol acrilamida y 2,25 g de OC-40. La polimerización se realizó como se ha descrito anteriormente para obtener un látex estable esencialmente sin coágulo.

Muestra 6 - Polímero RL preparado directamente a partir de HEMA

Se ponen 37,1 g de HEMA y 0,02 g de butilhidroquinona en un matraz de 3 bocas de 250 ml y se calienta a 60 °C al aire mientras se añaden 20,3 g de pentóxido de fósforo en 5 porciones en 30 minutos. La reacción se calienta a 60 °C al aire y se mantiene durante 2 horas. Se añaden 23 g de estireno, 14,5 g de acrilato de butilo, 24 g de dicianidamida y 8 g de agua. La temperatura se lleva lentamente a 90 °C y se mantiene durante 3 horas antes de enfriar a 60 °C y añadir 40 g de agua desmineralizada. La mezcla se agita hasta que la temperatura sea inferior a 30 °C. El pH de la solución ac. es de 4,0 y la RMN de fósforo muestra que el 35,8 % del fósforo es monofosfato, el 47,5 % es difosfato y el 16,7 % es trifosfato.

A la solución se le añade 1 g de acrilato de butilo, 3 g de N-metilol acrilamida al 48 % y 1,5 g de OC-40. La polimerización se lleva a cabo tal como se ha descrito anteriormente para obtener un látex estable esencialmente sin coágulo.

Muestra 6(a) - Polímero RL preparado directamente a partir de HEMA

Se ponen 51,1 g de HEMA y 0,04 g de butilhidroquinona en un matraz de 3 bocas de 250 ml y se calienta a 50 °C al aire mientras se añaden 20,3 g de pentóxido de fósforo en 5 porciones en 30 minutos. La reacción se calienta a 60 °C al aire y se mantiene durante 2 horas. Se añaden 30 g de acrilato de butilo, 0,02 g de BHT, 33 g de dicianidamida y 12 g de agua DM. La temperatura se lleva lentamente a 90 °C y se mantiene durante 3 horas antes de enfriar a 60 °C y añadir 60 g de agua desmineralizada. La mezcla se agita hasta que la temperatura sea inferior a 30 °C. El pH de la solución ac. es de 3,8 y la RMN de fósforo muestra que el 40 % del fósforo es monofosfato, el 48 % es difosfato y el 12 % es trifosfato. La solución se ajusta a pH 4,4 con 4,12 g de trietanolamina.

A la solución se le añaden 35 g de estireno, 4 g de N-metilol acrilamida al 48 % y 1,5 g de solución de laurilsulfato sódico al 30 %. La polimerización se lleva a cabo tal como se ha descrito anteriormente para obtener un látex estable esencialmente sin coágulo.

Muestra 6(b) - Polímero RL preparado directamente a partir de HEMA

Se ponen 34 g de HEMA y 0,02 g de butilhidroquinona en un matraz de 3 bocas de 250 ml y se calienta a 50 °C al aire mientras se añaden 18,6 g de pentóxido de fósforo en 5 porciones en 30 minutos. La reacción se calienta a 60 °C al aire y se mantiene durante 2 horas. Se añaden 23 g de estireno, 0,02 g de BHT, 22 g de dicianidamida y 8 g de agua. La temperatura se lleva lentamente a 90 °C y se mantiene durante 3 horas antes de enfriar a 60 °C y añadir 40 g de agua desmineralizada. La mezcla se agita hasta que la temperatura sea inferior a 30 °C. El pH de la solución ac. es de 3,44 que se ajusta a 4,47 con 7,4 g de solución de NaOH al 20 %.

A la solución se le añaden 19 g de acrilato de butilo, 3 g de ácido itacónico y 1 g de solución de laurilsulfato sódico al 30 %. La polimerización se lleva a cabo tal como se ha descrito anteriormente para obtener un látex estable esencialmente sin coágulo.

Muestra 7 - Polímero RL con resina fenólica

El polímero de la Muestra 4 se usa como un aditivo retardante de la llama con una resina resol fenólica. La relación de mezcla es del 50 % de resina fenólica/50 % de Muestra 4, en peso seco.

Muestra 8 - Polímero RL con resina de uretano

El polímero de la Muestra 4 se usa como aditivo retardante de la llama en una dispersión de poliuretano a base de agua. La relación de mezcla es del 50 % de poliuretano (Sancure® 2715 de Lubrizol Corporation)/50 % de Muestra 4, en peso seco.

Muestra 9 - Polímero RL con resina de urea-formaldehído

El polímero de la Muestra 4 se usa como aditivo retardante de la llama con una resina de urea-formaldehído. La relación de mezcla es del 50 % de formaldehído-urea (de Arclin)/50 % de Muestra 4, en peso seco.

5

**Ejemplo 1** - Datos de rendimiento para resinas de látex

Papel impregnado con las composiciones de las Muestras 1, 2, 3, 5 y 6 se somete a pruebas de retardancia de la llama frente al papel impregnado con varios controles diferentes. La primera composición de control es Hycar™ 26846, que es una composición comercial de látex disponible en Lubrizol. Se prueba solo y con aditivos retardantes de la llama comerciales en una prueba de combustión vertical de acuerdo con la norma TAPPI 461, Aparatos 3.1 a 3.4, tanto antes de empaparlos en agua como después de empaparlos en agua desmineralizada durante 24 horas y secarlos.

10

15 También se prueba PAM-4000 por sí solo como película colada seca a temperatura ambiente y curada a 149 °C (300 °F) durante 5 minutos.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1					
Polímero	% de contenido de aglutinante	RETARDANCIA DE LLAMA			
		Combustión vertical			
		Antes de empaparlos en agua		Después de empaparlos el agua *	
		1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>
PAM-4000	n/d	CB	CB	n/d	n/d
Hycar 26846	20,2-20,7	CB	CB	CB	CB
100 partes de Hycar 26846 + 100 partes de Pyrosan SYN	34,7	SE	SE	CB	CB
100 partes de Hycar 26846 + 100 partes de sulfonato NH <sub>4</sub>	34,7	SE	CB	CB	CB
100 partes de Hycar 26846 + 100 partes de Antiblaze LR <sub>3</sub>	33,9	SE	SE	CB	CB
100 partes de Hycar 26846 + 100 partes de Antiblaze LR <sub>4</sub>	32,9	SE	SE	CB	CB
100 partes de Hycar 26846 + 100 partes de Antiblaze MC	33,4	SE	SE	CB	CB
100 partes de Hycar 26846 + 100 partes de Martinal OL-104 LE	32,4	CB	CB	CB	CB
100 partes de Hycar 26846 + 100 partes de Melapur MP	32,0	SE	SE	CB	CB
"SE" significa auto extinguido y "CB" significa quemado completo. Pyrosan™ SYN es un compuesto de fosfato orgánico disponible en Emerald Performance Materials. Antiblaze™ LR <sub>3</sub> , LR <sub>4</sub> y MC son polifosfatos de amonio disponibles en Albemarle Corp. Martinal™ OL-104 LE es un hidróxido de aluminio disponible en Albemarle Corp. Melapur™ MP es un fosfato de melamina disponible en DSM Melapur.					

20

Las Muestras 1 a 6 se prueban para la combustión vertical. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2			
Polímero	% de contenido de aglutinante	Combustión vertical	
		Antes de empaparlos en agua	Después de empaparlos
Muestra 1	39,5	SE	SE
Muestra 2	29,8	SE	SE
Muestra 3	28,8 a 29,9	SE	SE
90 partes Muestra 3/10 partes de Hycar 26855	29,5	SE	SE
Muestra 5	28,3	SE	SE
Muestra 6	29,5	SE	SE

25

**Ejemplo 2** - Datos de rendimiento para resinas fenólicas

El papel se impregna con la mezcla retardante de la llama de la Muestra 7 o un polímero de control de tipo resol y se prueba su retardancia a la llama. La muestra y el control se prueban por sí solos en una prueba de combustión

vertical de acuerdo con la norma TAPPI 461, Aparatos 3.1 a 3.4, tanto antes de empaparlos en agua como después de empaparlos en agua desmineralizada. El remojo en agua ocurre sumergiendo la muestra de papel en agua desmineralizada durante 2 horas, seguido de secado. Este proceso se repite un total de 3 veces para un total de 6 horas de inmersión antes de la prueba de combustión vertical.

5 Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3			
Polímero	% de contenido de aglutinante	Combustión vertical	
		Antes de empaparlos en agua	Después de empaparlos
control de resol	20,4	CB	CB
Muestra 7	33,7	SE	SE

**Ejemplo 3** - Datos de rendimiento para resinas de poliuretano

10 El papel impregnado con la composición de la Muestra 8 se prueba en cuanto a la resistencia a la llama frente al papel impregnado con Sancure™ 2715, un polímero alifático de tipo poliuretano de base acuosa. La muestra y el control se prueban por sí solos en una prueba de combustión vertical de acuerdo con la norma TAPPI 461, Aparatos 3.1 a 3.4, tanto antes de empaparlos en agua como después de empaparlos en agua desmineralizada. El remojo en  
15 agua ocurre sumergiendo la muestra de papel en agua desmineralizada durante 2 horas, seguido de secado. Este proceso se repite un total de 3 veces para un total de 6 horas de inmersión antes de la prueba de combustión vertical.

20 Los resultados se muestran en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4			
Polímero	% de contenido de aglutinante	Combustión vertical	
		Antes de empaparlos en agua	Después de empaparlos
Sancure 2715	26,6	CB	CB
Muestra 8	34,5	SE	SE

**Ejemplo 4** - Datos de rendimiento para resinas de urea formaldehído

25 El papel impregnado con la composición de la Muestra 9 se analiza en cuanto a la resistencia a la llama frente al papel impregnado con una resina de urea formaldehído de Arclin™. La muestra y el control se prueban por sí solos en una prueba de combustión vertical de acuerdo con la norma TAPPI 461, Aparatos 3.1 a 3.4, tanto antes de empaparlos en agua como después de empaparlos en agua desmineralizada. El remojo en agua ocurre sumergiendo la muestra de papel en agua desmineralizada durante 2 horas, seguido de secado. Este proceso se repite un total de 3 veces para un total de 6 horas de inmersión antes de la prueba de combustión vertical.

30 Los resultados se muestran en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5			
Polímero	% de contenido de aglutinante	Combustión vertical	
		Antes de empaparlos en agua	Después de empaparlos
Urea Formaldehído			
Arclin	28,4	CB	CB
Muestra 9	37,6	SE	SE

35

## REIVINDICACIONES

1. Una composición monomérica retardante de la llama que comprende:

- 5 a) un grupo derivado de uno de un ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno,  
 b) un resto de polifosfato que contiene mono, di o trifosfato o mono y/o difosfonato, y  
 c) guanilurea;  
 en donde a) se une covalentemente de forma directa o a través de un grupo de enlace a b) formando una unidad  
 de monómero precursor, y en donde c) está en forma de complejo con el resto de polifosfato unido  
 10 covalentemente de b) en la unidad de monómero precursor.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el resto de polifosfato se deriva de un compuesto de polifosfato o monofosfonato de fórmula

15  $-R_3X-[P(=O)(OR_5)O-]_nR_4$ , o  $-R_3-P(=O)(OR_4)(OR_5)$ , donde:

n es 1 a 10,

X es O o NH,

20  $R_3$  es un grupo de enlace hidrocarbilo  $C_0-C_{50}$  que tiene átomos de oxígeno y/o nitrógeno que sustituyen hasta 20 átomos de carbono,

$R_4$  es H, o  $M^+$ ,

$R_5$  es H, o  $M^+$ , y

$M^+$  es un contraión seleccionado entre elementos en los Grupos I y II de la tabla periódica o amonio.

25 3. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, donde el resto de polifosfato es carboxietil monofosfato, carboxietil monofosfonato, carboamidoetil monofosfato, carboamidoetil monofosfonato, fenetil monofosfato o fenetil monofosfonato, o mezclas de los mismos.

30 4. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, donde la unidad de monómero precursor se selecciona entre éster de monofosfato de (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, éster de difosfato de bis ((met)acrilato de 2-hidroxiethyl), éster de monofosfato de (met)acrilato de polietilenglicol, éster de monofosfato de (met)acrilato de polipropilenglicol, ácido metacrilamidoetil fosfónico, ácido vinilbenceno fosfónico, ácido vinil fosfónico y ácido isopropenil fosfónico.

35 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición monomérica retardante de la llama es metacrilato de 2-(fosfonooxi) etilo complejo con guanilurea o ácido (2-(metacrililoixi) etil) fosfónico complejo con guanilurea.

40 6. Una dispersión acuosa de un polímero de látex retardante de la llama que comprende unidades de monómero equivalentes a una composición monomérica retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

45 7. La dispersión acuosa de la reivindicación 6, donde el polímero retardante de la llama comprende adicionalmente monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a un resto de polifosfato.

50 8. La dispersión acuosa de la reivindicación 7, en donde al menos el 20 % de los monómeros en el polímero son las composiciones monoméricas retardantes de la llama y del 0,1 % al 80 % de los monómeros en el polímero son los monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a un resto de polifosfato, y donde el polímero comprende al menos el 1 % en peso de P y tiene un Mn de al menos 1000 g/mol; y donde al menos el 90 % de los monómeros en el polímero comprenden una combinación de monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a un resto de polifosfato y las composiciones monoméricas retardantes de la llama, donde dichos monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a un resto de polifosfato son uno o más de cloruro de vinilo, estireno, (met)acrilatos de alquilo  $C_1-C_{40}$ , (met)acrilamidas  $C_1-C_{40}$ , acrilamida, N-metilolacrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, (met)acrilatos de hidroxialquilo  $C_1-C_{40}$ , hidroxialquil  $C_1-C_{40}$  (met)acrilamida, ésteres de vinilo, butadieno, isopreno y compuestos diméricos o multivalentes de los mismos.

55 9. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, donde el contenido de fósforo es del 1,0 al 15,0 % en peso del polímero.

60 10. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde al menos el 50 % de los monómeros en la composición se seleccionan entre las composiciones monoméricas retardantes de la llama.

65 11. Un proceso para producir la composición monomérica retardante de la llama de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende hacer reaccionar la unidad de monómero precursor con la especie de amina para formar la composición monomérica retardante de la llama.

12. El proceso de la reivindicación 11, donde la reacción se realiza en presencia de agua.
13. El proceso según las reivindicaciones 11 o 12, donde la relación de polifosfato a especie de amina (P:N) en la etapa de reacción de la especie de amina es de 1:0,2 a 1:15.
- 5 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde las composiciones monoméricas retardantes de la llama se polimerizan posteriormente por radicales libres para producir un polímero retardante de la llama.
- 10 15. Una composición que comprende la dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, y que comprende además de 1 a 50 partes en peso de un aditivo retardante de la llama por cada 100 partes de en peso de dicho polímero retardante de la llama.
- 15 16. La composición de la reivindicación 15, donde el aditivo retardante de la llama es uno o más de un retardante de la llama derivado de melamina, un retardante de la llama orgánico, un retardante de la llama inorgánico, un retardante de la llama de fosfato, un retardante de la llama de fosfonato o fosfinato, un retardante de la llama de un compuesto halogenado, y mezclas de los mismos.
17. La composición de la reivindicación 16, donde el aditivo retardante de la llama es cianurato de melamina.
- 20 18. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 mezclada adicionalmente con uno o más polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliurea, polímeros de poliacrilato o mezclas de los mismos.