

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 348**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2015 PCT/EP2015/055433**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15140105**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2015 E 15709709 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3119790**

54 Título: **Retardantes de llama híbridos a base de DOPO**

30 Prioridad:

17.03.2014 EP 14160392

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

24.10.2018

73 Titular/es:

**EMPA EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS-
UND FORSCHUNGSANSTALT (100.0%)
Überlandstrasse 129
8600 Dübendorf, CH**

72 Inventor/es:

**STELZIG, TIMEA;
BOMMER, LEA;
GAAN, SABYASACHI;
BUCZKO, ALEKSANDRA;
HUFENUS, RUDOLF;
WÜST, BENNO;
BARBADORA, PIERLUIGI y
FORTUNATO, GIUSEPPINO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 687 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Retardantes de llama híbridos a base de DOPO

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a nuevos compuestos retardantes de llama de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfenantreno.

Antecedentes de la invención

10 Varios compuestos que contienen fósforo ya se han investigado en cuanto a su idoneidad como aditivos retardantes de llama. En particular, se ha explorado DOPO (9,10-dihidro-9-oxafosfenantreno-10-óxido) y sus derivados como retardantes de llama y se conocen como predominantemente activos mediante un mecanismo retardante de llamas en fase gaseosa.

15 Por ejemplo, por el documento EP 1506968 se sabe que los fosfonatos a base de DOPO se pueden sintetizar de manera eficiente, mientras que el documento US 4228064 demuestra la utilidad de los fosfonatos y fosfinatos a base de DOPO como aditivos retardantes de llamas para las formulaciones de éter de polifenileno. Adicionalmente, el documento EP 2557085 describe la síntesis de fosfonamidatos a base de DOPO y su aplicación en espumas de poliuretano.

20 Además, por los documentos DE 10330774 y EP 2284208 se sabe que DOPO puede reaccionar con un ácido dicarboxílico insaturado y copolimerizarse posteriormente con otros derivados que contienen P, adecuados para formar enlaces éster, para obtener poliésteres retardantes de llama con contenido de P variable. Estos polímeros a base de DOPO pueden servir, por ejemplo, como aditivo retardante de llamas para tereftalato de polietileno (PET) en aplicaciones de fibra o como poliésteres retardantes de llamas independientes en plásticos de ingeniería.

Aunque la estabilidad térmica de algunos de los derivados de DOPO informados permitiría su procesamiento en estado fundido a temperaturas elevadas como se usa normalmente para el procesamiento de poliéster, ninguno de estos derivados mostró formar carbonización tras el pirólisis, una propiedad que aumentaría su eficacia como aditivos retardantes de llama.

25 Son conocidos los polímeros y / u oligómeros (normalmente no se informa el peso molecular) que contienen difosfonato de pentaeritritol, una unidad anterior de carbonización, que tiene DOPO como grupo sustituto, tal como informa Wang X. et al en Materials Chemistry and Physics 2011, 125, 536-541 y similares. Sin embargo, para todas las estructuras informadas, no se aborda la cuestión de tener grupos terminales halogenados. Esto podría ser un problema, en vista del hecho de que, para un aditivo de peso molecular relativamente bajo, aumenta la importancia de los grupos terminales.

30 El alcohol de fosfato de pentaeritritol (PEPA) se conoce como un aditivo retardante de llama con una estabilidad térmica relativamente baja (descomposición alrededor de 200 °C), siendo activo principalmente en la fase condensada, formando hasta 40 % en peso de carbonización tras el pirólisis. Los derivados de PEPA se usan principalmente como aditivos retardantes de llamas para poliolefinas, tales como polipropileno, como se describe en el documento US 5420326.

35 El documento US 4801625 describe derivados de PEPA que, en combinación con otros aditivos de polímero, tales como compuestos que producen gas inerte (por ejemplo, melamina) u otros derivados que contienen fósforo (por ejemplo, polifosfato de amonio) hacen que las poliolefinas sean retardantes de llama. El documento WO 91/04295 enseña el uso de derivados de PEPA para obtener composiciones de resina de poliéster insaturadas de supresión de humo.

Patrick Muller y col., Heteroatom Chemistry, Volumen 24, Número 4, 2013, páginas 252-262, describe derivados de quinona tri- y tetrafosforilados que tienen sustituyentes DDPO y DOPO para uso como retardantes de llama. DDPO es un heterociclo de fósforo monocíclico.

40 Patrick Muller et al., Heteroatom Chemistry, Volumen 23, Número 4, 2012, páginas 383-394, describe derivados de quinona que contienen fósforo que comprenden un compuesto en el que DOPO está unido a un resto hidroxiquinona.

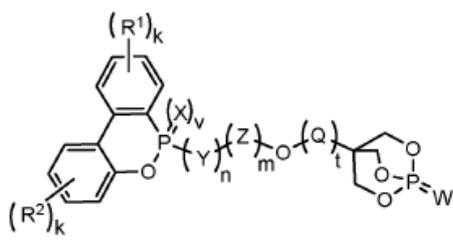
Xin Wang y col., Progress in Organic Coatings, Volumen 71, Número 1, 2011, páginas 72-82, describe la síntesis y caracterización de un oligómero organofosforado sustituido con DOPO y su aplicación en resinas epoxi retardantes de llamas.

50 Sumario de la invención

Tal vez una de las clases más importantes de polímeros sintéticos que requieren resistencia a la llama son los poliésteres termoplásticos, con numerosas aplicaciones como plásticos de ingeniería, así como fibras hiladas en

estado fundido. Cualquier aditivo retardante de llama que se añada a tales polímeros debería tener suficiente estabilidad térmica para resistir las temperaturas normalmente necesarias para el procesamiento en estado fundido del polímero. Por consiguiente, todavía existe la necesidad de nuevos retardantes de llama libres de halógenos mejorados para termoplásticos procesados a altas temperaturas. Dichos compuestos deberían ser eficientes en su acción retardante de llama y no deberían afectar adversamente a las propiedades deseadas de la matriz del polímero, tales como la viscosidad en estado fundido (procesabilidad), las propiedades mecánicas o la capacidad de fundir fibras de hilado.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto retardante de llamas que tiene la estructura de Fórmula (I):



en donde R¹ y R² pueden ser independientemente hidrógeno, alquilo C1-C6, -P(O)(OR³)₂, P(O)OR³R⁴, -P(O)R³₂, donde R³ y R⁴ pueden ser independientemente alquilo C1-C4, arilo C6-C12, aralquilo C7-C15, alcarilo C7-C15; o R¹ y R² tomados juntos pueden formar un anillo cíclico insaturado, que puede estar sustituido con un grupo alquilo; cada k puede ser independientemente un número entero de 1 a 2; cada X puede ser independientemente oxígeno (O) o azufre (S); v puede ser 0 o 1; cada Y puede ser independientemente alquileno C1-C4, arileno C6, aralquileno C7-C15, alcarileno C7-C15, oxígeno (O), nitrógeno (NR) en donde R es H o alquilo C1-C4; n puede ser 0, 1 o 2 con la condición de que cuando Y es oxígeno (O) o nitrógeno (NR) n es 1; cada Z puede ser independientemente alquileno C1-C4, arileno C6, aralquileno C7-C15 o alcarileno C7-C15; m puede ser independientemente 0, 1 o 2; con la condición de que cuando Y es oxígeno (O) o nitrógeno (N), m no puede ser 0; cada Q puede ser independientemente alquileno C1-C4; t es un número entero de 1 a 2; W puede ser oxígeno (O) o azufre (S).

Las realizaciones ventajosas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes y / o se describen a continuación en la presente.

Sorprendentemente se descubrió que los compuestos definidos anteriormente, que se basan en una combinación de restos de tipo DOPO y PEPA y por lo tanto podrían considerarse como "retardantes de llama híbridos", exhiben una combinación de varias características que son altamente deseable en un compuesto retardante de llamas, particularmente en un aditivo retardante de llamas para poliésteres termoplásticos. Tales propiedades ventajosas comprenden, pero no se limitan a, una alta estabilidad térmica (permitiendo la flexión en estado fundido), una temperatura de fusión elevada de al menos aproximadamente 150 °C y estar muy cerca por debajo de la temperatura de procesamiento de fusión de la mayoría de los poliésteres, permitiendo así una dispersión más pareja del aditivo en la matriz de polímero. Preferentemente, la estabilidad térmica de los compuestos es de aproximadamente 270 °C a aproximadamente 335 °C, más preferentemente de aproximadamente 280 °C a aproximadamente 330 °C, mucho más preferentemente de aproximadamente 290 °C a aproximadamente 325 °C, y la temperatura de fusión es preferentemente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 260 °C, más preferentemente, de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 240 °C, mucho más preferentemente de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 230 °C. Cuando se exponen a una llama o fuego, los compuestos de la presente invención exhiben una actividad retardante de llama híbrida en la fase gaseosa y en la fase condensada simultáneamente. En otras palabras, diferentes mecanismos retardantes de llamas se combinan en una molécula y, por lo tanto, se pueden incluir en un polímero sin la necesidad de mezclar dos compuestos retardantes de llamas diferentes.

Se contempla que los compuestos de la presente invención pueden ser útiles para mejorar la resistencia a la llama de ciertos polímeros termoestables.

Sin embargo, en particular, los compuestos de la presente invención son útiles para fabricar materiales de poliéster termoplástico con buena resistencia a la llama a pesar de una carga aditiva relativamente baja.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un material polimérico con resistencia a la llama mejorada, en lo sucesivo también denominado "material polimérico resistente a la llama", que comprende al menos una resina polimérica termoplástica y al menos un compuesto retardante de llama que tiene la estructura de Fórmula (I) como se define anteriormente, y que comprende opcionalmente cualquier aditivo convencional.

En algunas realizaciones, la resina polimérica termoplástica puede ser una poliolefina, un policarbonato o una resina epoxi. De acuerdo con otra realización, la resina polimérica termoplástica es una resina de poliéster.

De acuerdo con una realización, el material polimérico resistente a la llama puede incluir adicionalmente un agente

retardante de llama a base de nitrógeno, como un segundo componente retardante de llama.

De acuerdo con una realización, el material polimérico está en una forma adecuada para aplicaciones de plásticos de ingeniería. De acuerdo con otra realización, el material polimérico está en forma de fibra, particularmente para aplicaciones textiles.

- 5 En lo siguiente, el término "radical" se usa a veces de manera intercambiable con "grupo" o "porción" o "sustituyente", por ejemplo "radical alquilo" es equivalente a "grupo alquilo", como es habitual en la química orgánica.

A menos que se indique lo contrario, el término "alquilo" como se usa en la presente memoria incluye radicales hidrocarbonados monovalentes saturados con grupos lineales o ramificados tales como, pero sin limitación: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o isobutilo.

- 10 A menos que se indique lo contrario, el término "alquileno" como se usa en este documento incluye radicales hidrocarbonados divalentes saturados con grupos lineales o ramificados tales como, pero sin limitación: metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno o isobutileno.

- 15 A menos que se indique lo contrario, el término "arilo" como se usa en este documento incluye un radical aromático derivado de un hidrocarburo aromático mediante la eliminación de un hidrógeno, tal como, pero sin limitación, fenilo o naftilo.

A menos que se indique lo contrario, el término "arileno" como se usa en la presente memoria incluye un radical bivalente aromático derivado de un hidrocarburo aromático mediante la eliminación de dos hidrógenos, tales como, pero sin limitación, fenileno.

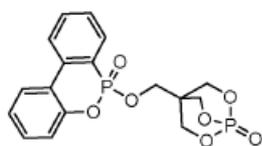
- 20 A menos que se indique lo contrario, el término "aralquilo" como se usa en el presente documento significa un grupo "arilalquilo", tal como, pero no limitado a: bencilo (C₆H₅-CH₂-) o metilbencilo (CH₃-C₆H₄-CH₂-).

A menos que se indique lo contrario, el término "alcarilo" como se usa en la presente memoria significa un grupo "alquilarilo-", tal como, pero no limitado a: metilfenilo (CH₃-C₆H₄-), dimetilfenilo ((CH₃)₂-C₆H₃-) o isopropilfenilo ((CH₃)₂CH-C₆H₄-).

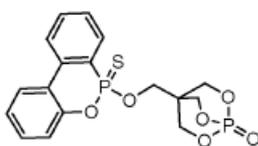
- 25 A menos que se indique lo contrario, el término "estabilidad térmica" como se usa en la presente memoria en relación con un compuesto se caracteriza por indicar una "temperatura de descomposición", que debe entenderse como una temperatura umbral en la cual se produce la descomposición térmica sustancial del compuesto (5 % de pérdida de peso en atmósfera inerte).

- 30 En una realización del compuesto retardante de llamas, tanto n como m son 0, X es independientemente oxígeno (O) o azufre (S), Q es metileno (-CH₂-), t es 1, W es oxígeno (O) En otra realización, tanto R₁ como R₂ son independientemente hidrógeno o un alquilo C1-C6. En otra realización, Y es metileno (-CH₂-), n es 1, m es 0, X es oxígeno (O), Q es metileno (-CH₂-), t es 1, W es oxígeno (O). En aún otra realización, X independientemente oxígeno (O) o azufre (S), Y es oxígeno (-O-), o nitrógeno (-NH-), n es 1, Z es metileno (-CH₂-), m es 2, Q es metileno (-CH₂-), t es 1, W es oxígeno (O).

Los ejemplos específicos de compuestos de Fórmula (I) que pueden usarse en esta invención son:



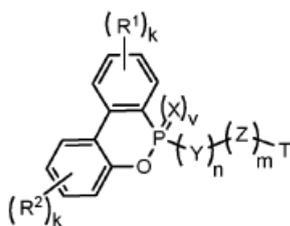
DOPO-PEPA



DOPS-PEPA

35

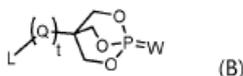
De acuerdo con otro aspecto un proceso de fabricación de los compuestos retardantes de llamas híbridos de la Fórmula (I) comprende hacer reaccionar un compuesto de Fórmula (A):



(A)

en donde R¹, R², m, X, v, Y, n y Z se definen más arriba, T puede ser hidrógeno o un halógeno seleccionado de Cl,

Br o I, con la condición de que cuando T es hidrógeno, tanto n como m son 0, con un compuesto de Fórmula (B):



donde Q, t, W están definidos más arriba y L es un hidroxilo (-OH), en presencia de una base.

- 5 La base que puede usarse es cualquier base adecuada, capaz de barrer haluros de hidrógeno en una reacción de sustitución nucleofílica, tal como una amina terciaria. Generalmente, las bases adecuadas incluyen, pero sin limitación, trietilamina o N-metilimidazol.

Se puede usar cualquier cantidad adecuada de base incluyendo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 equivalentes, o aproximadamente 1 a aproximadamente 5 equivalentes, basado en la cantidad de compuesto de Fórmula A.

- 10 El proceso puede llevarse a cabo opcionalmente en un disolvente. Los disolventes que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrilo, tolueno o mezclas de los mismos.

El proceso se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente -5 °C a aproximadamente 110 °C.

- 15 Otro proceso que puede usarse para producir un compuesto híbrido retardante de llama de Fórmula (I) comprende hacer reaccionar un compuesto de Fórmula (A), donde R¹, R², m, X, v, Y, n y Z se definen más arriba, T es hidroxilo (OH) y m no puede ser 0, con un compuesto de Fórmula B donde Q, t, W se definen más arriba y L es un halógeno seleccionado de Cl, Br o I, en presencia de una base.

- 20 Una base que se puede usar es una base de metal alcalino, tal como alcóxidos de metales alcalinos, amidas de metales alcalinos y alquilamidas de metales alcalinos. Los ejemplos de bases que pueden usarse incluyen, pero sin limitación, metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, t-butóxido de sodio, t-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio y mezclas de los mismos.

El proceso puede llevarse a cabo opcionalmente en un disolvente. Los disolventes que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, tetrahidrofurano, acetonitrilo, tolueno, xileno; N, N-dimetilformamida, N, N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o mezclas de los mismos.

- 25 El proceso se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente -5 °C a aproximadamente 75 °C.

Se prefiere que la pureza de los compuestos de Fórmula (I), cuando se combinan con poliésteres, sea mayor que 95 %, más preferentemente 98 % o mucho más preferentemente 99 %.

- 30 En la presente invención, la "resina de poliéster termoplástica" se define como un poliéster a base de al menos un compuesto dihidroxilo alifático o aromático y al menos un ácido dicarboxílico aromático. El poliéster termoplástico usado en diversas realizaciones no está limitado y puede variar. Los poliésteres particularmente preferidos son tereftalato de polibutileno (abreviado normalmente como PBT), tereftalato de polietileno (normalmente abreviado como PET) y naftalato de polietileno (normalmente abreviado como PEN) o cualquier combinación de estos. El término "poliéster termoplástico" incluye también elastómeros de copoliéster termoplástico tales como, pero sin limitación, éster de copolietileno (normalmente abreviado como COPES o TPE-E). Otros poliésteres no descritos específicamente también están abarcados por estas realizaciones y se pueden combinar con los sistemas híbridos retardantes de llamas descritos anteriormente para crear poliésteres retardantes de llamas de la invención. Los productos de este tipo son, por ejemplo, ULTRADUR® (BASF, PBT) y ARNITEL® (DSM, TPE -E)

- 40 El contenido total del componente retardante de llamas híbrido de acuerdo con la presente invención puede variar entre las realizaciones del material polimérico resistente a la llama, a partir de ahora también abreviado como "composición", y puede modificarse basándose en las propiedades deseadas del material polimérico resistente a las llamas.

- 45 Por ejemplo, en algunas realizaciones, particularmente en el caso de materiales poliméricos en forma de gránulos o en forma moldeada, el contenido total del componente retardante de llama es preferiblemente inferior a 30 % en peso del peso total de la composición, más preferiblemente inferior a 25 % en peso del peso total de la composición, y mucho más preferiblemente inferior a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición, de modo que las propiedades mecánicas y eléctricas sean satisfactorias con respecto a la mayoría de las aplicaciones deseadas. Sin embargo, con el fin de lograr propiedades retardantes de llamas satisfactorias, el contenido total del componente retardante de llama preferiblemente no es inferior al 14 % en peso del peso total de la composición.

- 50 En otras realizaciones, particularmente en el caso de materiales poliméricos en forma de fibras, el contenido total del componente retardante de llamas es preferiblemente inferior a 15 % en peso con respecto al peso total de la

composición, más preferiblemente inferior a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición, incluso más preferiblemente inferior a 7 % en peso con respecto al peso total de la composición. Sin embargo, con el fin de lograr propiedades retardantes de llamas satisfactorias, el contenido total del componente retardante de llamas es preferiblemente superior al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

- 5 Se entenderá que el material polimérico resistente a la llama puede incluir aditivos adicionales para proporcionar, por ejemplo, color, o para mejorar una o más propiedades exhibidas por el poliéster retardante de llamas. Los ejemplos de tales aditivos adicionales incluyen, pero no se limitan a los siguientes ejemplos: aditivos resistentes al fuego, auxiliares de procesamiento, estabilizadores de calor y proceso, estabilizadores UV, agentes antigoteo tales como, entre otros: PTFE (politetrafluoretileno), pigmentos, agentes dispersantes, agentes nucleantes y otros aditivos normalmente usados con poliésteres o fibras de poliéster. Dichos aditivos a menudo están contenidos en resinas poliméricas disponibles comercialmente.

15 En una realización, el material polimérico resistente a la llama incluye además un agente retardante de llamas a base de nitrógeno como segundo componente retardante de llamas. Dichos agentes retardantes de llamas a base de nitrógeno son generalmente conocidos y pueden incluir, pero sin limitación, derivados de triazina simétricos, complejos y productos de condensación con alto contenido de nitrógeno. Los agentes retardantes de llamas a base de nitrógeno particularmente adecuados son aquellos con una estabilidad térmica apropiada, lo que permite su procesamiento en estado fundido a temperaturas superiores a 200 °C. Además, los agentes retardantes de llamas a base de nitrógeno deben ser compatibles con la resina de poliéster y con los otros componentes aditivos aplicados en esta invención. Además, no deben migrar a la superficie cuando están incorporados en la resina de poliéster, deben estar disponibles en una distribución de tamaño de partícula fina adecuada para el procesamiento en estado fundido y no deben causar decoloración u olor cuando se incorporan en la resina de poliéster.

Breve descripción de los dibujos

25 Las características y objetivos anteriormente mencionados y otros de esta invención y la manera de lograrlos se harán más evidentes y esta invención en sí misma se entenderá mejor por referencia a la siguiente descripción de varias realizaciones de esta invención tomadas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 muestra curvas DSC de los productos Arnitel® y Arnitel® 622 + ejemplo 1 (14 % en peso).

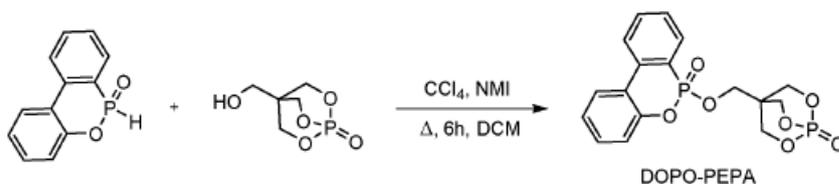
Descripción detallada de la invención

EJEMPLOS

30 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. Debe entenderse, sin embargo, que la invención tal como se describe en la presente memoria y como se menciona en las reivindicaciones no pretende estar limitada por los detalles de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Síntesis de DOPO-PEPA



35 En este ejemplo, se colocaron 500 g de 9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO) y 458 g de alcohol de pentaeritritol fosfato (PEPA) en 1,5 l de diclorometano (DCM). Se añadieron 221 ml de N-metilimidazol (NMI) a la suspensión con agitación seguido de 248 ml de tetracloruro de carbono (CCl₄) añadido gota a gota, durante un período de 1 h. Durante la adición de CCl₄, la temperatura se mantuvo entre 15 ° -20 °C. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 6 h. Después de enfriar, el diclorometano se destiló al vacío y el producto se precipitó con agua (2 l). Después de agitar durante 3 horas, el producto se filtró como un polvo blanco y se secó a 60 °C bajo vacío hasta un peso constante, produciendo 744 g (82 %) de DOPO-PEPA.

Punto de fusión: m.p. = 222 °C (basado en DSC, velocidad de calentamiento = 5 °C min⁻¹)

Estabilidad térmica: T₅ % = 338 °C; T₆₃ % = 700 °C

Contenido de fósforo: 15,71 % en peso

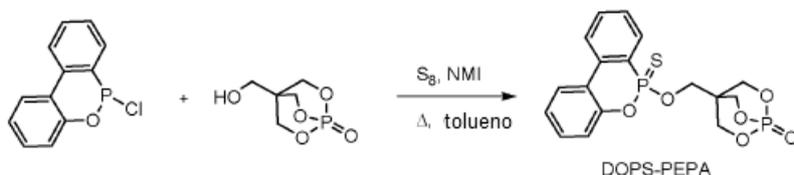
45 ¹H-RMN, δ (ppm): 3,98 - 4,09 (m, 2H); 4,48 (d, = 6,5 Hz,); 7,34 - 7,40 (m, 2H), 7,51 (t, = 7,7 Hz, 1H); 7,65 (dt, J = 3,8 Hz, J = 7,4 Hz, 1H); 7,85 - 7,95 (m, 2H); 8,20 - 8,27 (m, 2H)

^{13}C -RMN, δ (ppm): 37,48, 61,87, 75,02, 119,95, 120,65, 121,92, 124,86, 125,39, 126,03, 128,91, 130,03, 131,06, 134,41, 136,35, 148,87.

^{31}P -RMN, δ (ppm): -7,18; 10,96.

EJEMPLO 2

5 Síntesis de DOPS-PEPA



En este ejemplo, la suspensión de 10 g de 6-cloro-6H-dibenzo [c, e] [1,2] oxafosfinina (DOP-Cl) y 1,6 g de S_8 en 100 ml de tolueno se calentó a reflujo durante 5 h. Después de enfriarla a temperatura ambiente, se añadieron 3,7 ml de N-metilimidazol (NMI) seguido de 8,4 g de alcohol de pentaeritritol fosfato (PEPA). La temperatura se mantuvo entre 15 ° -20 °C durante la adición. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 h. Después de enfriarla hasta temperatura ambiente, el producto precipitado se filtró, se lavó con agua (2 x 300 ml) y alcohol (2 x 300 ml). El polvo blanco obtenido se secó a 60 °C bajo vacío hasta un peso constante, produciendo 12,3 g (70 %) de DOPS-PEPA.

Punto de fusión: m.p. = 200 °C (basado en DSC, velocidad de calentamiento = 5 °C min⁻¹)

15 *Estabilidad térmica:* T₅ % = 296 °C; T₆₄. % = 700 °C

Contenido de fósforo: 15,10 % en peso

^1H -RMN, δ (ppm): 3,99 - 4,09 (m, 2H); 4,33 - 4,42 (m.); 7,36 - 7,41 (m, 2H), 7,52 (t, = 8,0 Hz, 1H); 7,63 - 7,67 (m, 1H); 7,85 (t, = 8,0 Hz, 1H); 7,95 - 8,02 (m, 1H), 8,18 - 8,22 (m, 2H)

20 ^{13}C -RMN, δ (ppm): 37,28, 61,83, 74,94, 119,96, 122,24, 124,73, 125,10, 125,58, 126,03, 128,93, 130,81, 131,02, 134,13, 134,35, 148,77.

^{31}P -RMN, δ (ppm): -7,27; 77,03.

EJEMPLOS 3 y 4

TPE-E retardante de llamas (Aritel 622®)

Proceso de fusión:

25 Se prepararon diversas composiciones de Aritel® en una extrusora de doble husillo co-giratoria (Haake PolyLab OS, modelo PTW 24/40, Alemania) con un diámetro de tornillo de 24 mm y una relación L / D de 40. La dosificación de los materiales se realizó usando un sistema de alimentación gravimétrica (Three Tec, Suiza). Todas las composiciones se procesaron a la misma velocidad de rotación del tornillo. La temperatura medida de la masa fundida fue de 230 °C para todas las formulaciones. La masa fundida compuesta se hizo pasar a través de una boquilla, se enfrió hasta temperatura ambiente en un baño de agua y se cortó en gránulos. Los gránulos se secaron a 100 °C durante 12 horas en un horno de vacío. Los gránulos analizados se acondicionaron a 50 % de humedad relativa durante 72 horas.

Los compuestos resultantes fueron los siguientes:

35 Ejemplo 3: Aritel CM622® con 18 % en peso de DOPO-PEPA (Ejemplo 1) (2,8 % en peso de contenido de P), m.p. = 224 °C

Ejemplo 4 Aritel CM622® con 14 % en peso de DOPO-PEPA (Ejemplo 1) (2,2 % en peso de contenido de P), m.p. = 224 °C y 4 % en peso de Melapur MC 50 (cianurato de melamina)

Ejemplo comparativo 5: Aritel CM622® que no contiene aditivo retardante de llamas (0 % en peso de contenido de P), m.p. = 218 °C

40 Ejemplo comparativo 6: Aritel LX07000® que contiene un aditivo retardante de llamas halogenado (0 % en peso de contenido de P), m.p. = 226 °C

Ejemplo comparativo 7: Aritel CM600® que contiene un aditivo retardante de llamas a base de nitrógeno (0 % en

peso de contenido de P), m.p. = 216 °C

ASTM D3801 UL94 - Prueba de combustión vertical

5 Los gránulos secos se moldearon por compresión en placas de 1 mm de espesor y se cortaron a las dimensiones (125 ± 5 mm de largo por 13,0 ± 0,5 mm de ancho) requeridas por ASTM D3801 UL94 - Ensayo de combustión vertical (V-0, V-1, o V-2).

Tabla 1. Pruebas de combustión vertical UL94

Composiciones	clasificación
Ejemplo comparativo 5	Sin clasificación
Ejemplo comparativo 6	V2
Ejemplo comparativo 7	V2
Ejemplo 3	V0
Ejemplo 4	V0

Calorimetría diferencial por barrido (DSC)

10 Se llevaron a cabo mediciones de calorimetría diferencial por barrido para evaluar las formulaciones de Arnitel® (Fig. 1). El primer ciclo de calentamiento (usando una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹) se usó para evaluar el punto de fusión de los compuestos como se informó anteriormente. Después de enfriar con una velocidad de enfriamiento de 10 °C min⁻¹, las formulaciones se calentaron nuevamente a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. En el segundo ciclo de calentamiento, solo la composición del Ejemplo 3 reveló un punto de fusión idéntico con el TPE prístino (Ejemplo Comparativo 5). La disminución de la temperatura de fusión de una composición termoplástica en el segundo ciclo de calentamiento sugiere fuertemente un deterioro del peso molecular del segmento termoplástico y, por lo tanto, una caída en sus propiedades mecánicas y físicas deseadas.

15 Estas mediciones indican la buena compatibilidad y ningún efecto adverso del aditivo del Ejemplo 1 en la matriz polimérica. La resistencia a las temperaturas elevadas de las composiciones Arnitel® es importante en vista de su principal aplicación en la industria automotriz para aplicaciones bajo el capó y desde el punto de vista de la reciclabilidad

20 EJEMPLO 8

Fibras de PET retardantes de llama

25 Los gránulos de PET listos para centrifugar, con una viscosidad de 1,40 g cm⁻³, se premezclaron con 5 % en peso del retardante de llama híbrido del ejemplo 1 y se introdujeron en un hilador, a través de una tolva, que comprendía una extrusora de un solo tornillo con un diámetro de 13 mm y una relación de longitud y diámetro (L / D) de 25. Se usó un hilador de monofilamentos con un diámetro de 0,5 mm y una relación de longitud y diámetro (L / D) de 4. Las composiciones de PET se hilaron con una temperatura de fusión de 270 ° C y a una velocidad de enrollamiento de 1650 m min⁻¹. Las composiciones de PET de monofilamentos obtenidas con una ración de extracción de 5,5, tenían un diámetro de Ø = 59 mm y densidades lineales de fibra de 36 dtex. La fibra de PET retardante de llama obtenida (Ejemplo 8) tiene un contenido de P correspondiente de 0,8 % en peso, mientras que el Ejemplo Comparativo 9 se preparó como un ejemplo de control sin retardante de llama añadido.

30 Las propiedades físicas de las fibras se enumeran en la Tabla 2. El Ejemplo Comparativo 9 es la muestra de control.

Tabla 2. Propiedades físicas de la fibra de PET retardadora de llama Ejemplo 8 y Ejemplo comparativo 9

Fibra de PET	Tenacidad (cN/tex)	Alargamiento (%)	Contenido de P (% en peso)	Clasificación UL94
Ejemplo 8	44,67 (±1,59)	18,34 (±3,55)	0,8	V0
Ejemplo comparativo 9	46,19 (±1,13)	18,63 (±2,55)	0	V2

35 Para la evaluación de la resistencia al fuego, las fibras de PET se tejieron generando una tela con una densidad de 0,13 ± 0,03 g cm⁻². Se cortaron cinco muestras, con una longitud de 10 cm, de cada ejemplo, que tenían un peso promedio de 1 ± 0,02 g. Las muestras de 100 ± 5 mm de longitud, estrechamente laminadas, se sometieron a pruebas de combustión vertical siguiendo el procedimiento de prueba y las clasificaciones de materiales descritas en ASTM D3801 UL94 - Prueba de combustión vertical (V-0, V-1 o V-2) y los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo 10

PBT retardante de llamas (ULTRADUR®)

5 Se prepararon diversas composiciones Ultradur® en una extrusora de doble husillo co-giratoria (Haake PolyLab OS, modelo PTW 24/40, Alemania) con un diámetro de tornillo de 24 mm y una relación L / D de 40. La dosificación de los materiales se realizó usando un sistema de alimentación gravimétrica (Three Tec, Suiza). Todas las composiciones se procesaron a velocidad de rotación del tornillo idéntica. La masa fundida compuesta se hizo pasar a través de una boquilla, se enfrió hasta temperatura ambiente en un baño de agua y se cortó en gránulos. Los gránulos se secaron a 80 ° C durante 12 horas en un horno de vacío. Los gránulos analizados se acondicionaron a 50 % de humedad relativa durante 72 horas.

Los compuestos resultantes fueron los siguientes:

10 Ejemplo 10: Ultradur® con 20 % en peso de DOPO-PEPA (Ejemplo 1) (3,2 % en peso de contenido de P) y 4,5 % en peso de Melapur MC 50 (cianurato de melamina)

Ejemplo comparativo 11: Ultradur® que no contiene aditivo retardante de llamas (0 % en peso de contenido de P)

ASTM D3801 UL94 - Prueba de combustión vertical

15 Los gránulos secados se moldearon por compresión en placas de 1 mm de espesor y se cortaron a las dimensiones (125 ± 5 mm de largo por 13,0 ± 0,5 mm de ancho) requeridas por ASTM D3801 UL94 - Ensayo de combustión vertical (V-0, V-1 , o V-2).

Tabla 1. Pruebas de combustión vertical UL94

Composiciones	Clasificación
Ejemplo comparativo 11	Sin clasificación
Ejemplo 10	V0

20

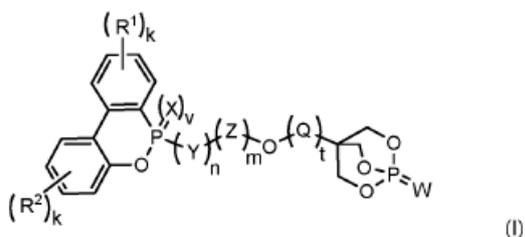
25

30

35

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto retardante de llamas que tiene la estructura de la Fórmula I:



en la que:

10 R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo C1-C6, $-P(O)(OR^3)_2$, $P(O)OR^3R^4$ o $-P(O)R^3_2$, en donde R^3 y R^4 son independientemente alquilo C1-C4, arilo C6 -C12, aralquilo C7-C15, alcarilo C7-C15; o R^1 y R^2 tomados juntos forman un anillo cíclico insaturado que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo alquilo;

cada k es independientemente un número entero de 1 a 2;

cada X es independientemente oxígeno (O) o azufre (S);

v es 0 o 1;

15 cada Y es independientemente alquileno C1-C4, arileno C6, aralquileno C7-C15, alcarileno C7-C15, oxígeno (O), nitrógeno (NR), en donde R es H o alquilo C1-C4;

n es 0, 1 o 2 con la condición de que n es 1 cuando Y es oxígeno (O) o nitrógeno (NR);

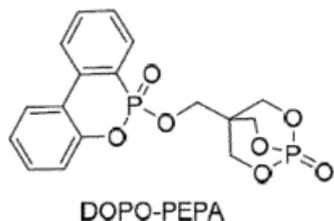
cada Z es independientemente alquileno C1-C4, arileno C6, aralquileno C7-C15 o alcarileno C7-C15;

m es independientemente 0, 1 o 2; con la condición de que cuando Y es oxígeno (O) o nitrógeno (N), m no puede ser 0; cada Q es independientemente alquileno C1-C4;

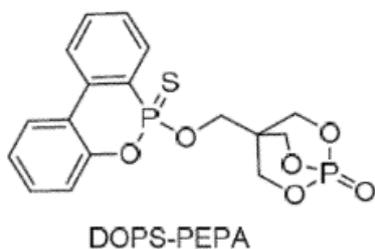
20 t es un número entero de 1 a 2;

W puede ser oxígeno (O) o azufre (S).

2. Un compuesto retardante de llamas de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en:



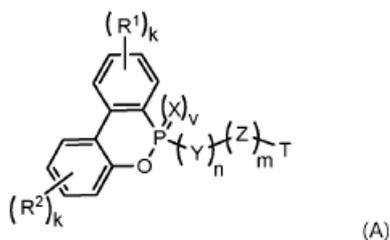
y



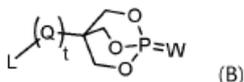
25 3. Un material polimérico con resistencia mejorada a las llamas, que comprende al menos una resina polimérica termoplástica, al menos un compuesto retardante de llamas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 y

opcionalmente cualquier aditivo convencional.

4. El material polimérico según la reivindicación 3, en el que la resina polimérica termoplástica es una resina de poliéster termoplástica.
5. El material polimérico de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, que comprende además un agente retardante de llamas a base de nitrógeno, como un segundo componente retardante de llamas.
6. El material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5, en forma de gránulos o en forma moldeada.
7. El material polimérico según la reivindicación 6, en el que el contenido total del componente retardante de llamas (I) es del 14 % al 30 % en peso del peso total de la composición.
- 10 8. El material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones de 3 a 5, en forma de fibras.
9. El material polimérico según la reivindicación 8, en el que el contenido total del componente retardante de llamas (I) es del 5 % al 20 % en peso del peso total de la composición.
10. El material polimérico de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que el compuesto retardante de llamas está depositado como una capa superficial.
- 15 11. Un procedimiento para preparar un compuesto retardante de llamas según la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende el compuesto reactivo de Fórmula (A):



con un compuesto de Fórmula (B):



- 20 en presencia de una base, en la que:
 - a) R^1 , R^2 , m , X , v , Y , n y Z se han definido más arriba, T puede ser hidrógeno o un halógeno seleccionado de Cl, Br o I, con la condición de que cuando T es hidrógeno, n y m son 0, y en donde Q , t , W se han definido más arriba y L es un hidroxilo (-OH); o:
 - 25 b) R^1 , R^2 , m , X , v , Y , n y Z se han definido más arriba, T es hidroxilo (OH) y m es diferente de 0, y en donde Q , t , W se han definido más arriba y L es un halógeno seleccionado de Cl, Br o I.

30

35

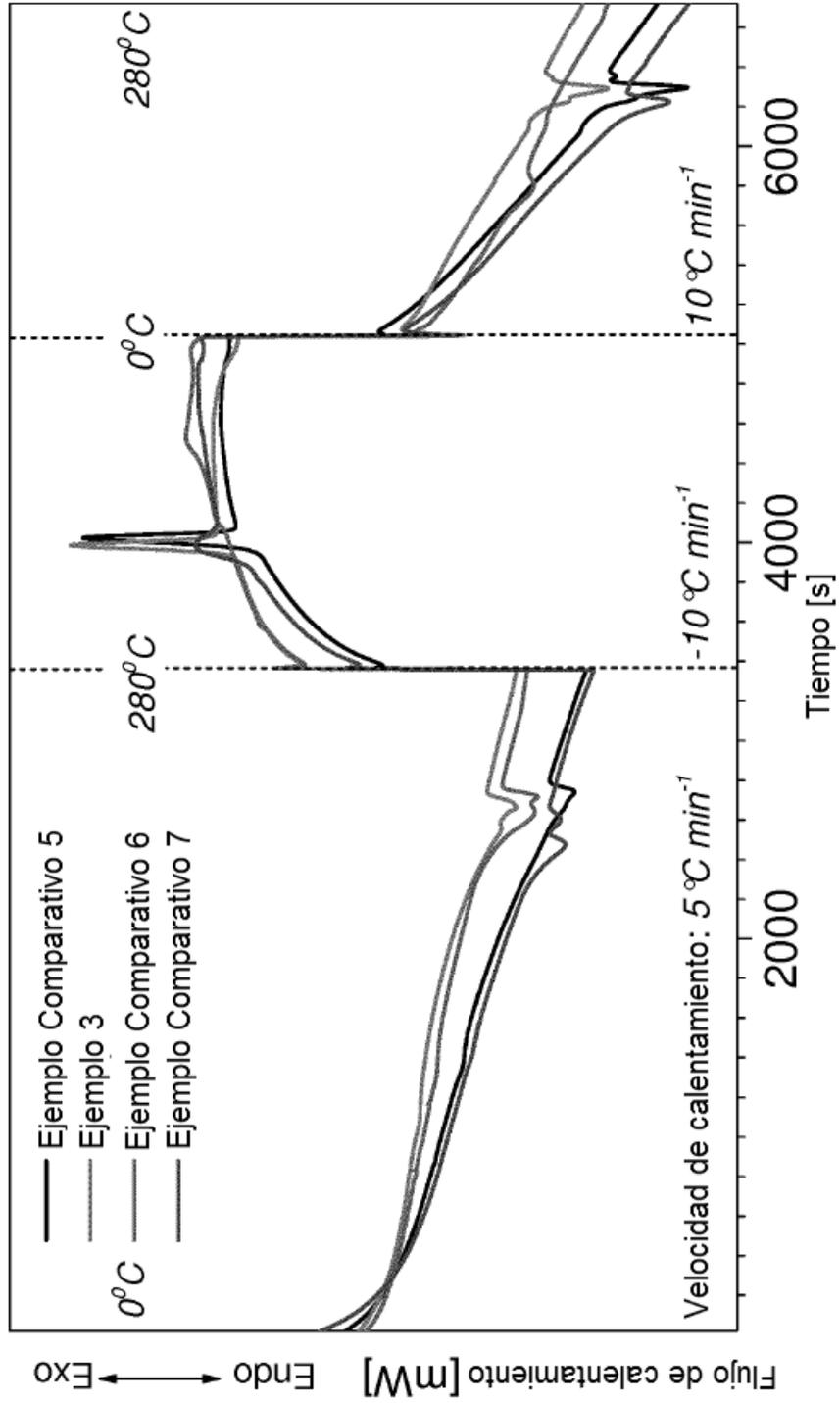


Fig. 1