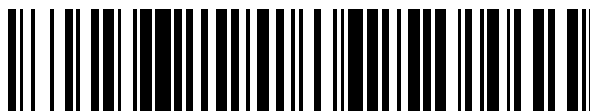


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 384**

51 Int. Cl.:

C08K 5/05 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)
C09K 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15161296 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2927302**

54 Título: **Agente ignífugo a base de compuestos de di-, tri- y tetra-ariletano sustituidos**

30 Prioridad:

03.04.2014 EP 14163357

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

04.11.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**ROTH, MICHAEL;
FUCHS, SABINE;
NESVADBA, PETER y
KEPPELER, UWE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 729 384 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

Agente ignífugo a base de compuestos de di-, tri- y tetra-ariletano sustituidos

La presente invención se refiere al uso de compuestos de di-, tri- y tetra-ariletano sustituidos, como agentes ignífugos, así como masas termoplásticas para moldeo que contienen como agentes ignífugos compuestos de di-, tri- y tetra-ariletano sustituidos.

Las partículas de espuma expandida de poliolefina son el material de partida para una multiplicidad de productos en los ámbitos de los automotores, empaques, partes técnicas, deporte y tiempo libre, etc. En particular para el uso en la construcción y transporte, las espumas de poliolefina tienen que exhibir propiedades claramente inhibitorias de la llama. Para dotar con inhibición de la llama a las partículas de espuma de poliolefina, se usan aquí entre otros agentes ignífugos halogenados, frecuentemente en combinación con trióxido de antimonio como sinergista (por ejemplo: JP-A-7-309967 o JP-A-10-147661).

Los documentos US 5,393,812 y EP 1 239 005 A1 (DE 602 00 414 T2) describen composiciones de poliolefina, que contienen un fosfato bromado, por ejemplo tris(tribromoneopentil)fosfato o ésteres de fosfonato como agente ignífugo y una amina con impedimento estérico como estabilizante contra la luz.

Por las cantidades de uso necesarias frecuentemente elevadas y en parte por las fuertes propiedades plastificantes de los agentes ignífugos halogenados, las espumas resultantes son frecuentemente perjudicadas fuertemente en sus propiedades mecánicas y de procesamiento.

Como iniciadores para reacciones de polimerización por radicales, son conocidos 1,2-diarilglicoles o los correspondientes alquileteres (EP 0 002 764 A2), derivados de 1,2-difeniletano libres de grupos peróxido (DE 26 50 173 A1) y monosililéteres con estructura de triaril-1,2-glicol (DE 26 15 039 A1).

Se conoce el uso de triazinas o aminas con impedimento estérico para la estabilización térmica en composiciones de poliolefina (EP 0 889 085 A2), para la disminución de las fluctuaciones del diámetro de celda (EP 1 441 002 A1) o componentes de agentes ignífugos (EP1 452 559 y EP 1 454 947), en espumas de poliolefina.

El uso de elevadas cantidades de aminas con impedimento estérico puede conducir en el caso de incendio, a un goteo que quema de producto fundido de polímero, lo cual tiene como consecuencia que no pasen importantes pruebas de fuego (por ejemplo B2 de acuerdo con DIN 4102, UL94 HF-1).

En el documento EP 2 420 533 A1 se describe el uso de aminaéteres con impedimento estérico, solos y en combinación con ésteres de ácido fosfórico orgánicos condensados, para el uso como sistema ignífugo en partículas de poliolefina preexpandidas y espumas de poliolefina. Las elevadas cantidades de aminaéteres con impedimento estérico usadas en los ejemplos conducen por regla general a deterioro en las propiedades de producto o de procesamiento.

El documento WO 2010/026230 A1 describe mezclas sinérgicas de agente ignífugo, de dos o más compuestos de fosfonato o derivados de ácido fosfónico y aminas con impedimento estérico para polímeros, en particular láminas de polietileno, para impedir el goteo en caso de incendio.

Para la preparación de compuestos de 1,2-diariletano se conocen los siguientes procedimientos:

A) reacción de una halo-difenilacetofenona con alcohol (Stevens, Calvin L.; DeYoung, Jacob J., Journal of the American Chemical Society (1954), 76 718-20). El uso de otros alcoholes y diferentes acetofenonas sustituidas permite la preparación de los correspondientes derivados modificados (Karavan, V. S.; Temnikova, T. I., Zhurnal Organicheskoi Khimii (1966), 2(8), 1417-21).

B) Fotorreacción de un bencilidenacetal con una cetona (a) Suzuki, Morio; Inai, Toshimi; Matsushima, Ryoka, Bulletin of the Chemical Society of Japan (1976), 49(6), 1585-9; b) Mosca, Raffaella; Fagnoni, Maurizio; Mella, Mariella; Albin, Angelo, Tetrahedron (2001), 57(52), 10319-10328). El uso de otros acetatos o diferentes cetonas sustituidas permite la preparación de los correspondientes derivados modificados.

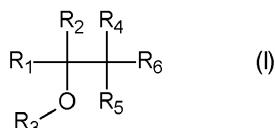
C) Reacción de Grignard de un bencil-cetal (a) Wolfers, Heinrich; Rudolph, Hans; Rosenkranz, Hans Juergen. (Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.), DE 2615039 A1 19771020; b) Klos, R.; Gruber, H.; Greber, G., Journal of Macromolecular Science, Chemistry (1991), A28(9), 925-47). Emparentada de manera mecánica es la acumulación inducida por KOtBu de carbaniones sobre bencil-cetales (Shimizu, Sumio; Ogata, Masaru, Synthetic Communications (1989), 19(11-12), 2219-27)

D) Electrooxidación de enoléteres (Cariou, Michel; Simonet, Jacques; Toupet, Loic, Tetrahedron Letters (1987), 28(12), 1275-6)

E) Acoplamiento de hidrocarburos mediado por radicales (G.E. Haertzel, E.S. Huyser, J. Org. Chem. 1964, 29, 3341-44)

5 Fue objetivo de la presente invención preparar un novedoso agente ignífugo libre de halógenos y en particular una composición ignífuga libre de halógenos, para espumas de poliolefina, que en pequeñas cantidades garantiza una suficiente protección contra la llama, en el caso de incendio no muestra goteo que quema y en particular no modifica esencialmente las propiedades mecánicas.

El objetivo fue logrado mediante el uso como agente ignífugo libre de halógenos, de un compuesto de la fórmula (I)



10 en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

R₁: arilo C₆-C₁₄ sustituido (por ejemplo alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₃, CN, alcoxi C₁-C₄, COOH, alquilo C₁-C₄COO, CONH₂, alquilo C₁-C₄CONH, CON(alquilo C₁-C₄)₂, PO(O alquilo C₁-C₄)₂) o no sustituido

15 R₂: arilo C₆-C₁₄ sustituido (por ejemplo alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄), o no sustituido, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, bencilo, CN; alcoxi C₁-C₈ (que en su cadena puede estar interrumpido o terminado por uno o varios átomos de O, S o N), cicloalcoxi C₅-C₈ o benciloxi;

R₃: H, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, bencilo, acilo C₁-C₁₈ o (CH₃)₃Si;

R₄: H, OH, arilo C₆-C₁₄ sustituido (por ejemplo alquilo C₁-C₄-) o no sustituido, alcoxi C₁-C₈ (el cual en su cadena puede estar interrumpido o terminado por uno o varios átomos de O, S o N), cicloalcoxi C₅-C₈ o benciloxi;

20 R₅: Alquilo C₁-C₈, arilo C₆-C₁₄ sustituido (por ejemplo alquilo C₁-C₄) o no sustituido, alcoxi C₁-C₈ (el cual en su cadena puede estar interrumpido o terminado por uno o varios átomos de O, S o N), cicloalcoxi C₅-C₈ o benciloxi;

R₆: arilo C₆-C₁₄ sustituido (por ejemplo alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₃, CN, alcoxi C₁-C₄, COOH, alquilo C₁-C₄COO, CONH₂, alquilo C₁-C₄CONH, CON(alquilo C₁-C₄)₂, PO(O alquilo C₁-C₄)₂) o no sustituido,

o

25 R₁: arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido;

R₂, R₃: forman junto con el átomo de carbono al cual están unidos, un sistema de anillo, preferiblemente un anillo 1,3-dioxolano o 1,3-dioxano de 5 miembros, sustituido o no sustituido;

R₄, R₅: forman junto con el átomo de carbono al cual están unidos, un sistema de anillo, preferiblemente un anillo 1,3-dioxolano o 1,3-dioxano de 5 miembros, sustituido o no sustituido;

30 R₆: arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido.

Los grupos R₂ y R₃, así como R₄ y R₅ pueden formar, preferiblemente junto con el átomo de carbono al cual están unidos, un sistema de anillo forma un grupo alquilenoleno -O-C₂-C₄-O-, que opcionalmente puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄. Preferiblemente, los sustituyentes tienen el siguiente significado:

R₁: Fenilo, opcionalmente sustituido con metilo, o metoxi;

35 R₂: Fenilo, opcionalmente sustituido con metilo, o metoxi, alquilo C₁-C₄ o CN, o alcoxi y C₁-C₄, que en su cadena puede estar interrumpido por un átomo de O;

R₃: H, alquilo C₁-C₄, acilo C₁-C₄- o (CH₃)₃Si;

R₄: Fenilo o alcoxi C₁-C₄, que en su cadena puede estar interrumpido por un átomo de O;

R₅: Alquilo C₁-C₄, fenilo o alcoxi C₁-C₄, que en su cadena puede estar interrumpido por un átomo de O;

40 R₆: Fenilo, opcionalmente sustituido con metilo, o metoxi.

De modo particular preferiblemente los sustituyentes tienen el siguiente significado:

R₁: Fenilo

R₂: Fenilo, alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₄, que en su cadena puede estar interrumpido por un átomo de O;

R₃: H, alquilo C₁-C₂ o acetilo;

5 R₄: Fenilo o alcoxi C₁-C₄, que en su cadena puede estar interrumpido por un átomo de O;

R₅: alquilo C₁-C₂, fenilo o alcoxi C₁-C₄, que en su cadena puede estar interrumpido por un átomo de O;

R₆: Fenilo.

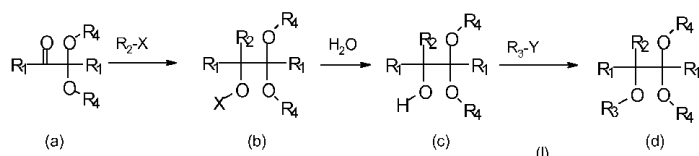
De modo particular muy particular se prefieren los radicales R₄ y R₅ alcoxi C₁-C₄ y R₁ y R₆ fenilo.

10 El compuesto de la fórmula (I) puede ser usado como agente ignífugo sólo o en unión con otros agentes ignífugos y sinergistas protectores contra la llama libres de halógeno. Preferiblemente es usado con los compuestos orgánicos de fósforo libres de halógeno descritos abajo como agentes FR-P ignífugos. La relación en peso de agente FR-A ignífugo (compuesto de la fórmula (I)) a FR-P está para ello preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 10:1.

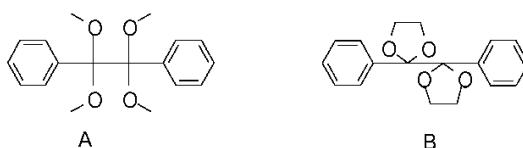
15 En el siguiente esquema se presenta un método preferido de preparación para los compuestos de la fórmula (I). El bencil-cetal dado el caso sustituido ((a), R₁= arilo) reacciona con un R₂-X con C nucleofílico (por ejemplo X = Li, MgCl, MgBr) hasta dar el alcoholato (b). La hidrólisis de (b) suministra el alcohol (c) que a continuación informa éter con un agente R₃-Y de alquilación o qué forma éster con un agente R₃-Y de acilación, de acuerdo con métodos conocidos en general. La formación de éter o de éster puede ser hecha también directamente en el alcoholato (b).

La preparación de bencil-cetales (a) es conocida (por ejemplo Bruenisholz, Jean; Kirchmayr, Rudolf, (Ciba-Geigy A.-G.), Ger. Offen. (1974), DE 2337813 A1).

20 La preparación de bencil-cetales (a) es conocida (por ejemplo Bruenisholz, Jean; Kirchmayr, Rudolf, (Ciba-Geigy A.-G.), Ger. Offen. (1974), DE 2337813 A1).



25 La preparación de compuestos de las fórmulas A y B es conocida a partir de A: Gulilat Gebeyehu y Edward McNelis, J.Org. Chem., Vol. 45, No, 22, 1980, 4281; B: V. Calo, L. Lopez, Synthesis, 1984, 774.



30 El compuesto de la fórmula (I) es usado como agente ignífugo para masas para moldeo termoplásticas, libres de halógeno.

Por ello, es objetivo de la invención también una masa para moldeo, consistente en

a) 70 a 99,95 % en peso de por lo menos un polímero P termoplástico,

b) 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como agente FR-A ignífugo,

35

c) 0 a 10 % en peso de un compuesto orgánico de fósforo, libre de halógenos, como agente FR-P ignífugo,

d) 0 a 10 % en peso de otro aditivo A

en la que la suma de los componentes a) a d) da como resultado 100 % en peso y la masa para moldeo es libre de halógenos.

Se prefiere una masa para moldeo, consistente en

5 a) 75 a 99,8 % en peso de por lo menos un polímero P termoplástico,

b) 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 como agente FR-A ignífugo,

c) 0,1 a 10 % en peso de un compuesto orgánico de fósforo, libre de halógenos, como agente FR-P ignífugo,

d) 0 a 10 % en peso de otro aditivo A

10 en la que la suma de los componentes a) a d) da como resultado 100 % en peso.

De modo particular se prefiere una masa para moldeo, consistente en

a) 80 a 97,9 % en peso de por lo menos un polímero P termoplástico,

b) 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como agente FR-A ignífugo,

c) 1 a 8 % en peso de un compuesto orgánico de fósforo, libre de halógenos, como agente FR-P ignífugo,

15 d) 1 a 10 % en peso de otro aditivo A

en la que la suma de los componentes a) a d) da como resultado 100 % en peso.

La masa para moldeo es libre de halógenos y consiste en los componentes a) a d).

20 Como polímeros P termoplásticos son adecuados homo- y/o copolímeros amorfos o parcialmente cristalinos, o mezclas de ellos. Son polímeros P termoplásticos adecuados los policondensados, como poliamida (PA), poliimida (PI), polieterimida (PEI), poliftalimida (PPA), poliésteres, polietilenterefatato (PET), polibutilentereftalato (PBT), policarbonato (PC), polietercetonas (PEI, PEEK), polisulfona (PSU), polietersulfona (PES), polifeniléneteres (PPE), polifenilensulfuro (PPS), polimerizados y copolimerizados, como polilactida (PLA), polimetilmetacrilato (PMMA), polimetacrilimida (PMMI), polioximetileno (POM), poliestireno (PS), poliestireno resistente al impacto (HIPS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolimerizados de estireno-acrilonitrilo (SAN), acriléster-estireno-acrilonitrilo (ASA), polipropileno (PP), polietileno (PE), copolímeros de cicloolefina (COC), polivinilacetato (PVAC), polímeros naturales, como acetato de celulosa, almidones termoplásticos (TPS), polihidroxialcanoatos (FA), polihidroxibutirato (PHB).

30 Preferiblemente como polímeros P termoplásticos se usan poliolefinas, que como homo- o copolímeros están constituidas por los monómeros etileno, propileno, buteno-1 o isobuteno, así como derivados y copolimerizados de poliolefina. Son poliolefinas adecuadas, homopolimerizados de polipropileno (PP) homopolímeros de polietileno, como PE-LD (baja densidad), PE-LLD (lineal de baja densidad), PE-MD (densidad media), PE-HD (densidad alta), PE-HMW (alto peso molecular), PE-UHMW (ultra alto peso molecular), copolímeros de polietileno, como PE-ULD (polietileno ultraliviano), EVA (copolímeros de etileno vinilacetato), EVAL (copolímeros de etileno/vinilalcohol), copolimerizados de etileno-acrilo o copolimerizados de polipropileno de propileno y los copolímeros etileno, buteno-1 y olefinas superiores. De modo particular se usan preferiblemente copolímeros aleatorios de propileno-etileno.

35 La masa para moldeo contiene como agente FR-A ignífugo un compuesto de la fórmula (I) con los sustituyentes descritos anteriormente. De modo particular se prefieren los sustituyentes R₄ y R₅ alcoxi C₁-C₄ y R₁ y R₆ fenilo.

40 La masa para moldeo puede contener como agente FR-P ignífugo fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, óxidos de fosfina, fosfinas o fosfitos orgánicos libres de halógenos. Son fosfatos adecuados por ejemplo resorcin-bis(difenilfosfato) (FYROLFLEX® RDP), bisfenol-A bis(difenilfosfato) (FYROLFLEX® BDP), FYROLFLEX® Sol-DP, trifenilfosfatos, hidroxialquilésteres a base de ácido fosfórico, polifosfatos de amonio (APP), resorcin bis(difenilfosfato) como oligómero (RDP), compuestos a base de fosfazeno, etilendiamina difosfato (EDAP). Son fosfonatos adecuados por ejemplo alquilésteres de ácido metanofosfónico, sal de aluminio de monometiléster de ácido metanofosfónico, dietil-N,N-bis(2-hidroxietil)-aminometilfosfonato. Son fosfitos adecuados por ejemplo fosfito de aluminio con y sin agua de
45 cristalización, sales metálicas del ácido hipofosforoso, en particular hipofosfito de aluminio, y sales de melamina de ácidos orgánicos a base de fósforo, de diferentes estados de oxidación.

La relación en peso de agente FR-A ignífugo a FR-P está preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 10:1.

Como otros aditivos entran en consideración estabilizantes contra UV y contra el calor, hollín o grafito, agentes auxiliares de procesamiento en cantidades corrientes (por ejemplo: *Plastics Additives Handbook*, ed. por H. Zweifel, 5ª ed., Hanser Publ., Munich 2001, pp. 681-698).

5 Las masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención pueden ser fabricadas de acuerdo con procedimientos conocidos, en los cuales los componentes de partida se mezclan y extruyen en dispositivos de mezcla corrientes como extrusores de caracol, molinos Brabender o molinos Banbury. Después de la extrusión, puede enfriarse y desmenuzarse el producto de extrusión. También pueden mezclarse previamente componentes individuales o añadirse como concentrado a la matriz de polímero y después añadirse individualmente y/o así mismo mezclados, el resto de los materiales de partida. Las temperaturas de mezcla están por regla general entre 10 180 a 320°C. Los extrusores adecuados son descritos por ejemplo en: *Handbuch der Kunststoffextrusion*, Vol. 1 Grundlagen, editores F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

15 La incorporación de los compuestos de la fórmula (I) usados de acuerdo con la invención, en masas termoplásticas para moldeo ocurre preferiblemente mediante adición a un producto fundido de polímero y mezcla en un extrusor. De acuerdo con otra forma de trabajo preferida, los componentes protectores contra la llama pueden ser mezclados con un polímero, confeccionados y granulados. El granulado obtenido puede ser usado a continuación como concentrado (*masterbatch*) que puede ser bien dosificado.

20 La masa para moldeo de acuerdo con la invención se distingue por una buena no inflamabilidad y es adecuada para la fabricación de fibras, partes moldeadas, láminas y espumas.

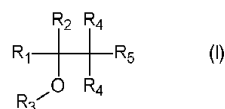
Preferiblemente las láminas de las masas para moldeo de acuerdo con la invención, en particular aquellas que contienen poliolefinas como polímero P, exhiben espesores de capa en el intervalo de 1 a 250 µm, en particular en el intervalo de 50 a 150 µm.

25 Las partículas de espuma expandida pueden ser obtenidas por ejemplo por impregnación de granulados con un agente propelente en suspensión acuosa en un recipiente a presión y subsiguiente reducción de la presión. Preferiblemente, la densidad aparente de partículas expandidas obtenibles de esta forma es de 10 a 300 kg/m³. Las partículas de espuma pueden ser soldadas a continuación en un molde hasta dar partes moldeadas de espuma.

30 El uso de acuerdo con la invención de compuestos de la fórmula (I) como agente ignífugo se distingue por sobresalientes propiedades de inhibición de la llama, ya a bajas cantidades, en particular junto con compuestos orgánicos de fósforo, libres de halógenos. Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados en particular para láminas para moldeo de poliolefina moldeadas por inyección y para láminas delgadas de poliolefina o espumas de poliolefina. Estas encuentran uso como láminas, materiales para empaque, para el aislamiento del calor, para aplicaciones en construcción, como embalaje o carcasas para válvulas e instalaciones en el ámbito del calentamiento, sanitario y ventilación, como partes moldeadas de unión, en la industria de los automóviles, en la 35 construcción de botes y barcos, o en instalaciones de energía eólica.

Ejemplos

Preparación de los compuestos de acuerdo con la fórmula I



40

Ejemplo FR-A2: 2,2-dimetoxi-1,1,2-trifenil-etanol (FR-A2, Tabla 2)

45 A una solución agitada de 25.65 g (0.1 mol) de bencil-dimetilacetil (Irgacure 651) en tetrahidrofurano (THF, 200 ml) se añaden gota a gota bajo argón a temperatura ambiente 90 ml de una solución 1.8 M de cloruro de fenilmagnesio (0.162 mol) en THF. A continuación se agita la mezcla de reacción por 5 horas a 45 °C y entonces 12 horas a temperatura ambiente. Después bajo enfriamiento en el baño de hielo se añaden gota a gota 100 ml de solución acuosa saturada de NH₄Cl y 50 ml de agua y se realiza extracción a la mezcla con diclorometano (200 y 80 ml). Los extractos combinados son lavados con agua (2 x 50 ml), secados sobre MgSO₄ y evaporados. Mediante cristalización del residuo sólido a partir de diclorometano-hexano, se obtienen 23.0g de 2,2-dimetoxi-1,1,2-trifenil-etanol (=FR-A2) como sólido blanco, punto de fusión 137-140 °C.

1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.69-7.66 (m, 4 ArH), 7.28-7.10 (m, 11 ArH), 3.95 (s, OH), 3.30 (s, 2 x OCH₃).

Ejemplo FR-A1: 1,1,2-trimetoxi-1,2,2-trifeniletano (FR-A1, Tabla 2)

5 A una suspensión agitada de 0.48 g (55% en aceite mineral, 0.011 mol) de hidruro de sodio en dimetilformamida (DMF, 20 ml) se añaden dentro de 10 minutos 3.34 g (0.01 mol) de 2,2-dimetoxi-1,1,2-trifenil-etanol sólido (del Ejemplo FR-A2). Se agita la suspensión por 150 minutos a 45 °C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se añaden gota a gota 1.7 g (0.012 mol) de yoduro de metilo, se agita la mezcla por 150 minutos y se coloca entonces en 250 ml de agua helada. Se aplica succión al precipitado formado, se lava con agua y se recristaliza a partir de diclorometano-hexano. Se obtienen 2.74 g del compuesto del título como sólido blanco, punto de fusión 150-152 °C.

10 1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.48-7.46 (m, 4 ArH), 7.28-6.99 (m, 11 ArH), 3.37 (s, 2 x OCH₃), 3.04 (s, OCH₃).

Ejemplo FR-A3: (1,2,2-trimetoxi-1-metil-2-fenil-etil)benceno (FR-A3, Tabla 2)

15 Etapa intermedia 1,1-dimetoxi-1,2-difenil-propan-2-ol: A una solución agitada de 6.45 g (0.025 mol) bencil-dimetilacetil (Irgacure 651) en THF (50 ml) se añaden gota a gota bajo argón a temperatura ambiente 30 ml de una solución 3 M de cloruro de metilmagnesio (0.09mol) en THF. A continuación se agita la mezcla de reacción por 90 minutos a temperatura ambiente. Después bajo enfriamiento en el baño de hielo se añaden gota a gota 25 ml de solución acuosa saturada de NH₄Cl y se realiza extracción a la mezcla con metil-t-butiléter (100 y 40 ml). Los extractos combinados son lavados con agua (3 x 50 ml), secados sobre MgSO₄ y evaporados. Se obtienen 6.9 g de 1,1-dimetoxi-1,2-difenil-propan-2-ol como aceite viscoso.

20 1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.26-7.04 (m, 10 ArH), 3.56 (s, OH), 3.53 (s, OCH₃), 3.35 (s, OCH₃), 1.61 (s, CH₃).

25 A una suspensión agitada de 0.72 g (55% en aceite mineral, 0.017 mol) de hidruro de sodio en DMF (5 ml) se añade gota a gota dentro de 10 minutos la solución de 4.05 g (0.015 mol) de 1,1-dimetoxi-1,2-difenilpropan-2-ol en DMF (15 ml). Se agita la suspensión por 75 minutos a 45 °C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se añaden gota a gota 2.55 g (0.018 mol) de yoduro de metilo, se agita la mezcla por 170 minutos, entonces se diluye con agua enfriada con hielo (80 ml) y se realiza extracción con metil-t-butiléter (120 + 25 ml). Los extractos combinados son lavados con agua (3 x 50 ml), secados sobre MgSO₄ y evaporados. El residuo es recristalizado desde diclorometano-hexano. Se obtienen 2.22 g del compuesto del título como sólido blanco, punto de fusión 76-79 °C.

30 1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.28-6.92 (m, 10 ArH), 3.58 (s, OCH₃), 3.21 (s, OCH₃), 3.14 (s, OCH₃), 1.59 (s, CH₃).

Ejemplo FR-A4: 1-metoxi-1,2,2-trifenil-etil)benceno (FR-A4, Tabla 2)

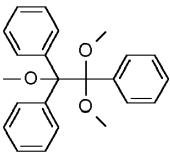
El compuesto fue preparado de acuerdo con la instrucción publicada (G.E. Haertzel, E.S. Huyser, J. Org. Chem. 1964, 29, 3341-44)

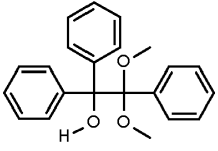
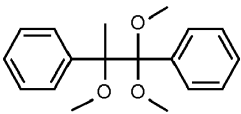
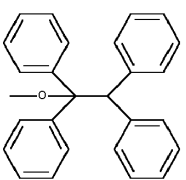
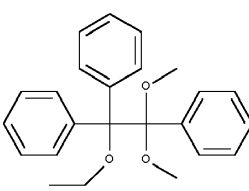
35 **Ejemplo FR-A5: (1-etoxi-2,2-dimetoxi-1,2-difenil-etil)benceno (FR-A5, Tabla 2)**

Se repitió el Ejemplo 1, en lugar de yoduro de metilo se usaron sin embargo 1.2 equivalentes de bromuro de etilo. Se obtiene el compuesto del título en un rendimiento de 53.8 % como sólido blanco, punto de fusión 140-144 °C.

1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.48-7.45 (m, 4 ArH), 7.28-6.99 (m, 11 ArH), 3.39 (s, 2 x OCH₃), 3.18-3.12 (q, OCH₂CH₃), 1.20-1.17 (t, OCH₂CH₃)

40 Tabla 1: denominación y estructura de los Ejemplos FR-A1 a FR-A5

	(1,1,2-trimetoxi-2,2-difenil-etil)benceno	FR-A1
---	---	-------

	2,2-dimetoxi-1,1,2-trifenil-etanol	FR-A2
	(1,2,2-trimetoxi-1-metil-2-fenil-etil)benceno	FR-A3
	(1-Metoxi-1,2,2-trifenil-etil)benceno	FR-A4
	(1,1-dimetoxi-2-etoxi-2,2-difenil-etil)benceno	FR-A5

Fabricación de espumas de polipropileno protegidas contra la llama:

Ingredientes:

FR-A1 a FR-A5 síntesis como se describió anteriormente

5 FR-P1: obtenible comercialmente como Fyrolflex® RDP de la compañía ICL-IP Europe BV.

FR-P2: sintetizado de acuerdo con WO2011/083009 A1.

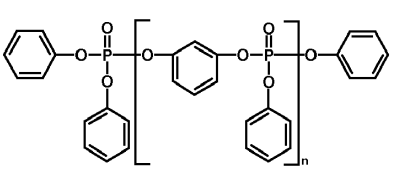
FR-P3: obtenible comercialmente como Aflammit PCO 900 de la compañía THOR GmbH.

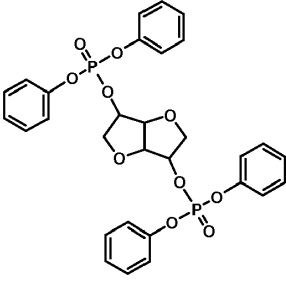
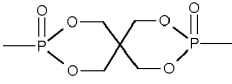
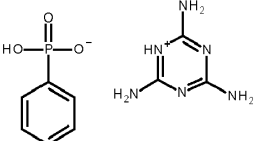
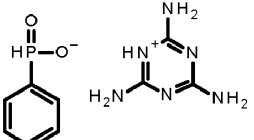
FR-P4: sintetizado de acuerdo con WO2010/063623 A1.

FR-P5: sintetizado de acuerdo con WO2010/057851 A1.

10 PP: Moplen RP320M, copolímero aleatorio de polipropileno de Lyondellbasell con una densidad de 0,900 g/cm³ y una rata de flujo en fundido (MVR 230°C/2,16 kg) de 8,0 g/10 min.

Tabla 2: denominación y estructura de agente FR-P ignífugo 1 a FR-P5

	Poli-[resorcinol bis(difenil fosfato)]	FR-P1
	6-(difenoxi-fosforiloxi)-hexahidro-furo[3,2-b]-furan-	FR-

	<p>3iléster difeniléster de ácido fosfórico</p>	<p>P2</p>
	<p>2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfospiro[5.5]undecano,3,9-dimetil-, 3,9-dióxido</p>	<p>FR-P3</p>
	<p>Melaminafenilfosfonato</p>	<p>FR-P4</p>
	<p>Melaminafenilfosfinato</p>	<p>FR-P5</p>

Fabricación y comportamiento frente al fuego de cuerpos laminados de varias capas

5 Se fundió polipropileno Moplen RP320M en un extrusor DSM (DSM Micro 15), se mezcló con las cantidades de aditivos protectores contra la llama indicadas en la Tabla 3, y se incorporaron de manera homogénea a una temperatura de fusión de 210 °C durante 5 min. El producto fundido de polímero fue retirado a continuación como una cuerda y a continuación se comprimió en una prensa hidráulica manual de laboratorio PW 40 (compañía Weber, 73630 Remshalden) a 170 °C hasta láminas con espesores de 100 - 150 µm. A continuación las láminas fueron moldeadas hasta bolas de láminas de varias capas, con un diámetro de aproximadamente 5 cm. La evaluación del comportamiento frente al fuego ocurrió en prueba de quemador pequeño análoga a DIN 4102 con un tiempo de flameado de tres segundos con simultánea documentación de los tiempos de calcinación adicional (en segundos después de terminar el flameado). Las bolas de láminas de varias capas pueden ser vistas como modelo para las espumas consistentes en puentes de celdas y paredes de celdas delgadas. En la Tabla 3 se compilan los resultados de la prueba de quemador pequeño:

Tabla 3 Comportamiento al fuego de los Ejemplos 1 - 44 y ensayos V1 - V9 de comparación

15

Ej.	Agente FR-A ignífugo (% en peso referido a PP)	Agente FR-P ignífugo (% en peso referido a PP)	Prueba de fuego (análoga a B2 de acuerdo con DIN 4102) /tiempos de calcinación posterior (s)
V1	0,25 Flamestab® NOR 116 FF	-	quemado / > 20
V2	0,5 Flamestab® NOR 116 FF	-	quemado / > 20

ES 2 729 384 T3

Ej.	Agente FR-A ignífugo (% en peso referido a PP)	Agente FR-P ignífugo (% en peso referido a PP)	Prueba de fuego (análoga a B2 de acuerdo con DIN 4102) /tiempos de calcinación posterior (s)
V3	1,0 Flamestab® NOR 116 FF	-	quemado / > 20
V4	2,0 Flamestab® NOR 116 FF	-	quemado / > 20
V5	-	10,0 FR-P1	quemado / > 20
V6	-	10,0 FR-P2	quemado / > 20
V7	-	10,0 FR-P3	quemado / > 20
V8	-	10,0 FR-P4	quemado / > 20
V9	-	10,0 FR-P5	quemado / > 20
1	0,25 FR-A1	-	autoextinguido / 15
2	0,5 FR-A1	-	autoextinguido / 5
3	1,0 FR-A1	-	autoextinguido / 5
4	1,0 FR-A2	-	autoextinguido / 6
5	1,0 FR-A3	-	autoextinguido / 14
6	1,0 FR-A4	-	autoextinguido / 14
7	0,5 FR-A5	-	autoextinguido / 9
8	1,0 FR-A5	-	autoextinguido / 7
9	0,1 FR-A1	5,0 FR-P1	autoextinguido / 12
10	0,25 FR-A1	5,0 FR-P1	autoextinguido / 9
11	0,5 FR-A1	5,0 FR-P1	autoextinguido / 4
12	1,0 FR-A1	5,0 FR-P1	autoextinguido / 4
13	0,1 FR-A1	5,0 FR-P2	autoextinguido / 12
14	0,25 FR-A1	5,0 FR-P2	autoextinguido / 7
15	0,5 FR-A1	5,0 FR-P2	autoextinguido / 3
16	1,0 FR-A1	5,0 FR-P2	autoextinguido / 4
17	0,1 FR-A1	5,0 FR-P3	autoextinguido / 6

ES 2 729 384 T3

Ej.	Agente FR-A ignífugo (% en peso referido a PP)	Agente FR-P ignífugo (% en peso referido a PP)	Prueba de fuego (análoga a B2 de acuerdo con DIN 4102) /tiempos de calcinación posterior (s)
18	0,25 FR-A1	5,0 FR-P3	autoextinguido / 3
19	0,5 FR-A1	5,0 FR-P3	autoextinguido / 3
20	1,0 FR-A1	5,0 FR-P3	autoextinguido / 2
21	0,1 FR-A1	5,0 FR-P4	autoextinguido / 11
22	0,25 FR-A1	5,0 FR-P4	autoextinguido / 6
23	0,5 FR-A1	5,0 FR-P4	autoextinguido / 5
24	1,0 FR-A1	5,0 FR-P4	autoextinguido / 5
25	0,1 FR-A1	5,0 FR-P5	
26	0,25 FR-A1	5,0 FR-P5	
27	0,5 FR-A1	5,0 FR-P5	
28	1,0 FR-A1	5,0 FR-P5	
29	0,1 FR-A2	5,0 FR-P3	autoextinguido / 8
30	0,25 FR-A2	5,0 FR-P3	autoextinguido / 8
31	0,5 FR-A2	5,0 FR-P3	autoextinguido / 6
32	1,0 FR-A2	5,0 FR-P3	autoextinguido / 9
33	0,1 FR-A3	5,0 FR-P3	autoextinguido / 7
34	0,25 FR-A3	5,0 FR-P3	autoextinguido / 8
35	0,5 FR-A3	5,0 FR-P3	autoextinguido / 5
36	1,0 FR-A3	5,0 FR-P3	autoextinguido / 6
37	0,1 FR-A4	5,0 FR-P3	autoextinguido / 7
38	0,25 FR-A4	5,0 FR-P3	autoextinguido / 3
39	0,5 FR-A4	5,0 FR-P3	autoextinguido / 4
40	1,0 FR-A4	5,0 FR-P3	autoextinguido / 2
41	0,1 FR-A5	5,0 FR-P3	autoextinguido / 10
42	0,25 FR-A5	5,0 FR-P3	autoextinguido / 5

Ej.	Agente FR-A ignífugo (% en peso referido a PP)	Agente FR-P ignífugo (% en peso referido a PP)	Prueba de fuego (análoga a B2 de acuerdo con DIN 4102) /tiempos de calcinación posterior (s)
43	0,5 FR-A5	5,0 FR-P3	autoextinguido / 3
44	1,0 FR-A5	5,0 FR-P3	autoextinguido / 3

Fabricación y comportamiento al fuego de partes moldeadas fundidas por inyección (barras UL94):

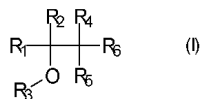
5 Se fundió polipropileno Moplen RP320M en un extrusor DSM (DSM Micro 15), se mezcló con las cantidades de aditivos ignífugos indicadas en la Tabla 4, y se incorporaron de manera homogénea a una temperatura de fusión de 210 °C durante 5 min. El producto fundido de polímero fue rociado a continuación con un equipo automático de moldeo por inyección (máquina de moldeo por inyección de 10cc, DSM) a una temperatura de 210 °C y una temperatura de moldeo de 60°C hasta dar barras incendiarias UL94 con espesor de 1,6 mm. Se determinó la no inflamabilidad de las masas para moldeo, de acuerdo con el método UL94-V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", p. 14 a p. 18 Northbrook 1998). En la Tabla 4 se compilan los resultados de la prueba de fuego UL94:

Tabla 4 Comportamiento al fuego y clasificación UL94 de los Ejemplos 45 a 50 y ensayos V10 a V15 de comparación

Ej.	Agente ignífugo FR-A (% en peso referido a PP)	Agente ignífugo FR-P (% en peso referido a PP)	Clasificación UL94	Duración total de la calcinación posterior (seg.)
V10	0,25 Flamestab® NOR 116 FF		n.c.	284
V11	0,5 Flamestab® NOR 116 FF		n.c.	266
V12	1,0 Flamestab® NOR 116 FF		n.c.	295
V13	5,0 FR-P2		V-2	76
V14	15 FR-P3		V-2	55
V15	10,0 FR-P3	-	V-2	58
45	0,5 FR-A1	5,0 FR-P2	V-0	8
46	0,5 FR-A1	10,0 FR-P2	V-0	5
47	0,5 FR-A1	5,0 FR-P1		
48	0,25 FR-A1	5,0 FR-P2		
49	0,25 FR-A1	10,0 FR-P2		
50	0,25 FR-A1	5,0 FR-P1		

REIVINDICACIONES

1. Uso como agente ignífugo libre de halógenos, de un compuesto de la fórmula (I)



5

en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

R₁: arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido;

R₂: arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido,
alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, bencilo, CN;

10 alcoxí C₁-C₈, cicloalcoxí C₅-C₈ o benciloxí;

R₃: H, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, bencilo, acilo C₁-C₁₈ o (CH₃)₃Si;

R₄: H, OH, arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido, alcoxí C₁-C₈, cicloalcoxí C₅-C₈ o benciloxí

R₅: Alquilo C₁-C₈ sustituido o no sustituido, arilo C₆-C₁₄, alcoxí C₁-C₈, cicloalcoxí C₅-C₈ o benciloxí;

R₆: arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido,

15 o

R₁: arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido;

R₂, R₃: forman junto con el átomo de carbono al cual están unidos, un sistema de anillo;

R₄, R₅: forman junto con el átomo de carbono al cual están unidos, un sistema de anillo;

R₆: arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido.

20 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque R₄ y R₅ son alcoxí C₁-C₄ y R₁ y R₆ son fenilo.

3. Masa para moldeo, consistente en

a) 70 a 99,95 % en peso de por lo menos un polímero P termoplástico,

b) 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 como agente FR-A ignífugo,

25 c) 0 a 10 % en peso de un compuesto orgánico de fósforo, libre de halógenos, como agente FR-P ignífugo,

d) 0 a 10 % en peso de otro aditivo A

en la que la suma de los componentes a) a d) da como resultado 100 % en peso y la masa para moldeo es libre de halógenos.

4. Masa para moldeo de acuerdo con la reivindicación 3, consistente en

30 a) 75 a 99,8 % en peso de por lo menos un polímero P termoplástico,

b) 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 como agente FR-A ignífugo,

c) 0,1 a 10 % en peso de un compuesto orgánico de fósforo, libre de halógenos, como agente FR-P ignífugo,

d) 0 a 10 % en peso de otro aditivo A

35 en la que la suma de los componentes a) a d) da como resultado 100 % en peso.

5. Masa para moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, consistente en

- a) 80 a 97,9 % en peso de por lo menos un polímero P termoplástico,
- b) 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 como agente FR-A ignífugo,
- c) 1 a 8 % en peso de un compuesto orgánico de fósforo, libre de halógenos, como agente FR-P ignífugo,
- 5 d) 1 a 10 % en peso de otro aditivo A

en la que la suma de los componentes a) a d) da como resultado 100 % en peso.

6. Masa para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada porque el polímero P termoplástico es una poliolefina.

10 7. Masa para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizada porque el agente FR-A ignífugo es un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 con R₄ y R₅ igual a alcoxi C₁-C₄ y R₁ y R₆ igual a fenilo.

8. Masa para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizada porque el agente FR-P ignífugo es un fosfato, fosfonato, fosfinato, óxido de fosfina, fosfina o fosfito orgánico libre de halógenos.

15 9. Masa para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizada porque la relación en peso de agente FR-A ignífugo a FR-P está en el intervalo de 1:10 a 10:1.

10. Uso de la masa para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 7 para la fabricación de partes moldeadas, láminas o espumas.