

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 547**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C07F 9/30 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08L 1/10 (2006.01)
C08L 1/12 (2006.01)
C08L 1/14 (2006.01)
C08K 5/5398 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2016 E 16155615 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 3064540**

54 Título: **Preparaciones de éster de celulosa ignífugas**

30 Prioridad:

05.03.2015 EP 15157773

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

03.08.2018

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**HANSEL, JAN-GERD;
TEBBE, HEIKO y
MAUERER, OTTO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 677 547 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

Preparaciones de éster de celulosa ignífugas

5 La presente invención se refiere a preparaciones de éster de celulosa, que contienen derivados de ácido propiónico que contienen fósforo como plastificantes ignífugos.

10 Los ésteres de celulosa con ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta se usan ya desde hace tiempo industrialmente como materiales de trabajo. Ejemplos típicos de estos ésteres de celulosa son acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa así como ésteres mixtos, tal como acetato-propionato de celulosa o acetato-b butirato de celulosa. Su preparación y procesamiento se conocen, por ejemplo por K. Balsler, L. Hoppe, T. Eicher, M. Wandel, H.-J. Astheimer y H. Steinmeier: "Cellulose Esters", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7ª edición, capítulo 2 ("Organic Esters"), Wiley-VCH, Weinheim 2005.

15 Los ésteres de celulosa pueden procesarse para dar masas moldeables termoplásticas, espumas, láminas, películas, revestimientos, lacas y fibras. A este respecto se añaden con frecuencia plastificantes para mejorar las propiedades mecánicas del material de trabajo y reducir la temperatura necesaria para el procesamiento.

20 En algunas aplicaciones, por ejemplo en el sector eléctrico y electrónico, se requiere que los productos fabricados a partir de preparaciones de éster de celulosa plastificadas cumplan determinados requerimientos de protección frente a la llama. Esto se consigue normalmente debido a que el plastificante usado representa al mismo tiempo un agente protector frente a la llama. Ejemplos conocidos por el estado de la técnica de plastificantes ignífugos de este tipo son fosfatos de arilo, tal como fosfato de trifenilo (véase el documento US 1.981.312) o bis(difenilfosfato) de resorcina (véase el documento WO 9205219 A1), fosfatos de alquilo, tal como fosfato de trietilo (véase el documento US 2.617.737) o bis(fosfatos) de alquileo (véase el documento US 2.782.128) y fosfatos de cloroalquilo, tal como fosfato de tris(cloroetilo) (véase el documento US 2.618.568), o ésteres de ácido ftálico que contienen halógeno (véase el documento US 2.062.403).

30 Los fosfatos de arilo y en particular fosfato de trifenilo tienen en este caso una importancia destacada, dado que confieren a una preparación de éster de celulosa además del acabado ignífugo otras propiedades útiles, por ejemplo una permeabilidad al vapor de agua reducida (véase el documento US 2003/0118754 A1). Los plastificantes ignífugos conocidos por el estado de la técnica tienen sin embargo determinados inconvenientes. Así está limitada la compatibilidad de fosfatos de arilo con ésteres de celulosa. Esto puede conducir a que el plastificante rezume de la preparación de éster de celulosa. Para tratar esto, deben aplicarse fosfatos de arilo con frecuencia junto con plastificantes convencionales, que sin embargo no tienen propiedades ignífugas. Los fosfatos de alquilo plastificantes presentan con frecuencia también una alta volatilidad, lo que reduce por ejemplo la estabilidad dimensional de los productos fabricados a partir de la preparación de éster de celulosa.

40 Otro inconveniente de los plastificantes ignífugos del estado de la técnica se observa en sus repercusiones potencialmente desventajosas sobre el ser humano y el medioambiente. El fosfato de trifenilo es muy tóxico para organismos acuáticos con acción a largo plazo (caracterización GHS H410). El fosfato de tris(cloroetilo) puede generar supuestamente cáncer (caracterización GHS H351). Los plastificantes que contienen bromo, tal como por ejemplo ftalato de tetrabromo-bis(2-etilhexilo), están bajo sospecha de ser persistentes y bioacumulantes. Las preparaciones de éster de celulosa con plastificantes de este tipo se aceptan cada vez menos en aplicaciones próximas al usuario.

50 Por tanto existe una necesidad de plastificantes ignífugos, que sean muy compatibles con ésteres de celulosa, no contengan compuestos de halógeno y no contengan fosfatos de arilo. Las propiedades típicas de plásticos a base de ésteres de celulosa, tal como por ejemplo transparencia y resistencia a la luz, debían alterarse lo menos posible.

Por el documento US 4.137.201 se conocen ya preparaciones de éster de celulosa que contienen como estabilizador térmico una combinación de determinados derivados de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno, antioxidantes y compuestos epoxi de unión a ácido.

55 Estos estabilizadores térmicos se usan en cantidades de 0,10 a 1,0 partes, preferentemente de 0,10 - 0,30 partes, con respecto a 100 partes de éster de celulosa. Los estabilizadores térmicos son sustancias que se introducen en masas de plástico para actuar contra la pérdida de propiedades estéticas o mecánicas de estas masas de plástico mediante influencia de calor durante el ciclo de vida del producto.

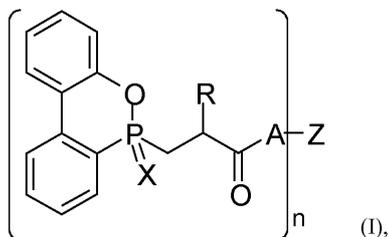
60 El objetivo de la presente invención es facilitar una preparación de éster de celulosa plastificada, ignífuga, que supere los inconvenientes mencionados del estado de la técnica.

65 Se encontró que usando determinados derivados de ácido propiónico que contienen fósforo pueden prepararse preparaciones de éster de celulosa que presentan propiedades ignífugas y además también se han plastificado. De manera sorprendente, las nuevas preparaciones de éster de celulosa no requieren plastificantes adicionales y consiguen una resistencia a la inflamación al nivel del estado de la técnica, sin que sean necesarios para ello

compuestos de halógeno o fosfatos de arilo.

Es objeto de la presente invención una preparación de éster de celulosa, caracterizada por que ésta contiene

- 5 a) al menos un éster de celulosa y
 b) al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I)



10 en la que

- X representa oxígeno o azufre, preferentemente representa oxígeno,
 15 R representa hidrógeno o metilo, preferentemente representa hidrógeno,
 A representa oxígeno o NH, preferentemente representa oxígeno,
 20 Z representa un resto de hidrocarburo alifático, de cadena lineal o ramificado, saturado, n-valente con 1-20 átomos de carbono, que está interrumpido eventualmente por uno o varios heteroátomos de la serie oxígeno y azufre, o representa un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros eventualmente mono- o polisustituido, de manera igual o distinta, n-valente, que contiene como heteroátomos de uno a tres átomos de nitrógeno,
 25 y
 n representa un número entero de 1 a 4.

30 Como sustituyentes para el anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros n-valente eventualmente sustituido en el significado de Z se tienen en consideración preferentemente restos alquilo C₁-C₄, en particular metilo y etilo, restos alcoxi C₁-C₄, en particular metoxi y etoxi, y restos alqueno C₁-C₄, en particular metileno y etileno.

35 Preferentemente contiene la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) en la que

- 40 Z representa un resto de hidrocarburo alifático, de cadena lineal o ramificado, saturado, n-valente con 1 a 10 átomos de carbono, que está interrumpido eventualmente por de uno a cuatro heteroátomos de la serie oxígeno y azufre, o representa un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, eventualmente de mono- a trisustituido, de manera igual o distinta, n-valente que contiene como heteroátomos de uno a tres átomos de nitrógeno.

45 De manera especialmente preferente contiene la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) en la que

- 50 Z representa un resto de hidrocarburo alifático, de cadena lineal o ramificado, saturado, n-valente con 1 a 6 átomos de carbono, que está interrumpido eventualmente por uno o dos átomos de oxígeno o representa un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, eventualmente de mono- a trisustituido, de manera igual o distinta, n-valente que contiene como heteroátomos de uno a tres átomos de nitrógeno.

55 En las formas de realización muy especialmente preferentes (1a) a (1d) contiene la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I), en la que los restos X, R, A, Z y el índice n en cada caso tienen los significados indicados en la siguiente tabla para la respectiva forma de realización:

Forma de realización	X	R	A	Z	n
(1a)	O	H	O	metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, isoocitilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilheptilo, n-decilo o isodecilo	1
(1b)	O	H	O	-CH ₂ CH ₂ -, -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -, -CH ₂ CH(CH ₃)-, -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -, -CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)-, -CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -, -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - o -CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -	2
(1c)	O	H	O	(-CH ₂) ₃ CCH ₃ o 1,3,5-tris(etilen)-1,3,5-triazin-2,4,6-triona	3
(1d)	O	H	O	(-CH ₂) ₄ C	4

5 La preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención puede contener los derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) de manera individual o en cualquier mezcla entre sí. Los derivados de ácido propiónico de fórmula (I) contenidos en la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención se conocen en parte (véase por ejemplo el documento DE-A 26 46 218 y Organic Letters **2005**, vol. 7, n.º 5, Supplementary Information S8).

10 Los derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de la forma de realización (1a) en la que en la fórmula (I) X representa O, R representa H, A representa O, n representa 1 y Z representa un resto 2-etilhexilo, isoocitilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilheptilo, n-decilo o isodecilo son nuevos e igualmente objeto de la presente invención.

15 Los derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de la forma de realización (1b), en la que en la fórmula (I) X representa O, R representa H, A representa O, n representa 2 y Z representa un resto -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, son igualmente nuevos y objeto de la presente invención.

20 Los derivados de ácido propiónico de fórmula (I) nuevos y conocidos pueden usarse como plastificantes ignífugos para preparaciones de éster de celulosa. Por tanto es objeto de la presente invención el uso de derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) como agente ignífugo con propiedades plastificantes para preparaciones de éster de celulosa.

25 Los derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) nuevos y conocidos, en la que n representa 1 pueden prepararse de manera en sí conocida, por ejemplo según el procedimiento descrito en el documento DE-A 26 46 218 y Organic Letters **2005**, vol. 7, n.º 5, Supplementary Information S8; por ejemplo mediante reacción de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno con correspondientes ésteres de ácido acrílico a una temperatura de 35 a 65 °C y presión normal.

30 Las sustancias de partida 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno y éster de ácido acrílico pueden obtenerse comercialmente.

35 Los derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) nuevos y conocidos, en la que n representa 2, 3 o 4 pueden obtenerse de manera análoga mediante reacción de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno con los ésteres de ácido acrílico de los correspondientes polioles bi-, tri- o tetrahidroxilados, tal como se conoce por ejemplo por European Polymer Journal, 2011, volumen 47, páginas 1081 - 1089.

40 En el caso de los ésteres de celulosa contenidos en la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención se trata preferentemente de acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa o acetato-butilato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, acetato de carboximetilcelulosa, butirato de carboximetilcelulosa o de una preparación de mezclas de estos ésteres de celulosa. De manera especialmente preferente se trata de una preparación de acetato de celulosa.

45 El grado de sustitución (*degree of substitution*, DS) de los ésteres de celulosa asciende a de 1,0 - 3,0 grupos acilo por unidad de anhidroglucosa. El DS puede determinarse según procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante titulación de los grupos acilo esterificados de acuerdo con la norma ASTM D 871-96 y el cálculo del DS del contenido de grupos acilo.

50 Preferentemente se trata en el caso de la preparación de acuerdo con la invención de una preparación de acetato de celulosa con un grado de sustitución de 2,0 a 3,0 grupos acetilo por unidad de anhidroglucosa.

55 La preparación de acuerdo con la invención contiene en general de 5 - 60 partes en peso de derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) con respecto a 100 partes en peso de éster de celulosa. Preferentemente contiene la preparación de acuerdo con la invención de 10 - 50 partes en peso del derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) con respecto a 100 partes en peso de éster de celulosa.

La preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención puede contener eventualmente de manera adicional uno o varios coadyuvantes y/o aditivos o en cada caso también puede no contenerlos. Como tales coadyuvantes o aditivos se tienen en cuenta por ejemplo:

- 5 1. Plastificantes, tal como por ejemplo éster alquílico del ácido benzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido trimelítico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido acetilcátrico, ácido fosfórico, éster alquilénico del ácido benzoico, éster de isosorbitol, poliésteres que pueden obtenerse a partir de dioles, ácidos dicarboxílicos y eventualmente monooles y ácidos monocarboxílicos, ésteres de ácidos grasos epoxidados, ésteres de glicerina del ácido acético y ácidos grasos, éster fenílico de ácidos alcanosulfónicos o mezclas de los mismos.
- 10 2. Estabilizadores UV, tal como por ejemplo benzotriazoles, triazinas, hidroxibenzofenonas, benzoxazinonas, monobenzoatos de resorcina, salicilatos, derivados de ácido cinámico, oxanilidas, éster de ácido hidroxibenzoico, absorbedores de luz de aminas estéricamente impedidas ("HALS") o mezclas de los mismos.
- 15 3. Estabilizadores térmicos y/o antioxidantes, tal como por ejemplo fenoles estéricamente impedidos, aminas estéricamente impedidas, epóxidos de aceites naturales, fosfitos orgánicos o mezclas de los mismos.
- 20 4. Colorantes, tal como por ejemplo colorantes solubles, pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos o mezclas de los mismos.
- 25 5. Cargas, tal como por ejemplo cargas inorgánicas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, bohemita, silicatos, talco o cargas orgánicas a base de madera o fibras vegetales o mezclas de los mismos.
- 30 6. Polímeros, tal como por ejemplo poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo o mezclas de los mismos.
- 35 7. Agentes expansores, tal como por ejemplo agentes expansores físicos tal como dióxido de carbono, nitrógeno, propano, butano, pentano, etanol, propanol o agentes expansores químicos tal como mezclas de ácido cítrico/bicarbonato.
- 40 8. Sustancias aromáticas, biocidas, pesticidas, coadyuvantes de procesamiento y/o agentes de deslizamiento.
- 45 9. Agentes ignífugos, por ejemplo aquéllos de la serie de los
 - a) compuestos de fósforo orgánicos, tal como por ejemplo fosfato de trietilo, bisfosfatos alifáticos, dimetilmetanofosfonato, dietilfanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-óxido, derivados de 6-óxido de 6H-dibenz[c,e][1,2]oxa-fosforina, tal como por ejemplo N¹,N²-bis(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforin-6-il)-1,2-etandiamina, fosfacenos,
 - b) compuestos de fósforo a modo de sal orgánicos e inorgánicos, tal como por ejemplo fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de etilendiamina, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfatos de melamina metálicos, sales metálicas de ácidos dialquilfosfónicos, sales metálicas de ácidos alcanofosfónicos,
 - 50 c) compuestos de nitrógeno, tal como por ejemplo melamina, cianurato de melamina y
 - e) agentes ignífugos inorgánicos, tal como por ejemplo hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expandido o minerales de arcilla.

La preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención puede prepararse según los procedimientos conocidos en el procesamiento de ésteres de celulosa. Por ejemplo puede prepararse ésta mezclándose íntimamente el éster de celulosa, el derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) y eventualmente uno o varios coadyuvantes y/o aditivos, preferentemente a una temperatura de 0 °C a 100 °C y homogeneizándose la mezcla obtenida a este respecto entonces, preferentemente a una temperatura de 100 °C a 280 °C. Para la homogeneización pueden usarse las unidades habituales, tal como por ejemplo prensas extrusoras de uno o doble husillo, rodillos o amasadoras. La preparación de éster de celulosa así obtenida puede granularse, peletizarse o confeccionarse de otra manera en etapas de procesamiento posteriores.

Según un procedimiento de preparación alternativo se homogeneizan los componentes de la preparación de éster de celulosa en presencia de un disolvente. Los disolventes adecuados son metanol, etanol, isopropanol, acetona, butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, diclorometano, tolueno y mezclas de los mismos.

La solución obtenida a este respecto puede usarse directamente para la preparación de películas termoplásticas, láminas, revestimientos y lacas. A este respecto puede llevarse por ejemplo la solución a una forma deseada, por

ejemplo puede extenderse como película líquida sobre una superficie o puede distribuirse en un cuerpo espacial. Tras la evaporación del disolvente queda una película de acetato de celulosa termoplástica en forma de esta superficie o forma espacial.

- 5 Las soluciones así preparadas son igualmente objeto de la invención. Preferentemente contienen las soluciones de acuerdo con la invención al menos un disolvente orgánico, en particular al menos un disolvente orgánico seleccionado de la serie metanol, etanol, isopropanol, acetona, butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, diclorometano y tolueno.
- 10 La preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención puede procesarse posteriormente según los procedimientos conocidos para el procesamiento de plásticos termoplásticos, por ejemplo para la fabricación de piezas moldeadas, láminas, películas, revestimientos, lacas y fibras acabados de manera resistente a la inflamación. Preferentemente se procesa posteriormente ésta mediante extrusión o moldeo por inyección. Igualmente se prefiere el procesamiento mediante prensado, conformándose una mezcla homogénea de las partes constituyentes mencionadas, por ejemplo en forma de revestimientos por laminación o láminas, de manera termoplástica con presión y llevándose a una forma deseada. Usando una prensa pueden fabricarse con este procedimiento por ejemplo placas de espesor definido. Usando los agentes expansores mencionados anteriormente pueden prepararse espumas según procedimientos en sí conocidos.
- 15
- 20 Además es objetivo de la presente invención el uso de preparaciones de éster de celulosa para la fabricación de piezas moldeadas, láminas, películas, revestimientos, lacas y fibras acabadas de manera resistente a la inflamación así como las piezas moldeadas, láminas, películas, revestimientos, lacas y fibras así fabricadas y sus productos de procesamiento posterior.
- 25 Las piezas moldeadas, placas macizas, placas de espuma, láminas de espuma, láminas, películas, revestimientos, lacas y fibras extruidos o moldeados por inyección así fabricados se usan en el sector eléctrico y electrónico, por ejemplo en piezas de carcasa, interruptores o enchufes, en el sector de la construcción, por ejemplo como aislantes, y en la construcción de vehículos, por ejemplo en revestimientos, listones de entrada, esteras de coche, alfombras de maletero, fundas de asiento, piezas de carrocería, alerones o como molduras de adorno.
- 30 Otro objetivo de la presente invención es el uso de piezas moldeadas de acuerdo con la invención para la fabricación de piezas de carcasa, interruptores, enchufes, aislantes, revestimientos, listones de entrada, esteras de coche, alfombras de maletero, fundas de asiento, piezas de carrocería, alerones o molduras de adorno.
- 35 Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención.

Ejemplos

Las partes mencionadas a continuación se refieren al peso.

- 40 **Preparación del éster de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) con X = O, R = H, A = O, Z = n-butilo y n = 1**

45 Se preparó el 6-oxo-6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforin-6-propionato de n-butilo de acuerdo con el procedimiento de Organic Letters 2005, vol. 7, n.º 5, Supplementary Information S8, mediante reacción de 6-óxido de 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina con acrilato de n-butilo. Se obtuvo un líquido incoloro con una viscosidad de 6500 mPas a 23 °C.

Preparación de preparaciones de éster de celulosa

50 **Tabla 1: Materias primas usadas para la preparación de preparaciones de éster de celulosa**

Componente	Denominación	Descripción
A	acetato de celulosa	acetato de celulosa bruta, no modificado, grado de sustitución 2,5 grupos acetilo por unidad de anhidroglucosa.
B	Vulkanox BHT	antioxidante
C	acetona	disolvente
F1	Disflamoll® TP	fosfato de trifenilo, agentes ignífugo y plastificante, de Lanxess
F2	Levagard® TP LXS 51078	preparación de éster de fosfato a base de bis(dietilfosfato) de dietilenglicol, agente ignífugo y plastificante, de Lanxess
F3	RDP	bis(difenilfosfato) de resorcina, agente ignífugo y plastificante, de Yoke

F4	Uniplex FRP 45	ftalato de tetrabromo-bis(2-etilhexilo), agente ignífugo y plastificante, de Lanxess
F5	éster de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) con X = O, R = H, A = O, Z = n-butilo y n = 1	agente ignífugo y plastificante, preparación véase anteriormente

Preparación de soluciones de las preparaciones de éster de celulosa

5 Se disponen disolventes, agentes ignífugos y antioxidantes de acuerdo con la tabla 1 en las proporciones de cantidad indicadas en la tabla 2 en un matraz de vidrio. Con ligero calentamiento en el baño de agua hasta aproximadamente de 40 a 50 °C se añade la cantidad indicada en la tabla 2 de polvo de acetato de celulosa con agitación continua, de modo que se formen grumos de gel. Tras aprox. 5 horas se obtiene una solución transparente, libre de partículas, que sea adecuada para la preparación de láminas coladas.

10 **Procesamiento de la preparación de éster de celulosa para dar láminas**

Se vierten aprox. 150 g de la solución en un molde de fundición horizontal, abierto hacia arriba de 20 x 20 cm. El disolvente se deja evaporar lentamente, al menos durante un espacio de tiempo de un día. La lámina formada se extrae del molde y para la separación del disolvente que queda en ésta se seca en un horno de aire caliente a de 60 °C a 70 °C. El proceso de secado puede durar varias horas. Éste se termina cuando las muestras de lámina están libres de disolvente, es decir ya no pierden peso.

20 A partir de las láminas de éster de celulosa se punzonan probetas, tal como por ejemplo barras tipo hombro. Las probetas eran homogéneas, es decir libres de burbujas y de espesor uniforme. Preferentemente se sacan las probetas del centro de la lámina.

Procesamiento de la preparación de éster de celulosa mediante conformación termoplástica

25 En una prensa hidráulica se presan láminas de éster de celulosa mediante conformación termoplástica a 170 - 180 °C para dar placas de 2 mm de espesor, transparentes y libres de burbujas. De las placas se cortan con sierra probetas para las pruebas de incendio según el procedimiento UL 94.

Determinación de la resistencia a la inflamación

30 Las preparaciones de éster de celulosa se someten a prueba para determinar su comportamiento frente a incendios de acuerdo con UL 94 ("Standard Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications" de Underwriters Laboratories). Para ello se sujetan en cada caso cinco probetas con una dimensión de aprox. 125 * 12,5 * 2,0 mm verticalmente en un soporte y se incendian dos veces de manera consecutiva con una llama de quemador pequeño. Ninguna probeta debe quemarse hasta las pinzas de sujeción.

35 Cuando la suma de los tiempos de combustión posterior en una serie de cinco probetas de una formulación asciende a menos de 50 s, ninguna probeta tras el final de la inflamación se quema posteriormente más de 10 s, arde posteriormente más de 30 s y ninguna probeta escurre de manera ardiente, entonces se asigna la formulación a la clase V-0.

40 Cuando la suma de los tiempos de combustión posterior en una serie de cinco probetas de una formulación asciende a menos de 250 s, ninguna probeta tras el final de la inflamación se quema posteriormente más de 30 s, arde posteriormente más de 60 s y ninguna probeta escurre de manera ardiente, entonces se asigna la formulación a la clase V-1.

45 Cuando la suma de los tiempos de combustión posterior en una serie de cinco probetas de una formulación asciende a menos de 250 s, ninguna probeta tras el final de la inflamación se quema posteriormente más de 30 s, arde posteriormente más de 60 s y las probetas escurren de manera ardiente, entonces se asigna la formulación a la clase V-2.

Resultados de prueba para preparaciones de éster de celulosa

55 **Tabla 2: Composición (partes en peso) y resultados de prueba del ejemplo de acuerdo con la invención B1 y de los ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención V1 a V4 para dar preparaciones de éster de celulosa.**

Ejemplo	V1	V2	V3	V4	B1
A	70	70	70	70	70
B	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
C	270	270	270	270	270
F1	30				

F2		30			
F3			30		
F4				30	
F5					30
clase UL 94	V-2	ninguno	ninguno	V-2	V-2
residuo de cenizas (%)	4,6	18,5	20,2	6,1	28,1
Shore D	69,6	65,4	77,5	68,7	78,3

Determinación de la resistencia a la tracción

5 La determinación se realiza de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 con en cada caso cinco barras tipo hombro S 2 punzonadas a partir de láminas en una máquina para romper en pedazos Lloyd con receptor de alargamiento por láser.

Determinación de la dureza Shore

10 La determinación se realiza con un aparato de medición de la dureza de la empresa Zwick según las especificaciones del fabricante de la unidad electrónica T 48. Para la medición se apilaron las láminas para dar aproximadamente probetas de 5 mm de espesor.

Determinación de la homogeneidad de lámina

15 La homogeneidad de la lámina se determinó mediante comparación de las láminas con respecto a la transparencia, estrías, uniformidad de espesor y estructura de superficie. La mejor lámina cualitativamente recibe el grado 1, la peor el grado 5.

Determinación de la transmisión de luz

20 La transmisión de luz de las láminas se somete a estudio con un espectrómetro UV/VIS Lambda 12 de Perkin Elmer. Para ello se midió la transmisión de 400 a 1100 nm en pasos de 20 nm en porcentaje. Las transmisiones medidas por todo el intervalo de longitud de onda se promediaron para dar un valor de transmisión promedio y se consultaron como valor de comparación para las muestras individuales de lámina.

Determinación del envejecimiento térmico

30 El envejecimiento térmico se determinó en un horno Mathis a 200 °C. Tras 50 min de exposición a aire caliente se evaluaron las probetas de lámina. Dado que algunas láminas tras el envejecimiento estaban deformadas y descoloridas de manera no uniforme, no pudo realizarse una medición colorimétrica. En lugar de esto se ordenaron las probetas según la descoloración creciente. La lámina menos coloreada recibió el grado 1, la lámina más coloreada recibió el grado 5.

Determinación del envejecimiento por UV

35 El envejecimiento por UV se realizó con láminas en un Suntest CPS + durante 48 horas con 500 kJ/m². La evaluación se realizó con un colorímetro Minolta CR 400. Se midieron los valores L a b de la muestra de lámina antes y tras el envejecimiento. La modificación de color se determinó como $((L_t - L_0)^2 + (a_t - a_0)^2 + (b_t - b_0)^2)^{0.5}$.

Determinación de la estabilidad térmica con DSC

40 La estabilidad térmica de las preparaciones de éster de celulosa se determinó con ayuda de DSC. Las muestras de lámina se calentaron bajo nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una velocidad de 10 °C/min. Como inicio de una reacción esencial / de una degradación de material se seleccionó el primer pico significativo por encima de la temperatura de procesamiento típica para éster de celulosa de aprox. 200 °C.

Determinación de la estabilidad térmica con TGA

45 La estabilidad térmica de las preparaciones de éster de celulosa se determinó con ayuda de TGA. Las muestras de lámina se calentaron bajo nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una velocidad de 10 °C/min. Por encima de las temperaturas de procesamiento, las preparaciones de éster de celulosa empiezan reacciones de degradación que conducen a pérdida de masa. Como medida para la comparación de la estabilidad se seleccionó la pérdida de masa a 305 °C.

55

Determinación del residuo de cenizas

El residuo de cenizas se determina mediante pesada de muestras de lámina antes y tras el almacenamiento en un horno de mufla. Para ello se introducen mediante pesada muestras de lámina en un crisol de porcelana, se añaden al horno de mufla durante una hora a 500 °C y se recuperan posteriormente.

Tabla 3: Composición (partes en peso) y resultados de prueba del ejemplo de acuerdo con la invención B2 y de los ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención V5 a V8 para dar preparaciones de éster de celulosa.

Ejemplo	V5	V6	V7	V8	B2
A	30	30	30	30	30
B	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
C	168	168	168	168	168
F1	15				
F2		15			
F3			15		
F4				15	
F5					15
resistencia a la tracción (N/mm ²)	32,5	17,4	32,6	9,6	26,8
Shore A	100	99	99	88	97
homogeneidad de lámina (clasificación de calidad)	2	1	4	5	3
transmisión de luz (%)	82	64	2,9	1,2	90
envejecimiento térmico (clasificación de calidad)	2	5	1	3	4
modificación de color tras envejecimiento por UV	18	7,4	29	52	5,3
estabilidad térmica DSC (pico en °C)	330	290	318	339	336
estabilidad térmica TGA (pérdida de masa en %)	23,7	75,2	8,1	18,9	14,1
residuo de cenizas (%)	1,0	2,8	2,2	0,0	2,1

Evaluación de los resultados

Todos los agentes ignífugos y plastificantes sometidos a prueba F1 a F5 eran muy compatibles con acetato de celulosa. Las preparaciones de acetato de celulosa preparadas a partir de los mismos pudieron procesarse sin problemas para dar películas o mediante conformación termoplástica para dar placas. Los resultados de prueba en las tablas 2 y 3 permiten la comparación de las preparaciones de éster de celulosa de acuerdo con la invención a base de F5 con las preparaciones del estado de la técnica a base de F1 (fosfato de trifenilo, véase el documento US 1.981.312), F2 (preparación de éster de fosfato a base de bis(dietilfosfato) de dietilenglicol, véase el documento US 2.782.128), F3 (bis(difenilfosfato) de resorcina, véase el documento WO 9205219 A1) y F4 (ftalato de tetrabromo-bis(2-etilhexilo), véase el documento US 2.062.403).

Propiedades frente a incendios:

De acuerdo con la tabla 2 consigue la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención B1 con el derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) la clase V-2 según UL 94. Con ello muestra B1 la misma resistencia a la inflamación que los ejemplos de comparación V1 con F1 (Disflamoll® TP) y V4 con F4 (Uniplex FRP 45).

Estabilidad térmica:

Tal como resulta de la tabla 3, la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención B2 con el derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) muestra una estabilidad sorprendentemente alta con carga térmica. La DSC muestra un pico de descomposición, que se encuentra a una temperatura más alta que el pico de descomposición de la preparación V5 con F1 (Disflamoll® TP) y tan sólo se supera por V8 con F4 (Uniplex FRP 45) en 3 °C.

El TGA presenta para la preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención B2 con el derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) a 305 °C una pérdida de masa relativamente baja, que tan sólo se ofrece más bajo por la preparación V7 con F3 (RDP).

Propiedades de material:

La preparación de éster de celulosa de acuerdo con la invención B2 con el derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) es, procesado como película, transparente y muestra la transmisión de luz más alta de todas las preparaciones sometidas a prueba. Igualmente muestra la preparación B2 la modificación de color más baja tras el envejecimiento por UV de todas las preparaciones sometidas a prueba.

Resumen:

5 Es sorprendente el hallazgo de que los derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) en las preparaciones de acuerdo con la invención actúan no sólo como agente ignífugo, sino al mismo tiempo también como plastificante. La adición de otros plastificantes y/o agentes ignífugos no es necesaria.

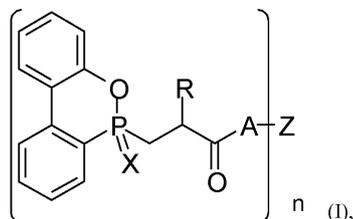
10 El acetato de celulosa puede procesarse por tanto con el derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) sin problemas para dar las preparaciones de éster de celulosa de acuerdo con la invención. Estas preparaciones están libres de plastificantes que contienen halógeno o que contienen fosfato de arilo indeseados. Al mismo tiempo consiguen sus propiedades de material las propiedades de las preparaciones del estado de la técnica e incluso las superan en determinados aspectos.

15 Así consiguen éstas la misma clasificación de protección frente a la llama según UL 94 que las preparaciones de éster de celulosa con F1 (Disflamoll® TP) o F4 (Uniplex FRP 45). Además muestran las preparaciones de acuerdo con la invención una estabilidad térmica alta. La descoloración sorprendentemente más baja en el caso del envejecimiento por UV y la alta permeabilidad a la luz demuestran la superioridad de las preparaciones de éster de celulosa de acuerdo con la invención en comparación con las preparaciones de comparación en aplicaciones en las que se depende de la transparencia.

REIVINDICACIONES

1. Preparación de éster de celulosa, **caracterizada por que** contiene

- 5 a) al menos un éster de celulosa y
b) al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I)



10 en la que

- X representa oxígeno o azufre, preferentemente representa oxígeno,
R representa hidrógeno o metilo, preferentemente representa hidrógeno,
A representa oxígeno o NH, preferentemente representa oxígeno,
15 Z representa un resto de hidrocarburo alifático, de cadena lineal o ramificado, saturado, n-valente con 1 - 20 átomos de carbono, que está interrumpido eventualmente por uno o varios heteroátomos de la serie de oxígeno y azufre, o representa un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, eventualmente mono- o polisustituido, de manera igual o distinta, n-valente que contiene como heteroátomos de uno a tres átomos de nitrógeno,

20

y

n representa un número entero de 1 a 4.

25 2. Preparación de éster de celulosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** contiene al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

- 30 X representa oxígeno,
R representa hidrógeno y
A representa oxígeno.

35 3. Preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** contiene al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

40 Z representa un resto de hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificado, saturado, n-valente y con 1 a 6 átomos de carbono, que está interrumpido eventualmente por uno o dos átomos de oxígeno, o representa un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, eventualmente mono- a trisustituido, de manera igual o distinta, n-valente que contiene como heteroátomos de uno a tres átomos de nitrógeno.

45 4. Preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** contiene

- a) al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1,
en la que

- 50 X representa oxígeno,
R representa hidrógeno,
A representa oxígeno,
n representa 1,

55 y

Z representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, isoctilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilheptilo, n-decilo o isodecilo,

y/o

b) al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

X representa oxígeno,
R representa hidrógeno,
A representa oxígeno,
n representa 2,

y

Z representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

y/o

c) al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

X representa oxígeno,
R representa hidrógeno,
A representa oxígeno,
n representa 3 y

Z representa $(-\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3$ o 1,3,5-tris(etilen)-1,3,5-triazin-2,4,6-triona,

y/o

d) al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

X representa oxígeno,
R representa hidrógeno,
A representa oxígeno,
n representa 4 y
Z representa $(-\text{CH}_2)_4\text{C}$.

5. Preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** contiene como éster de celulosa a) uno o varios ésteres seleccionados del grupo que está constituido por acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa o acetato-butirato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, acetato de carboximetilcelulosa y butirato de carboximetilcelulosa.

6. Preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el éster de celulosa a) presenta un grado de sustitución de 1,0 - 3,0 grupos acilo por unidad de anhidroglucosa.

7. Preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la preparación contiene de 5 - 60 partes en peso, preferentemente de 10 a 50 partes en peso de al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) con respecto a 100 partes en peso de éster de celulosa.

8. Preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** contiene al menos un coadyuvante o aditivo, preferentemente del grupo de los plastificantes, estabilizadores UV y/o antioxidantes, estabilizadores térmicos, colorantes, cargas, polímeros, agentes expansores, sustancias aromáticas, biocidas, pesticidas, coadyuvantes de procesamiento, agentes de deslizamiento y agentes ignífugos.

9. Procedimiento para la preparación de una preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se mezclan entre sí a) al menos un éster de celulosa, b) al menos un derivado de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I), eventualmente uno o varios disolventes y eventualmente uno o varios coadyuvantes y/o aditivos.

10. Solución que contiene al menos una preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 y al menos un disolvente orgánico, en particular al menos un disolvente de la serie de metanol, etanol, isopropanol, acetona, butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, diclorometano y tolueno.

11. Uso de derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 como agente ignífugo con propiedades plastificantes para preparaciones de éster de celulosa.
- 5 12. Uso de una preparación de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o de las soluciones de acuerdo con la reivindicación 10 para la fabricación de piezas moldeadas, láminas, películas, revestimientos, lacas y fibras acabadas de manera resistente a la inflamación.
- 10 13. Piezas moldeadas, láminas, películas, revestimientos, lacas y fibras a base de preparaciones de éster de celulosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o de las soluciones de acuerdo con la reivindicación 10.
- 15 14. Uso de piezas moldeadas de acuerdo con la reivindicación 13 para la fabricación de piezas de carcasa, interruptores, enchufes, aislantes, revestimientos, listones de entrada, esteras de coche, alfombras de maletero, fundas de asiento, piezas de carrocería, alerones o molduras de adorno.
- 20 15. Derivados de ácido propiónico que contienen fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
X representa O,
R representa H,
A representa O,
n representa 1, y
Z representa uns restos 2-etilhexilo, isooctilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilheptilo, n-decilo o isodecilo.
- 25 16. Éster de ácido propiónico que contiene fósforo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
X representa O,
R representa H,
A representa O,
n representa 2 y
30 Z representa un resto $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.