

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 009**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3492 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01)
C08K 5/53 (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01)
C08K 5/5397 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2014 PCT/US2014/047754**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15013370**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2014 E 14750274 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2885308**

54 Título: **Agentes ignífugos que contienen fósforo**

30 Prioridad:

24.07.2013 US 201361857741 P
22.07.2014 US 201414337500

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2019

73 Titular/es:

LANXESS SOLUTIONS US INC. (100.0%)
2 Armstrong Road
Shelton, CT 06484, US

72 Inventor/es:

STOCKDALE, ZACHARY D;
HANSON, MARK V.;
TIMBERLAKE, LARRY D.;
NARAYAN, SUBRAMANIAM y
FIELDING, WILLIAM R.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 009 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

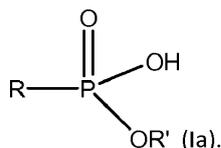
Agentes ignífugos que contienen fósforo

5 Antecedentes de la invención

Los polímeros, tales como poliolefinas, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, resinas epoxi y otras resinas poliméricas termoplásticas o termoestables, se hacen más ignífugos incorporando en los mismos un compuesto que contiene fósforo, un compuesto que contiene halógeno o una mezcla de los mismos. La patente de Estados Unidos N° 3.689.602, por ejemplo, divulga ésteres de ácido fosfórico halogenados como aditivos de agentes ignífugos para plásticos.

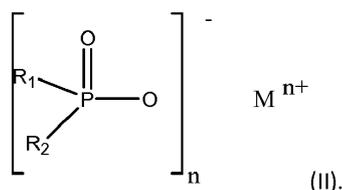
Algunos polímeros se procesan a altas temperaturas, por ejemplo de 200 °C, 220 °C, 250 °C o superiores, y muchos agentes ignífugos conocidos no son adecuados en estas condiciones porque son demasiado volátiles, no son lo suficientemente estables térmicamente, tienen un efecto adverso en el procesamiento, etc. Determinados compuestos ignífugos organofosforados, tales como algunos ésteres de fosfato, también pueden mostrar un efecto plastificante que puede afectar adversamente a las propiedades mecánicas de los polímeros a los que se añaden. Además, compuestos tales como algunos fosfatos son relativamente inestables a la hidrólisis, lo que puede dar como resultado la formación no deseada de diversos compuestos de ácido fosfórico.

Las sales de ácidos que contienen fósforo son conocidos aditivos de agentes ignífugos, en particular para polímeros termoplásticos. La patente de Estados Unidos N° 3.894.986 divulga poliésteres termoplásticos ignífugos que contienen sales alcalinas de ácidos fosfónicos, por ejemplo la sal monosódica del ácido etano-fosfónico o una sal sódica de un monoéster metílico de un ácido alcano-fosfónico. El documento US 4.972.011 divulga sales de aluminio de ácidos alquilfosfónicos o monoésteres alquílicos de ácidos alcano-fosfónicos, es decir, sales de compuestos de fórmula (Ia) en la que R es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o isopropilo, etc., no sustituidos o sustituidos con uno o más grupos halógeno o hidroxilo; y R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o isopropilo.



El documento DE 3833977 divulga sales de metales de compuestos de fórmula (Ia) preparados a partir de reacciones de metilfosfinato de dimetilo y óxidos o hidróxidos metálicos en agua a altas presiones y temperaturas de 120 a 200 °C; se ejemplifican reacciones llevadas a cabo en solución acuosa a presiones elevadas a temperaturas de hasta 190 °C en un autoclave. También se divulgan aductos de estas sales con aminas tales como etilendiamina y melamina, y el uso de los aductos como agentes ignífugos en termoplásticos.

Las sales de ácidos fosfónicos, es decir, compuestos de fórmula (II) en la que R₁ y R₂ son compuestos aromáticos basados en alquilo o carbono, también son aditivos de agentes ignífugos conocidos para polímeros termoplásticos.



Se conocen sales en las que M se selecciona de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Li, Na, K o nitrógeno protonado. Por ejemplo, los documentos US 5.780.534 y 6.013.707 divulgan que los fosfinatos de calcio y los fosfinatos de aluminio de fórmula (II) son particularmente eficaces en poliéster, por ejemplo sales de calcio y aluminio de ácido dimetilfosfónico, ácido etilmetilfosfónico, ácido dietilfosfónico, ácido n-propilmetilfosfónico, ácido n-propiletilfosfónico, ácido di-n-propilfosfónico ácido, ácido diisopropilfosfónico o ácido difenilfosfónico.

Como ocurre en muchos sistemas ignífugos, el rendimiento de derivados de ácido que contienen fósforo se puede mejorar mediante la presencia de otros agentes ignífugos, sinergistas y adyuvantes. La patente de Estados Unidos N° 6.472.448 divulga una espuma de poliuretano rígida ignífuga en la que está presente una combinación de ácidos alquilfosfónicos oxalquilados y polifosfato de amonio como agente ignífugo.

La patente de Estados Unidos N° 6.365.071 divulga una combinación sinérgica ignífuga para polímeros termoplásticos, por ejemplo plásticos de ingeniería, especialmente para poliésteres, que comprende A) una sal fosfónica de la fórmula (II) anterior, por ejemplo, dimetilfosfinato de aluminio, metiletilfosfinato de aluminio y metilpropilfosfinato de aluminio y B) un compuesto de nitrógeno tal como la alantoína, es decir, (2,5-dioxo-4-

imidazolidinil)urea, benzoguanamina, glicolurilo, es decir, tetrahidroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5-diona, cianurato de urea, cianurato de melamina y fosfato de melamina.

5 La patente de Estados Unidos N° 6.255.371 divulga una combinación ignífuga que comprende A) un fosfinato de fórmula (II) anterior, por ejemplo, un fosfinato de dietilo en el que M es calcio, magnesio, aluminio y/o zinc, y B) productos de reacción o condensación de la melamina, por ejemplo, polifosfato de melamina, polifosfato de melam y polifosfato de melem.

10 La patente de Estados Unidos N° 6.547.992 divulga una combinación ignífuga para polímeros termoplásticos que comprende fosfinatos y pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos y/o minerales que no contienen nitrógeno. El documento WO 2012/045414 divulga una composición ignífuga que comprende A) una sal fosfínica de la fórmula (II) anterior en la que M se selecciona de entre Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Li, Na, K o una base de nitrógeno protonado; B) una sal metálica de ácido fosforoso; y otros componentes opcionales.

15 Los fosfinatos citados anteriormente, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N° 6.365.071 y 6.255.371, se dice que son térmicamente estables y que no descomponen los polímeros durante el procesamiento ni afectan el proceso de preparación de la composición plástica. Los fosfinatos no son volátiles en las condiciones habituales de preparación y procesamiento de polímeros termoplásticos. No obstante, estos materiales no son necesariamente adecuados para su uso en todos los sistemas de polímeros y pueden crear problemas en su procesamiento o
20 pueden carecer de la eficacia ignífuga necesaria para determinados polímeros. Existe aún la necesidad de agentes ignífugos con mayor eficacia a menores concentraciones de aditivos y una procesabilidad mejorada para su uso en la preparación de composiciones poliméricas ignífugas con propiedades físicas muy deseables.

25 También se ha informado que las sales de ácido fosfónico, es decir, sales metálicas de compuestos según la fórmula (Ia) son térmicamente estables, pero este es, por supuesto, un término relativo. Tal como se divulga en el documento US 2007/0029532, la descomposición de dichas sales de ácido fosfónico es bien conocida a las temperaturas detectadas durante el procesamiento de poliésteres y poliamidas, que dañan los polímeros en el proceso.

30 La patente de Estados Unidos N° 5.053.148 divulga espumas resistentes al calor obtenidas mediante el calentamiento de fosfonatos metálicos o precursores de fosfonatos metálicos a temperaturas superiores a 200 °C útiles, por ejemplo, como materiales de aislamiento eléctrico y/o térmico. También se divulga el uso de esta reacción para expandir o hacer porosos otros sustratos. Dichos sustratos incluyen, por ejemplo, polímeros termoplásticos o plásticos tales como poliésteres aromáticos, poliéteres, polisulfuros, poliamidas, policarbonatos, poliimidias,
35 polisiloxanos o polifosfacenos y pueden introducirse en la operación de espumado como una mezcla con fosfonatos metálicos y/o sus precursores.

Aunque la patente de Estados Unidos N° 5.053.148 puede sugerir que se puede producir una poliamida porosa calentando una mezcla de un fosfonato metálico y una poliamida según el "proceso de espumado", en ningún
40 momento se aborda o se refuta en la patente de Estados Unidos N° 5.053.148 la divulgación del documento US 2007/0029532 de que la descomposición de dichas sales de ácido fosfónico a alta temperatura proporciona "composiciones frágiles que son inutilizables" como termoplástico de ingeniería. Aparte de sugerir que se puede producir una espuma porosa calentando fosfonato metálico y un polímero tal como la poliamida, la patente de Estados Unidos N° 5.053.148 no contiene ninguna mención de cuáles podrían ser las propiedades de dicho material
45 no ejemplificado.

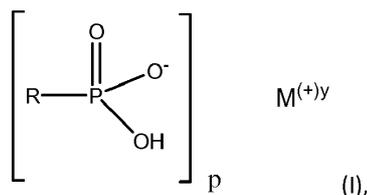
La dificultad para procesar térmicamente determinadas resinas termoplásticas en presencia de sales metálicas de ácido alquilfosfónico, y las deficientes propiedades físicas de la composición polimérica obtenida de esta forma, se han confirmado mediante experimentación. Sin embargo, ahora se ha descubierto que los productos obtenidos
50 mediante calentamiento de determinadas sales metálicas del ácido alquilfosfónico, tales como sales de aluminio, sales de calcio, sales de zinc, etc., a temperaturas superiores a 200 °C son térmicamente estables a temperaturas superiores a 400 °C y pueden incorporarse térmicamente a las resinas poliméricas termoplásticas sin afectar adversamente a las propiedades físicas resultantes de la composición polimérica obtenida. Además, se ha descubierto que las composiciones poliméricas que comprenden los agentes ignífugos de la invención, por ejemplo,
55 composiciones termoestables o termoplásticas, muestran una actividad ignífuga excelente, ya sea solas o en combinación con otros agentes ignífugos, sinergistas o adyuvantes.

Sumario de la invención

60 La presente invención se refiere a una composición polimérica ignífuga que comprende:

a) un polímero termoestable o termoplástico,

65 b) del 1% al 50%, en peso con respecto al peso total de la composición polimérica ignífuga, de un material ignífugo obtenido mediante un proceso que comprende calentar a temperaturas de 200 °C o superiores de 0,01 horas a 20 horas uno o más de un compuesto de fórmula (I)



en la que

5 R es alquilo C₁₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, alquilarilo C₇₋₁₈ o arilalquilo C₇₋₁₈, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo no están sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C₁₋₄, di-alquilamino C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, carboxi o alcoxicarbonilo C₂₋₅;

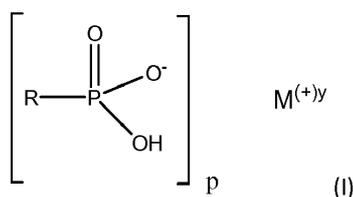
10 M es un metal,

y es un número de 1 a 4 de forma que M^(+y) sea un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y p es un número de 1 a 4; y

15 en el que el uno o más compuestos de fórmula (I) se calientan en ausencia de otros materiales, en presencia de otro agente ignífugo, o en presencia de menos del 5% de un polímero que sirve como soporte inerte, con respecto al peso de la combinación de sal metálica de ácido fosfónico y polímero.

20 La presente invención también se refiere a un proceso para aumentar el carácter ignífugo de un polímero que comprende calentar uno o más de un compuesto de fórmula (I) a temperaturas de 200 °C o superiores para preparar un material ignífugo seguido de la incorporación del material ignífugo en una resina polimérica.

Los compuestos de fórmula (I)



25 experimentan una reacción cuando se calientan a temperaturas superiores a 200 °C, por ejemplo, a temperaturas de 220 °C a 250 °C o superiores, por ejemplo de 200 °C, 220 °C o 250 °C a 400 °C, para formar una especie química diferente que es normalmente térmicamente estable a temperaturas de 400 °C y superiores y es muy adecuada para su uso como aditivos de agentes ignífugos en polímeros. Estos productos de reacción tienen propiedades ignífugas mejoradas con respecto a los compuestos de fórmula (I) y se procesan más fácilmente dando resinas poliméricas, tales como poliamidas, sin afectar negativamente a la propiedad física de la resina. El mecanismo de acción es incierto en este momento, sin embargo, se obtienen resultados excelentes y sorprendentes cuando los materiales de la invención se utilizan junto con sales de ácido fosfónico, es decir, compuestos de fórmula (II), y de una forma que sugiere la posibilidad que los dos materiales puedan tener una actividad diferente y complementaria.

30 La presente invención también proporciona una composición polimérica que comprende un agente ignífugo que es el producto obtenido mediante el tratamiento térmico de los compuestos de fórmula (I), y composiciones poliméricas que comprenden las mezclas sinérgicas del agente ignífugo preparado a partir de la fórmula (I) con otros agentes ignífugos o sinergistas ignífugos, por ejemplo, mezclas del agente ignífugo preparado a partir de la fórmula (I) con sales de ácido fosfónico.

35 También se proporciona un procedimiento para aumentar el carácter ignífugo de un polímero tal como se define en la reivindicación 15, procedimiento que comprende calentar compuestos de fórmula (I) en condiciones que transforman químicamente dichos compuestos para dar el material ignífugo térmicamente estable tal como se ha descrito anteriormente, e incorporando después el agente ignífugo térmicamente estable preparado de esta forma en una resina polimérica, por ejemplo, mediante el procesamiento en fusión del polímero y agentes ignífugos a temperatura elevada. Una forma de realización particular proporciona un procedimiento en el que el agente ignífugo térmicamente estable preparado mediante el calentamiento de compuestos de fórmula (I) se añade a una resina polimérica junto con sales de ácido fosfónico de fórmula (II) y/u otros sinergistas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra los datos de análisis térmico de la sal de aluminio de tris[ácido metilfosfónico], preparada según el ejemplo comparativo 1, que es el material de partida para el material ignífugo del ejemplo 1.

La figura 2 muestra los datos del análisis térmico del material ignífugo del ejemplo 1.

5

Descripción de la invención

Una forma de realización de la invención es una composición polimérica ignífuga que comprende:

- 10 a) un polímero termoestable o termoplástico, por ejemplo, un polímero termoplástico,
 b) del 1% al 50%, en peso con respecto al peso total de la composición ignífuga de un material ignífugo obtenido al calentar una, o más de una, sal de ácido fosfónico de fórmula (I)



R es un grupo alquilo C₁₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, alquilarilo C₇₋₁₈ o arilalquilo C₇₋₁₈, p es un número de 1 a 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, M es un metal, y es un número de 1 a 4,

20 por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, a menudo 2 o 3, de forma que M^(+y) sea un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión,

a temperaturas de 200 °C o superiores de, por ejemplo, 220 °C o superiores, generalmente a temperaturas de 250 °C o superiores, por ejemplo de 250 °C a 400 °C o de 260 °C a 360 °C, y

25

c) agentes ignífugos adicionales opcionales o sinergistas ignífugos,

en el que el uno o más compuestos de fórmula (I) se calientan en ausencia de otros materiales, en presencia de otro agente ignífugo, o en presencia de menos del 5% de un polímero que sirve como soporte inerte, con respecto al peso de la combinación de sal metálica de ácido fosfónico y polímero.

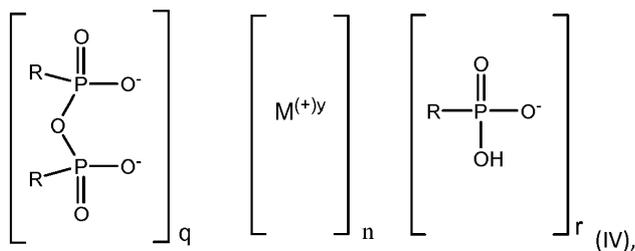
30

Por ejemplo, en la fórmula (I), M^(+y) en el que y es 1 representa un mono-catión tal como Li⁺, Na⁺ o K⁺, M^(+y) en el que y es 2 representa un di-catión tal como Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ o Zn⁺⁺ y similares, M^(+y) en el que y es 3 representa un tri-cation tal como Al⁺⁺⁺, etc. Como ocurre con las especies organometálicas, las fórmulas están idealizadas y los materiales de partida pueden incluir sales complejas o sales en las que se comparten determinadas valencias atómicas, tal como cuando un solo anión de oxígeno se comparte entre dos cationes metálicos, etc. Normalmente, la sal de partida se carga de forma equilibrada, es decir, un compuesto de fórmula (I) en el que p = y, por ejemplo, cuando M^(+y) es Na⁺, p es 1, cuando M es Al⁺⁺⁺, p es 3, etc.

35

Aunque no se desea vincularse a ninguna teoría, los datos espectroscópicos y otros análisis sugieren que el tratamiento térmico de un compuesto de fórmula (I) dentro del intervalo de tratamiento de temperatura de la invención genera un material que comprende un compuesto que se cree que está representado genéricamente por la fórmula empírica (IV) y productos complejos de deshidratación del mismo:

40

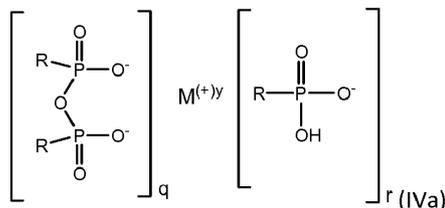


en la que R y M son tal como se definen para la fórmula (I), q es un número de 1 a 4, por ejemplo, 1, 2 o 3, r es un número de 0 a 5, por ejemplo, 0, 1 o 2, a menudo 0 o 1, y es un número de 1 a 4, y n es 1 o 2, siempre que 2(q) + r = n(y). Normalmente, el tratamiento térmico de un compuesto de fórmula (I) según la invención genera un material que comprende más de un compuesto, al menos uno de los cuales se cree que está representado genéricamente por la fórmula empírica (IV) y productos complejos de deshidratación del mismo. Como ocurre con las especies

50

organometálicas, la fórmula (IV) está idealizada y el producto puede incluir sales poliméricas, sales complejas, sales en las que se comparten determinadas valencias atómicas, etc.

- 5 Por ejemplo, cuando M es aluminio, es decir, cuando un compuesto de fórmula (I) en el que M es Al se calienta según la invención, el análisis elemental sugiere la formación de un producto que tiene una fórmula empírica (IV) en la que q es 1, r es 1, n es 1 e y es 3, es decir, un producto que tiene una fórmula empírica (IV) en la que M es Al, q es 1, r es 1 e y es 3.



- 10 El material ignífugo obtenido según la invención es más estable térmicamente y muestra una mayor actividad ignífuga y tiene una procesabilidad mejorada en una diversidad de resinas poliméricas que las sales de ácido fosfónico de partida de fórmula (I).

- 15 El polímero de la composición ignífuga de la presente invención puede ser cualquier polímero conocido en la técnica, tal como homopolímeros y copolímeros poliolefinicos, cauchos, poliésteres, resinas epoxi, poliuretanos, poli(tereftalatos de alquileo), polisulfonas, poliimidias, polifeniléneteres, polímeros y copolímeros estirénicos, policarbonatos, polímeros acrílicos, poliamidas, poliacetales, resinas epoxi y polímeros biodegradables. También pueden utilizarse mezclas de diferentes polímeros, tales como mezclas de polifeniléneter/resina estirénica, poli(cloruro de vinilo)/ABS u otros polímeros modificados al impacto, tales como ABS que contiene metacrilonitrilo y α -metilestireno, y poliéster/ABS o policarbonato/ABS y poliéster más algún otro modificador de impacto. Dichos polímeros están disponibles comercialmente o se fabrican por medios bien conocidos en la técnica.

- 20 El agente ignífugo de la invención es particularmente útil en polímeros termoplásticos que se procesan y/o se utilizan a altas temperaturas, por ejemplo, polímeros estirénicos que incluyen HIPS, poliolefinas, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, polifeniléneteres y similares.

- 25 Por ejemplo, el polímero puede ser una resina de la serie de los poliésteres, una resina estirénica, una resina de la serie de las poliamidas, una resina de la serie de los policarbonatos, una resina de la serie de los óxidos de polifenileno, una resina de la serie de los vinilos, una resina olefínica, una resina acrílica, resina epoxi o un poliuretano. El polímero puede ser una resina termoplástica o termoestable y puede estar reforzado, por ejemplo, reforzado con vidrio. Puede estar presente más de una resina polimérica. En formas de realización particulares, el polímero es un polímero de ingeniería, por ejemplo, un polímero termoplástico o termoplástico reforzado, por ejemplo, un polímero termoplástico reforzado con vidrio, tal como un poliéster opcionalmente cargado con vidrio, resina epoxi o poliamida, por ejemplo, un poliéster cargado con vidrio tal como poli(tereftalato de alquileo) cargado con vidrio, o una poliamida cargada con vidrio.

- 30 Las resinas de la serie de los poliésteres incluyen homopoliésteres y copoliésteres obtenidos, por ejemplo, mediante policondensación de un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diol, y policondensación de un ácido hidroxicarboxílico o un componente de lactona, por ejemplo, resina aromática saturada de la serie de los poliésteres, tal como poli(tereftalato de butileno) o poli(tereftalato de etileno).

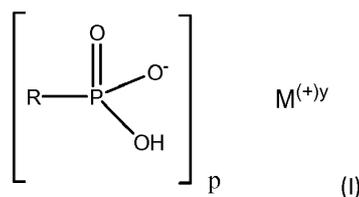
- 35 Las resinas de la serie de las poliamidas incluyen poliamidas derivadas de una diamina y un ácido dicarboxílico; poliamidas obtenidas a partir de un ácido aminocarboxílico, si es necesario en combinación con una diamina y/o un ácido dicarboxílico; y poliamidas derivadas de una lactama, si es necesario en combinación con una diamina y/o un ácido dicarboxílico. La poliamida también incluye una copoliamida derivada a partir de al menos dos tipos diferentes de componentes constituyentes de poliamida. Los ejemplos de resinas de la serie de las poliamidas incluyen poliamidas alifáticas tales como nailon 46, nailon 6, nailon 66, nailon 610, nailon 612, nailon 11 y nailon 12, poliamidas obtenidas a partir de un ácido dicarboxílico aromático, por ejemplo, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, y una diamina alifática, por ejemplo hexametilendiamina o nonametilendiamina, y poliamidas obtenidas a partir de ácidos dicarboxílicos tanto aromáticos como alifáticos, por ejemplo tanto ácido tereftálico como ácido adípico, y una diamina alifática, por ejemplo hexametilendiamina, y otras. Estas poliamidas pueden utilizarse individualmente o en combinación.

- 40 En una forma de realización de la invención, el polímero comprende una poliamida procesada normalmente a altas temperaturas, por ejemplo de 300 °C o superiores, en algunas formas de realización de 320 °C o superiores, por ejemplo de 340 °C o superiores. Los ejemplos de poliamidas de alta temperatura incluyen resinas termoplásticas tales como nailon 46, nailon 4T, copolímeros de nailon 6T/66, nailon 9T y similares.

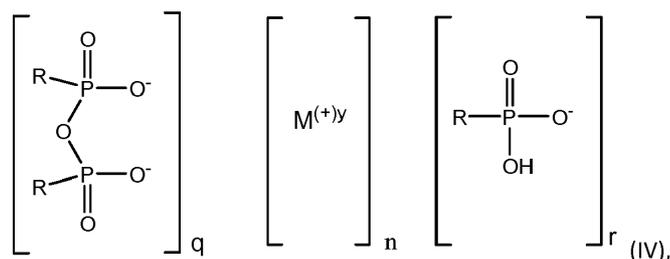
El agente ignífugo (b) muestra una excelente actividad en sistemas poliméricos, ya sea como el único agente ignífugo o en combinación con otros agentes ignífugos, sinergistas o adyuvantes. La concentración del agente ignífugo (b) en la composición polimérica es del 1 al 50% en peso de la composición polimérica ignífuga total, pero la concentración depende de la composición química exacta del agente ignífugo, el polímero y otros componentes que se encuentran en la composición polimérica final. Por ejemplo, cuando se utiliza como el único componente ignífugo de una formulación polimérica, el agente ignífugo de la invención puede estar presente en una concentración del 1 al 30% en peso del peso total de la composición final. Normalmente, cuando se utiliza como el único agente ignífugo, habrá presencia de al menos el 2% del agente ignífugo (b), por ejemplo, el 3% o más, el 5% o más, el 10% o más, el 15% o más, el 20% o más o el 25% o más. En muchas formas de realización, el agente ignífugo (b) está presente en cantidades de hasta el 45%, mientras que en otras formas de realización, la cantidad de agente ignífugo de la invención es del 40% de la composición polimérica o inferior, por ejemplo del 35% o inferior. Obviamente, cuando se utiliza en combinación con otros agentes ignífugos o sinergistas ignífugos, se necesitará menos agente ignífugo (b).

Se puede utilizar cualquier técnica de formación de materiales compuestos conocida para preparar la composición polimérica ignífuga de la invención, por ejemplo, el agente ignífugo puede introducirse en el polímero fundido mediante mezclado, extrusión, formación de fibra o película, etc. En algunos casos, el agente ignífugo se introduce en el polímero en el momento de la formación o el curado del polímero, por ejemplo, el agente ignífugo de la invención se puede añadir a un prepolímero de poliuretano antes de la reticulación o se puede añadir a un compuesto de poliamina o alquil-policarboxilo antes de la formación de poliamida o a una mezcla de epoxi antes del curado.

Otras formas de realización de la invención son composiciones poliméricas ignífugas que comprenden mezclas sinérgicas del material ignífugo (b) y otros componentes. El agente ignífugo se obtiene calentando una, o más de una, sal de ácido fosfónico, es decir, compuestos de fórmula (I)

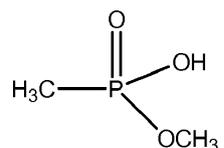


en la que R es un grupo alquilo C₁₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, alquilarilo C₇₋₁₈ o arilalquilo C₇₋₁₈, p es un número de 1 a 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, M es un metal, y es un número de 1 a 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, de forma que M^(+y) sea un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, a temperaturas de 200 °C o superiores, por ejemplo de 220 °C o superiores, generalmente a temperaturas de 250 °C o superiores, por ejemplo, de 250 °C a 400 °C o de 260 °C a 360 °C. Como se ha indicado anteriormente, se cree que el material generado al calentar los compuestos de fórmula (I) a la temperatura indicada es un compuesto o una mezcla de compuestos, uno o más de los cuales se cree que está representado genéricamente por la fórmula empírica (IV):



en la que R y M son tal como se ha definido para la fórmula (I), q es un número de 1 a 4, por ejemplo, 1, 2 o 3, r es un número de 0 a 5, por ejemplo, 0, 1 o 2, a menudo 0 o 1, y es un número de 1 a 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, y n es 1 o 2, siempre que 2(q) + r = n(y).

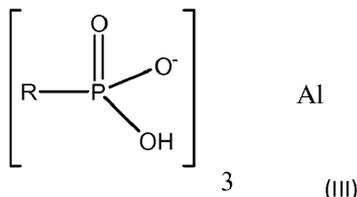
Las sales de ácido fosfónico de fórmula (I) son conocidas y en la técnica se describen diversos procedimientos para su preparación. Por ejemplo, el documento US 2006/0138391 divulga compuestos de fórmula (I) en la que R es hidrógeno, alquilo C₁₋₁₈, cicloalquilo C₅₋₆, alquenilo C₂₋₆, arilo C₆₋₁₀ o aralquilo C₇₋₁₁, pudiendo estar el alquilo, el alquenilo, el arilo o el aralquilo no sustituidos o sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C₁₋₄, dialquilamino C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, carboxi o alcocarbonilo C₂₋₅; y M puede seleccionarse a partir de, por ejemplo, el grupo IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IVA, VA o VII de la tabla periódica, por ejemplo, Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Ge, B, Al, Cu, Fe, Sn o Sb, etc. Debe indicarse que en el documento US 2006/0138391 ninguno de los compuestos correspondientes a la fórmula (I) anterior se calentó a más de 200 °C o se incorporó en una resina polimérica a temperatura elevada para producir un material compuesto. La única sal realmente ejemplificada en el documento US 2006/0138391 era la sal de aluminio del ácido metilmetilfosfónico, es decir, la sal de un compuesto de fórmula (Ia) anterior en la que R y R 'son metilo, es decir:



- 5 El material de partida para el agente ignífugo, es decir, un compuesto de fórmula (I), puede seleccionarse convenientemente de entre las sales divulgadas en el documento US 2006/0138391 y en otros sitios en la técnica. Los compuestos de fórmula (I) útiles en la invención también pueden comprender otros grupos R que no se encuentran en el documento US 2006/0138391, y es posible que los compuestos de fórmula (I) que comprenden cationes metálicos no mencionados específicamente en el mismo puedan ser útiles como materiales de partida.
- 10 En algunas formas de realización de la invención, las sales de fórmula (I) comprenden compuestos en los que R es un grupo alquilo C₁₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, alquilarilo C₇₋₁₈ o arilalquilo C₇₋₁₈, estando dichos grupos adicionalmente sustituidos tal como se describe en las reivindicaciones 1 o 15, pero a menudo R es alquilo C₁₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, alquilarilo C₇₋₁₈ o arilalquilo C₇₋₁₈ no sustituidos. Por ejemplo, R es alquilo C₁₋₆, arilo C₆, alquilarilo C₇₋₁₀ o arilalquilo C₇₋₁₂ sustituidos o no sustituidos, normalmente no sustituidos, por ejemplo, alquilo C₁₋₄, arilo C₆, alquilarilo C₇₋₉ o arilalquilo C₇₋₁₀.
- 15 Aunque en las formas de realización más generales de la invención M⁽⁺⁾y puede ser casi cualquier catión metálico, M generalmente se selecciona de entre Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ge, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Sn o Sb, por ejemplo, por ejemplo Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Sn o Sb, en muchas formas de realización M es Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Sn o Sb, y en determinadas formas de realización M es Al, Zn o Ca. Por ejemplo, se obtienen excelentes resultados cuando M es Al o Ca.
- 20 R como alquilo C₁₋₁₂ es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene el número especificado de carbonos e incluye, por ejemplo, alquilo no ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y alquilo no ramificado tal como isopropilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, etilhexilo, t-octilo y similares. Por ejemplo, R como alquilo puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, t-butilo, siendo R a menudo metilo, etilo, propilo o isopropilo, por ejemplo metilo.
- 25 Normalmente cuando R es arilo C₆₋₁₀, es fenilo o naftilo, por ejemplo, fenilo. Los ejemplos de R como alquilarilo C₇₋₁₈ incluyen fenilo sustituido con uno o más grupos alquilo, por ejemplo, grupos seleccionados de entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, t-butilo y similares. Los ejemplos de R como arilalquilo C₇₋₁₈ incluyen, por ejemplo, bencilo, fenetilo, estirilo, cumilo, fenpropilo y similares.
- 30 En una forma de realización, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, fenilo o bencilo, por ejemplo, metilo o fenilo.
- 35 En determinadas formas de realización, por ejemplo, el material de partida es un compuesto de fórmula (I) en el que R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo o fenilo, M es Al, Zn o Ca, y p es 2 o 3. En una forma de realización particular R es metilo, etilo, propilo, isopropilo o fenilo, p = 3 y M es Al; en otra forma de realización particular, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo o fenilo, p = 2 y M es Zn o Ca, por ejemplo, Ca.
- 40 La cantidad de tiempo necesaria para convertir las sales de ácido fosfónico de fórmula (I) en el agente ignífugo variará en función de una diversidad de factores, que incluyen, por ejemplo, la estructura química de la sal de ácido fosfónico de partida, la temperatura de la reacción, otras condiciones de reacción, etc. Por ejemplo, temperaturas más altas pueden conducir a tiempos de reacción más rápidos. Se cree que se produce agua durante la reacción y la presencia de un absorbente de agua o de vacío también puede reducir los tiempos de reacción. El diseño del
- 45 recipiente de reacción, la presencia de otros materiales durante el calentamiento, etc., también pueden afectar al tiempo de reacción.
- 50 Frecuentemente se obtiene una buena conversión calentando una sal de ácido fosfónico de fórmula (I) a temperaturas de al menos 200 °C, por ejemplo de 220 °C, 250 °C o superiores, durante un periodo de tiempo de 20 horas o inferior, generalmente inferior a 12 horas. En determinadas circunstancias, el periodo de tiempo puede ser extremadamente corto, por ejemplo, el uso de temperaturas más altas, por ejemplo de 250 °C a 400 °C o temperaturas superiores a 400 °C, en un recipiente de reacción o un entorno que haga que la transferencia de calor al material de partida sea altamente eficaz, puede reducir en gran medida los tiempos de reacción a, por ejemplo, menos de 0,2 horas, 0,1 horas o 0,01 horas o menos, y son posibles tiempos de reacción completa medidos en
- 55 segundos o menos.
- 60 En general, la conversión total en agente ignífugo se obtiene calentando la sal de ácido fosfónico de partida de fórmula (I) a temperaturas de 200 °C a 400 °C durante 0,01 o 0,2 a 20 horas, de 0,1 o 0,2 a 12 horas, o de 1 a 8 horas, aunque tal como se ha indicado anteriormente, la cantidad de tiempo para la conversión completa dependerá de la temperatura. Por ejemplo, el calentamiento de la sal de ácido fosfónico de fórmula (I) de 250 °C a 400 °C requerirá menos de 12 horas de calentamiento, por ejemplo, de 1 a 8. Se han obtenido excelentes resultados

cuando la sal de ácido fosfónico de partida se calienta de 260 °C a 340 °C durante 1 a 6 horas, por ejemplo, de 2 a 6 horas.

5 Por ejemplo, la sal de aluminio de tris[ácido metilfosfónico], es decir, un compuesto sólido hidrosoluble de fórmula (III) en el que R es metilo, se calienta a una temperatura de 250 a 320 °C durante 2 a 6 horas para formar un material sólido que, a diferencia del material de partida, no es hidrosoluble y es estable a temperaturas superiores a 400 °C. Sin embargo, como se puede observar en los ejemplos, se pueden utilizar temperaturas de reacción más altas; el calentamiento a 280 °C durante 4 horas produce excelentes resultados.



15 Asimismo, el calentamiento de la sal de aluminio de tris[ácido etilfosfónico], es decir, el compuesto de fórmula (III) en la que R es etilo, o la sal de aluminio de tris[ácido fenilfosfónico], es decir, el compuesto de fórmula (III) en la que R es fenilo, en condiciones similares conduce a un material ignífugo análogo que contiene etilo y fenilo.

20 En general, la sal metálica del ácido fosfónico seleccionada o la mezcla de sales utilizadas como material de partida se calienta por sí sola, es decir, en ausencia de otros materiales. Sin embargo, se podrían calentar estas sales en presencia de, por ejemplo, un polímero que sirve como soporte inerte u otro agente ignífugo. Por ejemplo, los materiales de partida podrían mezclarse con otros materiales ignífugos antes de calentar a más de 200 °C. La transformación térmica de las sales también podría tener lugar en presencia de una pequeña cantidad de polímero que sirve como soporte inerte; sin embargo, se debe tener cuidado para evitar una situación en la que la conversión de la sal de partida se vea impedida por la presencia de otros materiales. Por ejemplo, un polímero u otro material puede fundirse a las temperaturas de reacción y recubrir la sal, o incluso reaccionar con la sal, produciendo consecuencias no deseadas.

25 En muchas formas de realización, un compuesto de fórmula (I) se somete a un tratamiento térmico en ausencia de otros componentes. Si un polímero u otro soporte inerte está presente durante la reacción, está presente en una cantidad que es inferior al 5%, por ejemplo del 0 al 2%, en peso. Dado que se cree que la sal de fórmula (I) libera agua en la reacción, es aconsejable evitar el calentamiento de la sal por encima de 200 °C en presencia de un material que es inestable en presencia de agua a alta temperatura, incluidos polímeros capaces de sufrir hidrólisis.

30 Según la presente invención, la sal metálica de ácido fosfónico de fórmula (I) se transforma térmicamente en un material ignífugo diferente, más estable térmicamente, antes de incorporarlo a la masa del polímero que se debe proteger. A diferencia de las sales de fórmula (I), que también son conocidas como agentes ignífugos, los agentes ignífugos formados durante este tratamiento térmico son estables a temperaturas de procesamiento superiores a 200 °C y no experimentan ninguna reacción que pueda tener un efecto negativo sobre, por ejemplo, polímeros tales como poliésteres y poliamidas que contienen enlaces susceptibles de reacción y escisión.

35 Por ejemplo, los ftalatos de polialquileno, las poliamidas y muchos otros polímeros de condensación se procesan a altas temperaturas. A altas temperaturas, las sales de fórmula (I) experimentan reacciones que aparentemente liberan agua, lo que podría conducir a la hidrólisis en los enlaces éster o amida, causando la escisión de la cadena y la pérdida de peso molecular y las propiedades físicas deseadas. En el ejemplo comparativo 1, se realizaron intentos para introducir una sal de fórmula (I) en una poliamida cargada con vidrio a temperatura elevada para producir un material compuesto que dieron como resultado la degradación del polímero. Aunque no se sabe si la eliminación del agua durante el tratamiento térmico de las sales de fórmula (I) era responsable de la degradación observada, los agentes ignífugos de los ejemplos 1, 2 y 3 se incorporaron con éxito en la misma poliamida cargada con vidrio sin una degradación notable.

40 El agente ignífugo formado mediante el tratamiento térmico de los compuestos de fórmula (I) se puede utilizar con una diversidad de otros agentes ignífugos, sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos tal como se sabe en la técnica. Por ejemplo, el agente ignífugo obtenido mediante tratamiento térmico de los compuestos de fórmula (I) puede formularse con uno o más materiales seleccionados de entre: negro de carbono, grafito, nanotubos de carbono, siliconas; polifeniléneter (PPE), óxidos de fosfina y óxidos de polifosfina, por ejemplo, óxidos de fosfina bencílicos, óxidos de fosfina polibencílicos y similares; melamina, derivados y productos de condensación de melamina, sales de melamina tales como, pero sin limitación, cianurato de melamina, borato de melamina, fosfatos de melamina, fosfatos metálicos de melamina y similares; compuestos inorgánicos que incluyen arcillas, sales metálicas tales como hidróxidos, óxidos, hidratos de óxido, boratos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, fosfitos, hipofosfitos, silicatos, sales metálicas mixtas, etc., por ejemplo, talco y otros silicatos de magnesio, silicatos de calcio, aluminosilicatos. aluminosilicato en forma de tubos huecos (DRAGONITE), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, sulfato de calcio, HALOYSITE o fosfato de boro, molibdato de calcio, vermiculita

exfoliada, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, sulfuro de zinc y borato de zinc, molibdato de zinc (KEMGARD 911/EP), fosfato de zinc (KEMGARD 981), óxido o hidróxido de magnesio, óxido de aluminio, hidróxido de óxido de aluminio (Boehmite), trihidrato de aluminio, sílice, óxido de estaño, óxido e hidrato de óxido de antimonio (III y V), óxido de titanio y óxido e hidrato de óxido de zinc, óxido de circonio y/o hidróxido de circonio y similares.

A menos que se especifique lo contrario, en el contexto de la presente solicitud, el término "fosfato" cuando se utiliza como un componente en una "sal de fosfato", tal como en fosfato metálico, fosfato de melamina, fosfato de metal de melamina, etc., se refiere a un fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, pirofosfato, polifosfato o un anión o polianión de productos de condensación de ácido fosfórico.

Asimismo, a menos que se especifique lo contrario, en el contexto de la presente solicitud, el término "fosfito", cuando se utiliza como un componente en una "sal de fosfito", tal como en fosfito metálico, etc., se refiere a un fosfito o hidrogenofosfito.

El agente ignífugo preparado a partir de compuestos de fórmula (I) también se puede formular con otros agentes ignífugos tales como agentes ignífugos halogenados, agentes ignífugos de alquil- o aril-fosfina, agentes ignífugos de fosfato de alquilo o arilo, fosfonatos de alquilo o arilo, fosfinatos de alquilo o arilo, y sales de ácido alquil- o aril-fosfínico. Una forma de realización particular proporciona una mezcla sinérgica del agente ignífugo preparado a partir de compuestos de fórmula (I) y una sal fosfínica de fórmula (II), por ejemplo, un tris(dialquilfosfinato) de aluminio.

Por lo tanto, en muchas formas de realización, la composición polimérica ignífuga según la invención comprende el polímero (a), el agente ignífugo (b), y además comprende (c) uno o más agentes ignífugos adicionales, y/o uno o más sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos.

Por ejemplo, en algunas formas de realización, la composición polimérica ignífuga comprende uno o más agentes ignífugos adicionales, por ejemplo, agentes ignífugos halogenados, agentes ignífugos de óxido de fosfina, fosfonatos de alquilo o arilo, o sales de fosfinatos de alquilo o arilo, por ejemplo, un tris(dialquilfosfinato) de aluminio tal como tris(dietilfosfinato) de aluminio.

En algunas formas de realización, la composición polimérica ignífuga comprende uno o más sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos, por ejemplo, melamina, derivados y productos de condensación de melamina, sales de melamina, óxidos de fosfina y poli(óxidos de fosfina), sales metálicas tales como hidróxidos, óxidos, hidratos de óxido, boratos, fosfatos, fosfitos, silicatos y similares, por ejemplo hidrogenofosfito de aluminio, melem o un fosfato metálico de melamina, por ejemplo, un fosfato metálico de melamina en el que el metal comprende aluminio, magnesio o zinc. En formas de realización particulares, los, uno o más, agentes ignífugos adicionales, sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos comprenden un tris(dialquilfosfinato) de aluminio, hidrogenofosfito de aluminio, poliariéter sustituido con óxido de metileno-difenilfosfina, xilenilbis(óxido de difenilfosfina), 4,4'-bis(difenilfosfinilmetil)-1,1'-bifenilo, 1,2-bis-(10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno)etano, melem o pirofosfato de dimelamina-zinc.

Una forma de realización particular es una composición polimérica que comprende una mezcla sinérgica que comprende el agente ignífugo (b) y tris(dietilfosfinato) de aluminio.

Por ejemplo, el agente ignífugo (b) se puede combinar con un agente ignífugo adicional, un sinergista o un adyuvante en un intervalo de 100:1 a 1:100 en peso del agente ignífugo de la invención con respecto al peso total de agente ignífugo adicional, sinergista y adyuvante. En función del agente ignífugo adicional, el sinergista o el adyuvante, se pueden obtener excelentes resultados utilizando un intervalo de 10:1 a 1:10 en peso de agente ignífugo con respecto a agente ignífugo adicional, sinergista y/o adyuvante, por ejemplo se utilizan relaciones en peso que varían de 7:1 a 1:7, 6:1 a 1:6, 4:1 a 1:4, 3:1 a 1:3 y 2:1 a 1:2 para obtener un buen beneficio. El agente ignífugo obtenido por tratamiento térmico de los compuestos de fórmula (I) es normalmente el componente mayoritario en dicha combinación, encontrándose, por ejemplo, en una relación de 10:1 a 1,2:1 o una relación de 7:1 a 2:1 en peso del material ignífugo obtenido mediante el tratamiento térmico de los compuestos de fórmula (I) con respecto al agente ignífugo adicional, sinergista y/o adyuvante, pero el material ignífugo obtenido mediante el tratamiento térmico de los compuestos de fórmula (I) también puede ser el componente secundario de la mezcla, encontrándose, por ejemplo, en una relación de 1:10 a 1:1.2 o una relación de 1:7 a 1:2 de agente ignífugo obtenido mediante tratamiento térmico de los compuestos de fórmula (I) con respecto al agente ignífugo adicional, sinergista y/o sinergista adyuvante.

La composición polimérica ignífuga de la invención también contendrá normalmente uno o más de los estabilizantes comunes u otros aditivos que se encuentran frecuentemente en la técnica tales como antioxidantes fenólicos, estabilizantes frente a la luz de amina impedida (HALS), los absorbentes de luz ultravioleta, fosfitos, fosfonitos, sales de metales alcalinos de ácidos grasos, hidrotalcitas, óxidos metálicos, boratos, aceites de soja epoxidados, las hidroxilaminas, los óxidos de aminas terciarias, lactonas, productos de reacción térmica de óxidos de ácidos de aminas terciarias, tiosinergistas, coestabilizantes básicos, por ejemplo, melamina, melem, etc. , polivinilpirrolidona, dicianodiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos,

hidrotalcitas, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de Ca, estearoil-lactato de calcio, lactato de calcio, lactato de Zn, estearato de Zn, octoato de Zn, estearato de Mg, ricinoleato de Na y palmirato de K, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc, agentes de nucleación, agentes clarificadores, etc.

5 También pueden estar presentes otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, tintes, abrillantadores ópticos, otros agentes ignífugos, agentes antiestáticos, agentes expansores, agentes antigoteo, por ejemplo, PTFE, y similares.

10 Opcionalmente, el polímero puede incluir materiales de carga y agentes de refuerzo, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbono y grafito. Dichos materiales de carga y agentes de refuerzo pueden estar presentes a menudo en concentraciones relativamente altas, incluidas formulaciones en las que el material de carga o de refuerzo están presentes en concentraciones de más del 50% en peso, en función del peso de la composición final. De forma más típica, los
15 materiales de carga y los agentes de refuerzo están presentes del 5 al 50% en peso, por ejemplo, del 10 al 40% en peso o del 15 al 30% en peso, con respecto al peso de la composición polimérica total.

Ejemplos

20 Ejemplo comparativo 1

A una solución de 96,0 g de ácido metilfosfónico (1,00 mol) en 210 ml de agua desionizada se añaden lentamente 54,1 g de etóxido de aluminio (0,334 mol) en atmósfera de nitrógeno. Después, la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 h. La solución, subsiguientemente, se concentra y se seca a 100 °C al vacío para
25 proporcionar un sólido transparente incoloro. El análisis térmico, tal como se muestra en la figura 1, indicó la pérdida de un mol de agua a partir de aproximadamente 250 °C. Análisis elemental: 29,8% de P, 9,0% de Al; calculado: 29,8% de P, 8,7% de Al.

30 Se introdujeron 20 partes de la sal y 30 partes de vidrio en 50 partes de poliamida 66 para producir un material compuesto utilizando un aparato Haake Rheocord 90 equipado con un cabezal de medición Brabender de tres piezas. Se observó una disminución en el par de torsión durante la formación del material compuesto, lo que podría significar una degradación del polímero, dando como resultado un material que se parece a un periódico húmedo que era friable al enfriarse y polvoriento después del molido. El análisis del material compuesto, que no se pudo moldear, mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) y calorimetría de barrido diferencial (DSC)
35 proporcionó evidencia adicional de degradación.

Ejemplo 1 – Agente ignífugo de sal de aluminio del ácido metilfosfónico, FR-INV1

40 A una solución enfriada de 48,0 g de ácido metilfosfónico (500 mmol) en 210 ml de agua desionizada se añaden lentamente 27,0 g de etóxido de aluminio (167 mmol) en atmósfera de nitrógeno. Después, la reacción se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante 16 h. La solución, subsiguientemente, se concentra y se seca a 100 °C al vacío para proporcionar un sólido transparente incoloro. El análisis térmico indicó la pérdida de un mol de agua a partir de 250 °C. El sólido incoloro se calentó durante 4 horas a 280 °C dando como resultado un sólido blanquecino que es estable a > 400 °C, tal como se muestra en la figura 2. Análisis elemental: 31,5% de P, 9,0% de
45 Al.

Ejemplo comparativo 2

50 A una solución agitada de 37,9 g de ácido etilfosfónico (344 mmol) en 150 ml de agua desionizada se añade una solución de 27,7 g de cloruro de aluminio hexahidratado (115 mmol) en 150 ml de agua desionizada. Después, la solución se concentra al vacío para eliminar el agua y HCl. El secado a 130 °C en un horno de vacío proporciona un polvo blanco. El análisis térmico indicó la pérdida de un mol de agua a partir de aproximadamente 200 °C. Análisis elemental: 25,0% de P, 6,9% de Al.

55 Se introdujeron 20 partes de la sal y 30 partes de vidrio en 50 partes de poliamida 66 para producir un material compuesto utilizando un aparato Haake Rheocord 90. Se observó un par de torsión reducido a lo largo de la formación del material compuesto, lo que podría significar una degradación del polímero, hinchándose la formulación fuera del recipiente hacia el final del proceso dando como resultado un material que se espumó debido a los gases de escape y que era friable al enfriarse y polvoriento después del molido. El análisis del material compuesto, que no
60 pudo moldearse, por GPC y DSC proporcionó evidencias adicionales de degradación.

Ejemplo 2 – Agente ignífugo de sal de aluminio del ácido etilfosfónico FR-INV2:

65 A una solución agitada de 149,5 g de ácido etilfosfónico (1,36 mol) en 500 ml de agua desionizada se añade una solución de 109,3 g de cloruro de aluminio hexahidratado (0,453 mol) en 250 ml de agua desionizada. Después, la solución se concentra y se seca a 130 °C al vacío para eliminar el agua y HCl. El análisis térmico indicó la pérdida

de un mol de agua a partir de 180 °C. El calentamiento de la sal seca durante 3 horas a 225 °C produce un polvo blanco que es estable a aproximadamente 400 °C. Análisis elemental: 27,3% de P, 7,6% de Al.

Ejemplo 3 – Agente ignífugo de sal de calcio del ácido etilfosfónico, FR-INV3:

A una solución agitada de 52,1 g de ácido etilfosfónico (473 mmol) en 250 ml de agua desionizada se añaden lentamente 17,5 g de hidróxido de calcio (236 mmol). La solución se concentra y se seca a 100 °C al vacío. El análisis térmico indicó la pérdida de un mol de agua a partir de 220 °C. El calentamiento de la sal seca durante 3 horas a 290 °C produce un polvo blanco que es estable > 400 °C. Análisis elemental: 25,3% de P, 16,3% de Ca.

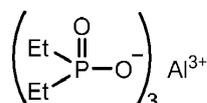
Las formulaciones que comprenden agentes ignífugos de los ejemplos 1, 2 y 3 y varios sinergistas se incorporaron en poliamida 66 con vidrio para producir un material compuesto utilizando un aparato Haake Rheocord 90 y se moldearon con una minimoldeadora BabyPlast dando barras de 1/16" que se sometieron al ensayo de combustión vertical de la norma UL 94. Las formulaciones y los resultados se enumeran en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1 - Datos de agentes ignífugos (Al)

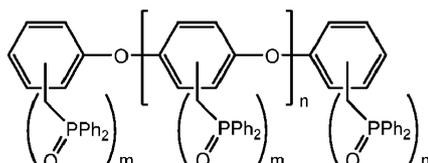
Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nailon 66	56,3	45	53,8	57,5	50,7	53	50,3	51,7	46,3	53,8	54,4	45
Vidrio	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
AI-INV1	13,7	25	13,7	10	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7		
AI-INV2											15,6	
AI-INV3												15
SIN1			2,5	2,5								
SIN2					5,6							
SIN3						3,3						
SIN4							6					
SIN5								4,6				
SIN6									10			
SIN7										2,5		
SIN8												10
UL 94	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0

Sinergistas utilizados en las formulaciones de agentes ignífugos:

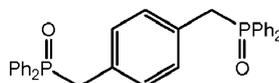
SIN1: tris(dietilfosfinato) de aluminio, Exolit® OP 1230



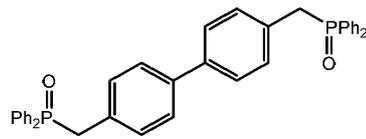
SIN2: Poliariléter sustituido con óxido de metileno-difenilfosfina



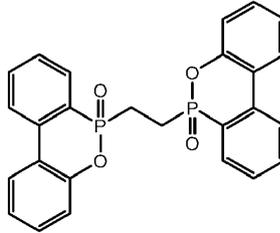
SIN3: p-xilenobis(óxido de difenilfosfina)



SIN4: 4,4'-bis(difenilfosfinilmetil)-1,1'-bifenilo

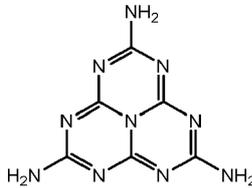


SIN5: 1,2-bis-(10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno)etano



5

SIN6: Melem, Delacal® NFR HP



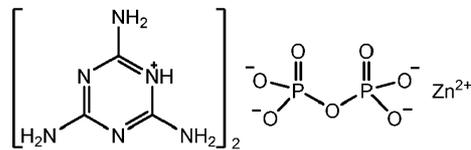
10

SIN7: Hidrogenofosfito de aluminio



15

SIN8: Pirofosfato de dimelamina-zinc, Satire® 400



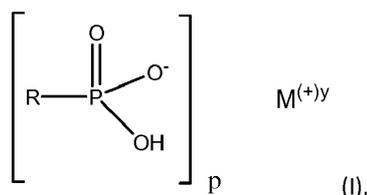
REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica ignífuga que comprende:

5 a) un polímero termoestable o termoplástico,

b) del 1% al 50%, en peso con respecto al peso total de la composición polimérica ignífuga, de un material ignífugo obtenido mediante un proceso que comprende calentar a temperaturas de 200 °C o superiores de 0,01 horas a 20 horas uno o más de un compuesto de fórmula (I)

10



en la que

15 R es alquilo C₁₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, alquilarilo C₇₋₁₈ o arilalquilo C₇₋₁₈, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo no están sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C₁₋₄, dialquilamino C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, carboxi o alcocarbonilo C₂₋₅;

M es un metal,

20 y es un número de 1 a 4 de forma que M^(+y) sea un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y p es un número de 1 a 4; y

25 en el que el uno o más compuestos de fórmula (I) se calientan en ausencia de otros materiales, en presencia de otro agente ignífugo, o en presencia de menos del 5% de un polímero que sirve como soporte inerte, con respecto al peso de la combinación de sal metálica de ácido fosfónico y polímero.

2. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 1, en la que en la fórmula (I) M es Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Sn o Sb.

30 3. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 1, en la que en la fórmula (I) M es Al o Ca.

4. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 1, en la que en la fórmula (I) R es alquilo C₁₋₆, arilo C₆, alquilarilo C₇₋₁₀ o arilalquilo C₇₋₁₂ no sustituidos, preferentemente en la que R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo o fenilo.

35 5. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 4, en la que R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo o fenilo y M en la fórmula (I) es Al o Ca.

40 6. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende uno o más de un homopolímero poliolefínico, copolímero poliolefínico, caucho, resina epoxi, poliéster, poliuretano, polisulfona, poliimida, polifeniléneter, polímero estirénico, copolímero estirénico, policarbonato, polímero acrílico, poliamida, poliactal, resina epoxi, polímero biodegradable o una mezcla de los mismos.

45 7. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 1, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende uno o más de una mezcla de polifeniléneter/resina estirénica, ABS, mezcla de poli(cloruro de vinilo)/ABS, ABS que contiene metacrilonitrilo, ABS que contiene α-metilestireno, poliéster/ABS, policarbonato/ABS, poliéster modificado al impacto o poliestireno modificado al impacto.

50 8. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 6, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende uno o más de un polímero estirénico, poliolefina, poliéster, resina epoxi, policarbonato, poliamida o poliuretano.

55 9. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 6, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende además un agente de refuerzo.

60 10. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 8, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende un poli(tereftalato de alquilenos), HIPS, resina epoxi o poliamida, en la que dicho polímero termoestable o termoplástico comprende además opcionalmente un agente de refuerzo; preferentemente en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de

butileno) cargado con vidrio, poli(tereftalato de etileno) cargado con vidrio, una resina epoxi reforzada con vidrio, una poliamida termoplástica o una poliamida termoplástica cargada con vidrio; de forma más preferida en la que la poliamida termoplástica o la poliamida termoplástica cargada con vidrio comprende nailon 46, nailon 4T, copolímero nailon 6T/66 o nailon 9T.

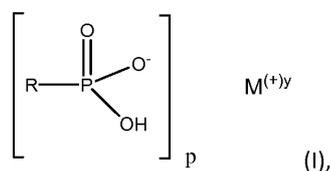
5 11. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 1, que además comprende (c) uno o más agentes ignífugos adicionales, y/o uno o más sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos.

10 12. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 11, que comprende uno o más agentes ignífugos adicionales, en la que los, uno o más, agentes ignífugos adicionales comprenden agentes ignífugos halogenados, agentes ignífugos de óxido de alquil- o aril-fosfina, agentes ignífugos de fosfato de alquilo o arilo, fosfonatos de alquilo o arilo, alquilfosfinatos de alquilo o arilo, o sales de ácido alquil- o aril-fosfínico, preferentemente un tris(dialquilfosfinato de aluminio).

15 13. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 11, que comprende uno o más sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos, en la que los, uno o más, sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos comprenden melamina, derivados de melamina, productos de condensación de melamina, sales de melamina, óxidos de fosfina, poli(óxidos de fosfina) o hidróxidos, óxidos, hidratos de óxido, boratos, fosfatos, fosfitos o silicatos metálicos, preferentemente hidrogenofosfito de aluminio, óxidos de fosfina bencílicos, óxidos de fosfina polibencílicos, melem o fosfato metálico de melamina, comprendiendo el metal aluminio, zinc o magnesio.

20 14. La composición polimérica ignífuga según la reivindicación 11, que comprende (c) uno o más agentes ignífugos adicionales, sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos, en la que los, uno o más, agentes ignífugos adicionales, sinergistas o adyuvantes de agentes ignífugos comprenden un tris(dialquilfosfinato de aluminio), hidrogenofosfito de aluminio, poliariléter sustituido con óxido de metileno-difenilfosfina, xilenilbis(óxido de difenilfosfina), 1,2-bis-(10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantreno)etano, un 4,4'-bis(difenilfosfinilmetil)-1,1'-bifenilo, melem o pirofosfato de dimelamina-zinc.

25 15. Un proceso para aumentar el carácter ignífugo de un polímero que comprende calentar a temperaturas de 200 °C o superiores uno o más de un compuesto de fórmula (I)



35 en la que

R es alquilo C₁₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, alquilarilo C₇₋₁₈ o arilalquilo C₇₋₁₈, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo no están sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C₁₋₄, di-alquilamino C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, carboxi o alcocarbonilo C₂₋₅;

40 M es un metal,

y es un número de 1 a 4 de forma que M^(+y) sea un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y

45 p es un número de 1 a 4;

para preparar un material ignífugo seguido de la incorporación del material ignífugo en una resina polimérica, opcionalmente con uno o más adyuvantes de agentes ignífugos, sinergistas o agentes ignífugos adicionales.

Figura 1

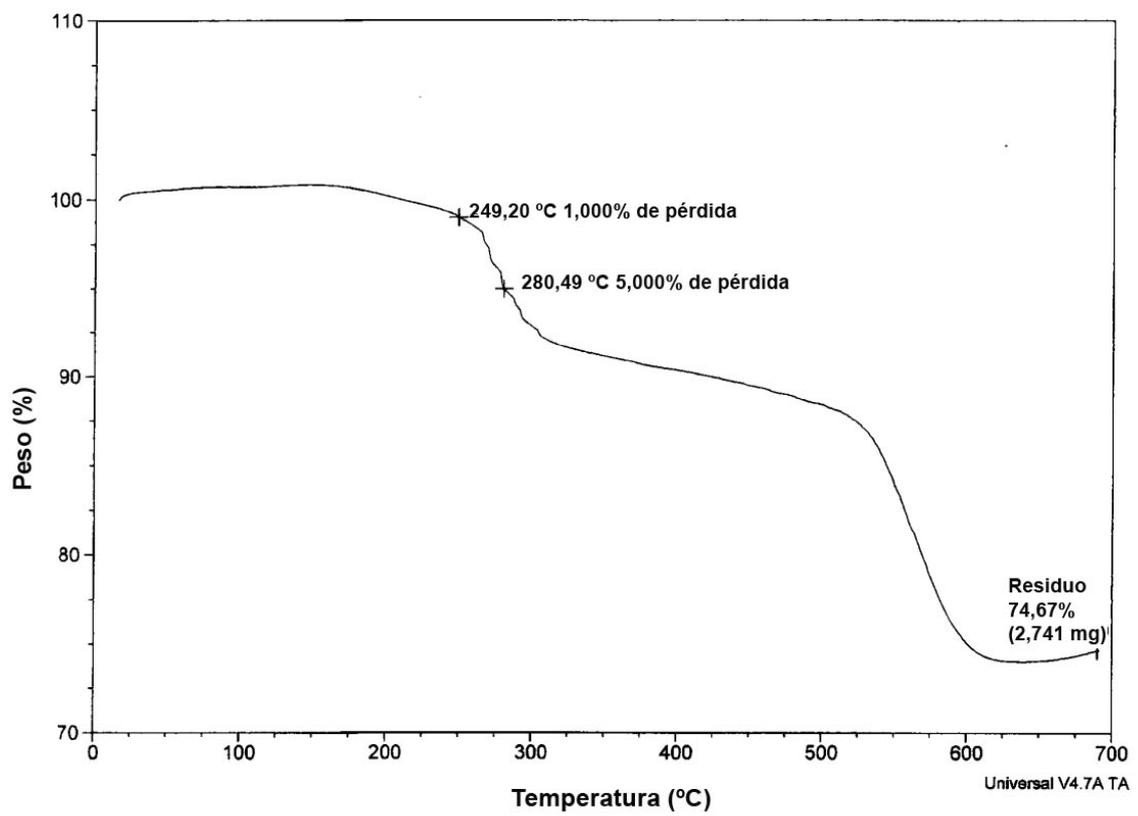


Figura 2

