



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 290 586**

(51) Int. Cl.:

C07F 9/48 (2006.01)

C09K 21/04 (2006.01)

C07F 9/38 (2006.01)

C07F 9/02 (2006.01)

C07F 9/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04012049 .5**

(86) Fecha de presentación : **21.05.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1481981**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2004**

(54) Título: **Aducto de estireno y de un hipofosfito, así como un procedimiento para su preparación, y su utilización.**

(30) Prioridad: **30.05.2003 DE 103 24 568**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

(73) Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

(72) Inventor/es: **Bauer, Harald;**
Höroid, Sebastian;
Krause, Werner;
Sicken, Martin y
Staniek, Peter

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Aducto de estireno y de un hipofosfito, así como un procedimiento para su preparación, y su utilización.

5 El presente invento se refiere a un aducto de estireno y de un hipofosfito, a un procedimiento para su preparación, y a su utilización.

10 Fu, Yan y Chen (Fu, Xiang Kai; Yan, Sui; Chen Li. Chinese Chemical Letters 2002, 13(3), 219-222) describen la preparación de un aducto oligómero de estireno con hipofosfito de sodio. En dicho caso se usa la reactividad de una función P-H del hipofosfito, y en una reacción por adición iniciada por radicales se introducen unidades de estireno en el enlace de P-H. Se pueden introducir hasta 4 unidades de estireno. El grupo extremo fosforado se presenta en forma de un ácido fosfonoso libre. Como disolvente se emplea etanol. Con el fin de obtener directamente el ácido fosfónico, se añade un ácido sulfúrico concentrado.

15 Resulta desventajoso el hecho de que en este caso se pueden formar en grado considerable ésteres de ácido sulfúrico como productos secundarios.

20 Es desventajoso también el hecho de que los rendimientos de fósforo que resultan al realizar la síntesis están situados por debajo de 10%. Además, es desventajoso el hecho de que el producto obtenido contiene considerables proporciones - en el caso del azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) como agente iniciador de radicales, entre 18 y 41% en peso - del agente iniciador de radicales incorporado en la reacción.

25 El documento de patente de los EE.UU. US-A-4.740.332 describe la preparación del ácido 4-fenil-butil-fosfonoso mediante utilización de etanol con una gran proporción de ácido sulfúrico como disolvente y de azo-bis-isobutironitrilo como agente iniciador.

30 Devedjiev, Ganey, Stevanova y Borisov (I Devedjiev, V Ganey, R Stevanova, G Borisov. On the interaction between hypophosphorus acid and alcohols. Phosphorus and Sulfur [Acerca de la interacción entre el ácido hipofosforoso y alcoholes. Fósforo y Azufre]. 31 (1987)7-11) describen la descomposición del ácido hipofosforoso en el caso de su reacción con alcoholes (de cadena corta). Esta reacción de descomposición puede ser una razón del pequeño rendimiento de fósforo que se describe en la cita de Fu y colaboradores. Los materiales sintéticos que se basan en poliestirenos son aprestados usualmente con agentes ignífugantes basados en halógenos. En parte, se emplea óxido de antimonio como agente sinérgico. Resulta desventajoso en este contexto el hecho de que en el caso de un incendio pueden desprenderse gases de combustión que contienen antimonio y/o halógenos.

35 Subsistía por consiguiente la misión de evitar las desventajas del estado de la técnica para la preparación del aducto de estireno y de un hipofosfito, en lo que se refiere a los pequeños rendimientos de fósforo. Además, se debería disminuir la proporción del agente iniciador incorporado en la reacción.

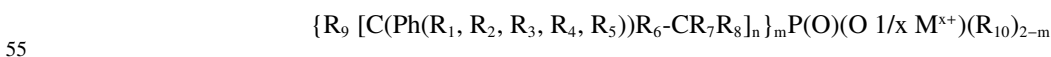
40 Además de esto, en el caso de la preparación debería prescindirse del etanol, que es combustible y provoca la formación de productos secundarios.

El producto conforme al invento tiene una alta proporción de fósforo.

45 Además, se encontró, de un modo sorprendente, que el aducto de estireno y de un hipofosfito, conforme al invento, se puede emplear en un agente ignífugante exento de halógenos y de antimonio para polímeros vinílicos (polímeros que se basan en poliestirenos).

50 Además, se encontró, de un modo sorprendente, que el aducto de estireno y de un hipofosfito, conforme al invento, disminuye eficazmente la concentración de estireno monómero en el polímero.

El invento se refiere por lo tanto a un aducto de estireno y de un hipofosfito de la fórmula (I)



en la que

60 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, lineal o ramificado, arilo, aralquilo, oxoalquilo, oxoarilo, aminoalquilo y/o aminoarilo,

R_9 significa = H o el radical de un agente iniciador de radicales

R_{10} significa H,

65 M^{x+} significa = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ge, Sn, Bi, Sb, Pb, Ti, TiO, Zr, ZrO, Zn, Fe, Ce, Mn, y/o una base nitrogenada protonada con la valencia x,

ES 2 290 586 T3

m significa = 1 ó 2, y

n significa = de 1 a 100 y representa el número de las unidades de estireno

5 C(Ph(R₁, R₂, R₃, R₄, R₅))R₆-CR₇R₈ introducidas en el enlace P-H.

La disposición de los monómeros en la cadena de C(Ph(R₁, R₂, R₃, R₄, R₅))-R₆-CR₇R₈)_n es de manera preferida aleatoria recíprocamente, pero también son conformes al invento todas las otras configuraciones isotácticas, atácticas y sindiotácticas.

10 De manera preferida R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ son iguales o diferentes, y significan hidrógeno; metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo; i-propilo, i-butilo, t-butilo, neo-pentilo; fenilo; hidroxilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, fenoxilo; amino, metil-amino, etil-amino, propil-amino, butil-amino, N,N-dimetil-amino, -dietil-amino, -dipropil-amino, -dibutil-amino y n es = de 1 bis 10.

15 De manera especialmente preferida, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ son iguales o diferentes y significan hidrógeno y/o metilo.

20 De manera preferida, el aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un contenido de fósforo de 8 a 25%.

De manera especialmente preferida, el aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un contenido de fósforo de 11 a 20% en peso.

25 De manera preferida, la sal de aluminio del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un contenido de fósforo de 8 a 25% en peso.

De manera especialmente preferida, la sal de aluminio del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un contenido de fósforo de 11 a 20% en peso.

30 De manera preferida, la sal de zinc del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un contenido de fósforo de 6 a 20% en peso.

De manera especialmente preferida, la sal de zinc del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un contenido de fósforo de 7,5 a 17,5% en peso.

35 De manera preferida, el aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 1.000 μm, la proporción de las cadenas laterales R₉ que proceden del agente iniciador, está situada por debajo de 40%, y la capacidad de fijación de estireno es de 260 a 810 mg de estireno/g.

40 De manera especialmente preferida, el aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un tamaño de partículas de 10 a 100 μm, la proporción de las cadenas laterales R₉ que proceden del agente iniciador, está situada por debajo de 18%, y la capacidad de fijación de estireno es de 360 a 650 mg de estireno/g.

45 De manera preferida, la sal de aluminio del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 1.000 μm, la proporción de las cadenas laterales R₉ que proceden del agente iniciador, está situada por debajo de 40%, y la capacidad de fijación de estireno es de 260 a 810 mg de estireno/g.

50 De manera especialmente preferida, la sal de aluminio del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un tamaño de partículas de 10 a 100 μm, la proporción de las cadenas laterales R₉ que proceden del agente iniciador, está situada por debajo de 18%, y la capacidad de fijación de estireno es de 360 a 650 mg de estireno/g.

55 De manera preferida, la sal de zinc del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 1.000 μm, la proporción de las cadenas laterales R₉ que proceden del agente iniciador, está situada por debajo de 40%, y la capacidad de fijación de estireno es de 190 a 650 mg de estireno/g.

De manera especialmente preferida, la sal de zinc del aducto de estireno y de un hipofosfito tiene un tamaño de partículas de 10 a 100 μm, la proporción de las cadenas laterales R₉ que proceden del agente iniciador está situada por debajo de 18%, y la capacidad de fijación de estireno es de 240 a 570 mg de estireno/g.

60 Un poliestireno en bruto, condicionado por la síntesis, puede contener de 10 a 100 ppm del monómero de estireno. Sorprendentemente, se encontró por fin que el aducto de estireno y de un hipofosfito puede inmovilizar eficazmente al monómero de estireno, cuando se añade al poliestireno al realizar el tratamiento del material sintético.

65 Conforme al invento, la capacidad de fijación de estireno del aducto de estireno y de un hipofosfito es de 260 a 810%, de manera preferida de 360 a 650% en peso.

Conforme al invento, la capacidad de fijación de estireno de la sal de aluminio del aducto de estireno y de un hipofosfito es de 260 a 810%, de manera preferida de 360 a 650% en peso.

ES 2 290 586 T3

Conforme al invento, la capacidad de fijación de estireno de la sal de zinc del aducto de estireno y de un hipofosfito es de 190 a 650%, de manera preferida de 240 a 570% en peso.

5 El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de aductos de estireno y un hipofosfito, que está caracterizado porque se disponen previamente un compuesto fosforado y un compuesto que contiene estireno, y se llevan a reacción mediante una adición dosificada uniforme de un agente iniciador de radicales.

10 En otra forma de realización distinta, el procedimiento para la preparación de aductos de estireno y un hipofosfito se realiza disponiendo previamente un compuesto fosforado y llevándolo a reacción mediante una adición dosificada uniforme y simultánea de un agente iniciador de radicales y de un compuesto que contiene estireno.

15 Alternativamente, se pueden disponer previamente en un disolvente un compuesto fosforado y un compuesto que contiene estireno, y se pueden llevar a reacción, y durante el transcurso de la reacción se les puede añadir dosificada-mente de un manera uniforme un agente iniciador de radicales, directamente o en el seno de un disolvente.

De manera preferida, la relación molar del compuesto fosforado al compuesto que contiene estireno y al disolvente es en cada caso de desde 1 por 10 hasta 1 por 100.

20 De manera especialmente preferida, la relación molar del compuesto fosforado al compuesto que contiene estireno y al disolvente es en cada caso de desde 1 por 1 hasta 1 por 10.

Conforme al invento se añaden dosificadamente de 0,001 a 10% en moles de un agente iniciador de radicales por hora (referido al componente de partida fosforado).

25 De manera especialmente preferida, el agente iniciador de radicales se emplea en unas proporciones de 0,01 a 10% en moles, referidas al compuesto fosforado.

30 De manera preferida, en el caso del compuesto fosforado se trata de fosfina, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido hipodifosforoso, ácido pirofosforoso, ácido difosforoso y/o sus sales, ésteres, compuestos halogenados y otros compuestos que contienen heteroátomos.

De manera preferida, los compuestos fosforados se presentan en forma de sus sales de metales alcalinos.

35 De manera preferida, en el caso del compuesto fosforado se trata del hipofosfito de sodio.

De manera preferida, se añaden dosificadamente de 0,001 a 10% en moles de agente iniciador por hora, referido al compuesto fosforado.

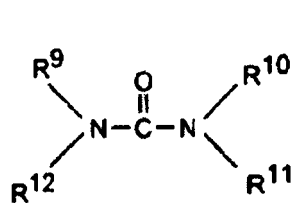
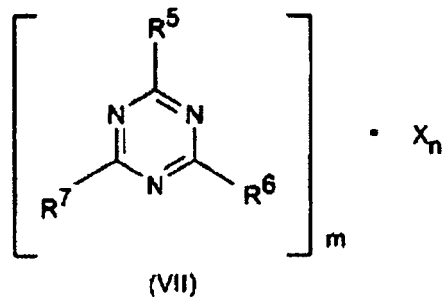
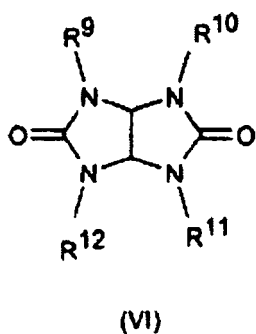
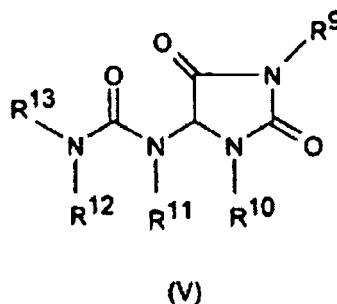
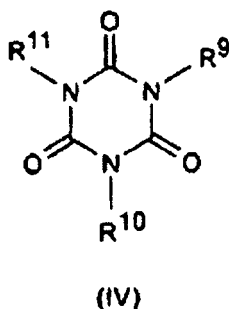
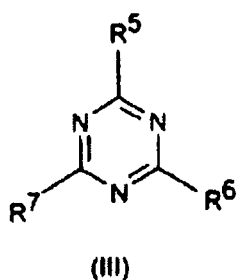
40 De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se realiza disponiendo previamente el hipofosfito de sodio en una mezcla a base de un disolvente y de un ácido inorgánico, calentando a la temperatura de reacción y añadiendo dosificadamente de manera uniforme durante un período de tiempo de 2 a 10 h el agente iniciador de radicales y el componente de estireno, y después de esto enfriando y tratando, con el fin de obtener la sal de sodio del aducto de estireno y de un hipofosfito.

45 Alternativamente, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo disponiendo previamente el hipofosfito de sodio en agua y/o ácido acético, calentando a la temperatura de reacción y añadiendo dosificadamente de manera uniforme durante un período de tiempo de 2 a 10 h el agente iniciador de radicales y el componente de estireno en el seno de por lo menos un disolvente, y después de esto enfriando y tratando, con el fin de obtener la sal de sodio del aducto de estireno y de un hipofosfito.

50 El invento se refiere también a un agente ignifugante fosforado, que contiene el aducto de estireno y de un hipofosfito conforme al invento.

55 De manera preferida, el agente ignifugante fosforado contiene de 50 a 99% en peso de un aducto de estireno y de un hipofosfito, y de 1 a 50% en peso de uno o varios aditivos.

De manera preferida, en el caso del aditivo se trata de compuestos nitrogenados de acuerdo con las fórmulas (III) hasta (VIII) o de mezclas de ellos.



en las que

R^5 hasta R^7 significan hidrógeno, alquilo de C_1 - C_8 , cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5 - C_{16} , eventualmente sustituido con una función hidroxilo o con una función hidroxilo-alquilo de C_1 - C_4 , o significan alqueno de C_2 - C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1 - C_8 , arilo o arilalquilo de C_6 - C_{12} , $-OR^8$ y $-N(R^8)R^9$, así como un radical alicíclico con N o aromático con N,

R^8 significa hidrógeno, alquilo de C_1 - C_8 , cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5 - C_{16} , eventualmente sustituido con una función hidroxilo o con una función hidroxilo-alquilo de C_1 - C_4 , o significan alqueno de C_2 - C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1 - C_8 , arilo o arilalquilo de C_6 - C_{12} ,

R^9 hasta R^{13} significan los mismos grupos que R^8 así como $-OR^8$,

m y n independientemente unos de otros, significan 1, 2, 3 ó 4.

X significa ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

De manera especialmente preferida, en el caso del aditivo se trata de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melam y/o polifosfatos de melon; de productos de condensación de melamina tales como melam, melam y/o melon; de ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoina, glicol-urilo, melamina, cianurato de melamina, dicianidamida y/o guanidina; fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(NH_4)_y H_{3-y} PO_4$ y respectivamente $(NH_4)_x (PO_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000; o se trata de un compuesto inorgánico sintético y/o de un producto mineral.

De manera preferida, el agente ignífugo fosforado tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 2.000 μm y una humedad remanente de 0,01 a 10% en peso.

ES 2 290 586 T3

De manera especialmente preferida, el agente ignifugante fosforado tiene un tamaño de partículas de 10 a 200 μm y una humedad remanente de 0,05 a 1% en peso.

El invento se refiere también a masas de moldeo pulverulentas, que contienen de 1 a 50% en peso del agente ignifugante fosforado

de 1 a 99% en peso de un polímero que se basa en poliestireno, o mezclas de polímeros de este tipo

de 0 a 60% en peso de aditivos

de 0 a 60% en peso de un material de carga.

El invento se refiere también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, que contienen

de 1 a 50% en peso del agente ignifugante fosforado

de 1 a 99% en peso de un polímero que se basa en poliestireno, o mezclas de polímeros de este tipo

de 0 a 60% en peso de aditivos

de 0 a 60% en peso de un material de carga.

El invento se refiere también a un revestimiento ignifugante intumescente, que contiene

de 1 a 50% en peso del agente ignifugante fosforado

de 0 a 60% en peso de un polifosfato de amonio

así como de 0 a 80% en peso de agentes aglutinantes, agentes formadores de espuma, materiales de carga y aditivos.

Procedimiento para la preparación del aducto de estireno y de un hipofosfito

Componentes de partida fosforados

Se pueden emplear conforme al invento todos los compuestos de fósforo, que en por lo menos una forma tautómera tienen por lo menos una agrupación P-H. Se prefieren fosfina, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido hipodifosforoso, ácido pirofosforoso, ácido difosforoso, sus sales, ésteres, compuestos halogenados y otros compuestos con heteroátomos. Son preferidas las sales de metales alcalinos, y muy especialmente preferidas las sales de sodio.

Componentes de partida de estireno

Se prefieren estireno; alquil-estirenos tales como p.ej. p-metil-estireno, p-etil-estireno, p-propil-estireno, p-isopropil-estireno, p-butil-estireno, p-terc.-butil-estireno, p-fenil-estireno, o-metil-estireno, o-etil-estireno, o-propil-estireno, o-isopropil-estireno, m-metil-estireno, m-etil-estireno, m-isopropil-estireno, m-butil-estireno, mesitil-estireno, 2,4-dimetil-estireno, 2,5-dimetil-estireno, 3,5-dimetil-estireno; etc; hidroxi-estirenos tales como p.ej. o-hidroxi-estireno, p-hidroxi-estireno y m-hidroxi-estireno; alcoxi-estirenos, tales como p.ej. o-, m-, p-metoxi-estireno, o-, m-, p-etoxi-estireno, 4-metoxi-3-metil-estireno, p-propoxi-estireno, p-fenoxi-estireno, p-t-butoxi-estireno, p-tritiloxi-estireno, etc; siloxi-estirenos, tales como p-trimetil-siloxi-estirenos, p-t-butil-dimetil-siloxi-estirenos, p-triisopropil-siloxi-estirenos; halógeno-estirenos tales como o-, m-, p-cloro-estireno, o-, m-, p-bromo-estireno, o-, m-, p-fluoro-estireno, o-metil-p-fluoro-estireno, etc; y también trimetil-silil-estireno, benzoatos de vinilo, divinil-benceno, etc. Se prefieren p-acetoxi-estirenos; éter-estirenos tales como p-vinil-bencil metil éter, p-vinil-bencil etil éter, p-vinil-bencil n-propil éter, p-vinil-bencil isopropil éter, p-vinil-bencil n-butil éter, p-vinil-bencil t-butil éter, 1-(4-vinil-fenil)-1,1-dimetil-metil metil éter, 1-(4-vinil-fenil)-1,1-dimetil-metil etil éter, 1-(4-vinil-fenil)-1,1-dimetil-metil propil éter, 1-(4-vinil-fenil)-1,1-dimetil-metil butil éter, 1-(4-vinil-fenil)-1,1-difenil-metil metil éter, 1-(4-vinil-fenil) 1,1-difenil-metil etil éter, 1-(4-vinil-fenil)-1,1-difenil-metil butil éter, 1-(4-vinil-fenil)-1,1-dimetil-metil trimetil-silil éter y 1-(4-vinil-fenil)-1,1-dimetil-metil trietil-silil éter; alcoholes tales como alcohol p-vinil-bencílico, (4-vinil-fenil)-1,1-dimetil-metanol, (4-vinil-fenil)-1,1-difenil-metanol y 2-(4-vinil-fenil)-etanol; aminas tales como 2-amino-estireno, 3-amino-estireno, 4-amino-estireno, 3,4-diamino-estireno, 4-vinil-bencil-amina y 2-(4-vinil-fenil)-etil-amina; amino-estirenos sustituidos con alquilo tales como m-N,N-dimetil-amino-estireno, p-N,N-dimetil-amino-estireno, p-vinil-bencil-N,N-dimetil-amina, p-vinil-bencil-N,N-dietil-amina, p-vinil-bencil-N,N-di-n-propil-amina, p-vinil-bencil-N,N-di-n-butil-amina, p-(N,N-dimetil-amino)estireno, p-(N,N-dietil-amino)estireno, p-(N,N-di-n-propil-amino)estireno, p-(N,N-di-n-butil-amino)estireno, N-(p-vinil-bencil)-pirrolidina, N,N-(p-vinil-bencil)-piperidina y N-(p-vinil-bencil)morfolina; estirenos con grupos carbonilo tales como ácido p-vinil-benzoico, p-vinil-benzoato de metilo, p-vinil-benzoato de fenilo, 3-vinil-salicilato de metilo, p-formil-estireno, p-acetil-estireno y p-vinil-benzofenona; ciano-estirenos tales como o-, m-, p-ciano-estirenos; mercapto-estirenos y alquiltio-estirenos tales como o-, m-, p-mercapto-estirenos, o-, m-, p-metiltio-estirenos, o-, m-, p-etiltio-estireno; p-estiril-difenil-fosfina; 3,5-dimetil-4-hidroxi-estireno; 3,5-dietil-4-hidroxi-estireno; 3,5-dipropil-4-hidroxi-estireno; 3,5-diisopropil-4-hidroxi-estireno; 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-estireno; 3,5-di-terc.-butil-4-amino-estireno y 3,5-di-terc.-butil-carboxi-estireno.

ES 2 290 586 T3

Son especialmente preferidos estireno, alquil-estirenos y divinil-benceno. Se prefieren especialmente estireno, alfa-metil-estireno, p-metil-estireno y divinil-benceno.

5 Son preferidos también estireno-fenol-poli(etilenglicol) éteres, p.ej. tipos de Emulsogen^R TS (p.ej. TS160, TS200, TS290, TS540) de Clariant GmbH.

De acuerdo con el invento se pueden (co-)polimerizar uno o varios tipos de los estirenos arriba mencionados, en cualquier configuración deseada.

10 *Agente iniciador*

La preparación del aducto de un ácido fosfonoso oligómero y de estireno se puede efectuar en suspensión, en solución, en emulsión o en sustancia.

15 La reacción por adición del estireno puede ser iniciada mediante un agente iniciador aniónico, un agente iniciador por radicales, o por medios fotoquímicos.

Sorprendentemente, se encontró por fin que el rendimiento de fósforo se puede aumentar por encima de la magnitud descrita en el estado de la técnica, cuando el agente iniciador se añade dosificadamente con lentitud, de un modo uniforme y en bajas tasas de dosificación al componente de partida fosforado. El agente iniciador puede en este caso ser añadido dosificadamente en forma pura o por separado, disuelto en un disolvente. En otra forma de realización adicional, el agente iniciador se disuelve en estireno, o el agente iniciador y el estireno se añaden dosificadamente en común, disueltos en un disolvente.

25 Fundamentalmente, para el procedimiento son apropiados todos los sistemas, que generan radicales libres. Se prefieren especialmente peroxo compuestos tales como persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peróxido de benzoílo, peróxido de hidrógeno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-cumilo, peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetil-acetona, peróxido de metil etil cetona, peróxido de ácido succínico, peroxi-dicarbonato de dicetilo, peroxi-acetato de t-butilo, ácido t-butil-peroxi-maleico, peroxi-benzoato de t-butilo, peróxido de acetil-ciclohexil-sulfonilo.

35 Además, se prefieren agentes iniciadores azoicos, tales como 2-t-butil-azo-2-ciano-propano, azo-diisobutirato de dimetilo, azo-diisobutironitrilo, 2-t-butil-azo-1-ciano-ciclohexano, 1-t-amil-azo-1-ciano-ciclohexano. Además, se prefieren alquil-percetales tales como 2,2-bis-(t-butil-peroxi)butano, 3,3-bis(t-butil-peroxi)butirato de etilo y 1,1-di-(t-butil-peroxi)-ciclohexano.

40 Son especialmente preferidos VAZO 52, VAZO 64 (AIBN), VAZO 67, VAZO 88, VAZO 44, VAZO 56, VAZO 68 de la entidad Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-azo-bis(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilo), V-65 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo), V-601 2,2'-azo-bis(2-metil-propionato) de dimetilo, V-59 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo), V-40, VF-096 1,1'-azo-bis(ciclohexano-1-carbonitrilo), V-30 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]-formamida, VAm-110 2,2'-azo-bis(N-butyl-2-metil-propionamida), VAm-111 2,2'-azo-bis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), VA-041 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano], VA-044 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-046B disulfato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] dihidrato, V-50 hidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano), VA-057 2,2'-azo-bis[N-(2-carboxi-etil)-2-metil-propionamidina] tetrahidrato, VA-058 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin-2-il)propano], VA-060 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis{2-[1-(2-hidroxi-etil)-2-imidazolin-2-il]propano}, VA-061 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-080 2,2'-azo-bis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil] propionamida}, VA-085 2,2'-azo-bis{2-metil-N-[2-(1-hidroxi-butil)]propionamida}, VA-086 2,2'-azo-bis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida] de Wako Chemicals.

50 Para la preparación se puede emplear un disolvente. Se prefieren agua, alcoholes, tales como p.ej. metanol, alcohol n-propílico, alcohol iso-propílico, n-butanol, iso-butanol, alcohol amílico, etc. Se prefieren además hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano y éter de petróleo; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etil-benceno, dietil-benceno y cloro-benceno, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloro-etano, cloro-benceno, etc.; tetracloruro de carbono, tetrabromo-etileno; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano y metil-ciclohexano; cetonas tales como diisobutil cetona y metil n-propil cetona; ésteres tales como acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc. Uno o varios de estos compuestos se pueden emplear a solas o en combinación.

60 Es especialmente preferida la exclusiva utilización de agua como agente disolvente o respectivamente dispersante. Si, por ejemplo, se emplean alcoholes, tales como butanol, etc., como agentes solubilizantes o respectivamente coadyuvantes del dispersamiento, entonces ésta se presenta en un defecto, es decir por debajo de una proporción de 50%, en el sistema de disolventes. De esta manera se puede impedir conforme al invento la desproporcionación del hipofosfito.

65 La presión puede fluctuar entre la presión atmosférica y 196 MPa. La temperatura puede fluctuar entre 50 y 150°C.

ES 2 290 586 T3

Agente coadyuvante del emulsionamiento

- Es ventajosa la utilización de un agente coadyuvante del emulsionamiento, p.ej. agentes tensioactivos aniónicos tales como p.ej. resinato (colofoniato) de sodio, estearato de sodio, oleato de potasio, laurato de sodio, y dodecil-benceno-sulfonato de sodio; agentes tensioactivos catiónicos tales como p.ej. bromuro de cetil-trimetil-amonio y cloruro de dodecil-amina; agentes tensioactivos no iónicos tales como p.ej. nonil poli(oxietilen) éteres y octil-fenil poli(oxietilen) éteres etc. Estos agentes coadyuvantes del emulsionamiento se pueden emplear a solas o en mezcla unos con otros.
- Conforme al invento se emplea de 0,01 a 10% de un emulsionante, referido a la cantidad empleada de fósforo, preferiblemente de 0,1 a 1% de un emulsionante.

Relaciones entre sustancias

- Conforme al invento el componente de partida fosforado y el estireno se disponen previamente en el seno de un disolvente. La relación molar del componente de partida fosforado al estireno es de manera preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 100, de manera especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 10, de manera especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 3. La relación molar del componente de partida fosforado al disolvente es de manera preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 100, de manera especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 10.
- De manera preferida, el agente iniciador por radicales se añade dosificadamente con lentitud a la mezcla. Los agentes iniciadores se emplean conforme al invento en unas proporciones de 0,01 a 10% en peso, referidas al componente de partida fosforado.

- De manera preferida, el componente de partida fosforado se dispone previamente en el seno de un disolvente. La relación molar del componente de partida fosforado al disolvente es de manera preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 100, de manera especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 10. De manera preferida, el agente iniciador por radicales se añade dosificadamente con lentitud, en mezcla con el estireno, al componente de partida fosforado. La relación molar del componente de partida fosforado al estireno es de manera preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 100, de manera especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 10, de manera muy especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 3. Los agentes iniciadores se emplean, conforme al invento, en unas proporciones de 0,01 a 10% en moles, referidas al componente de partida fosforado.

- De manera preferida, el componente de partida fosforado se dispone previamente en el seno de un disolvente. La relación molar del componente de partida fosforado al disolvente es de manera preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 100, de manera especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 10. De manera preferida, el agente iniciador por radicales y el estireno se añaden dosificadamente con lentitud al componente de partida fosforado. La relación molar del componente de partida fosforado al estireno es de manera preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 100, de manera especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 10, de manera muy especialmente preferida de desde 1 por 1 hasta 1 por 3. Los agentes iniciadores se emplean, conforme al invento, en unas proporciones de 0,01 a 10% en moles, referidas al componente de partida fosforado.

- Para la preparación del aducto de estireno y de un hipofosfito en la forma de ácido, la solución de reacción se puede ajustar a carácter ácido. Se prefiere un intervalo de pH = de 0 a 6, en particular de 0,5 a 3. Sin embargo, la solución de reacción puede ser ajustada a carácter ácido también tan sólo después de la reacción por adición con estireno.

- Como componentes ácidos son apropiados de manera preferente ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

- Se prefieren además ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético y ácido oxálico.

- Es especialmente preferido llevar a cabo la reacción en el seno de ácido acético glacial.

- Es especialmente preferido llevar a cabo la reacción en una solución acuosa. Entonces se prefiere un intervalo de pH de 3 a 7.

- En otra forma de realización distinta, se prescinde de la adición de un ácido, y entonces el valor del pH de la solución de reacción es de manera preferida de 4 a 10, de manera especialmente preferida de 5 a 8.

- Si no se añade ningún ácido, entonces el aducto con estireno resulta en forma de una sal. La solución de una sal puede servir ulteriormente como producto de partida para la preparación de sales con otros cationes. Se prefieren Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ce^{3+} , Ti^{4+} , TiO^{2+} , Zr^{4+} , ZrO^{2+} y cationes nitrogenados orgánicos tales como los entramados fundamentales y los derivados de amoníaco, melamina, guanidina, mono-, di- y tri-etanolaminas, piperazina, trietil-amina, etilen-diamina y urea.

- La preparación de las sales del aducto de estireno y de un hipofosfito se efectúa de una manera análoga a los procedimientos descritos en los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE 197 52 735 A1 y DE 198 51 729 A1.

Para esto, la solución del aducto con estireno se hace reaccionar con una solución de una sal del catión deseado. Se prefieren los respectivos halogenuros bien solubles en agua, oxoácidos halogenados, oxoácidos sulfurados (p.ej. sulfatos) oxoácidos borados (p.ej. boratos), oxoácidos nitrogenados (p.ej. nitratos). La solubilidad en agua es de manera preferida mayor que 20, de manera especialmente preferida mayor que 50%.

La reacción se efectúa preferiblemente en forma de una precipitación o respectivamente una cristalización a partir de una solución acuosa. El valor del pH de la solución de precipitación es de manera preferida de 1 a 10, de manera muy especialmente preferida de 3 a 8. La temperatura es de 0 a 250°C, de manera preferida de 10 a 150°C.

Los correspondientes cationes se pueden emplear también a través de sus óxidos, hidróxidos u óxido-hidróxidos. En este caso, son preferidas unas condiciones hidrotérmicas de cristalización con unas temperaturas comprendidas entre 90 y 250°C y con la correspondiente presión autógena del disolvente.

Se prefiere también llevar el aducto de estireno y de un hipofosfito a la forma de un ácido y hacerlo reaccionar con los correspondientes metales elementales. Esto preferido especialmente en el caso del aluminio metálico. El aducto con estireno puede ser llevado a la forma ácida preferiblemente por medio de un tratamiento con un intercambiador de cationes de carácter ácido.

El agente ignifugante puede ser añadido, por su parte, a una emulsión destinada a la polimerización de estireno y se puede introducir por reacción en el polímero.

Agentes ignifugantes fosforados

El invento se refiere también a la utilización del aducto de estireno y de un hipofosfito en agentes ignifugantes fosforados. Sorprendentemente, se encontró que el aducto de estireno y de un hipofosfito se puede emplear en agentes ignifugantes fosforados. Se prefieren los agentes ignifugantes que contienen de 50 a 99% en peso de un aducto de estireno y de un hipofosfito y de 1 a 50% en peso de otros aditivos adicionales, tales como p.ej. agentes sinérgicos (tal como se describen en los documentos DE 196 14 424 A1 y DE 199 60 671 A1), agentes coadyuvantes de la granulación, p.ej. ceras, copolímeros de poliamidas tales como ®Vestamelt 730-P1 de la entidad Degussa, copolímeros de poliésteres tales como ®Vestamelt 4481-P1 y 4680-P1 de la entidad Degussa y ®Griltex 1582E P1 y 1365E P1 de la entidad Ems-Griltex), agentes para la reducción del desprendimiento de polvo fino, p.ej. ftalato de dioctilo (DOP), aceites de siliconas, aceites minerales, glicerol, glicol, etc) y agentes coadyuvantes de la compactación.

En el caso del aditivo se puede tratar de un compuesto inorgánico sintético y/o de un producto mineral. Son apropiados los compuestos oxigenados de silicio, compuestos de magnesio, carbonatos metálicos de metales del segundo grupo principal del sistema periódico, fósforo rojo y compuestos de zinc o de aluminio.

De manera preferida, en el caso de los compuestos oxigenados de silicio se trata de sales y ésteres del ácido ortosilícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos, o de polvos de vidrio, de vidrio y un material cerámico o de un material cerámico; en el caso de los compuestos de magnesio se trata de hidróxido de magnesio, hidrotalcitas, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio y calcio; en el caso de los compuestos de zinc se trata de óxido, estannato, hidroxi-estannato, fosfato, borato o sulfuros de zinc; en el caso de los compuestos de aluminio se trata de hidróxido o fosfato de aluminio.

Preparación del agente ignifugante fosforado

El agente ignifugante fosforado conforme al invento se puede preparar, en una forma de realización, añadiendo un aditivo adicional en forma líquida, en un mezclador apropiado, al aducto de estireno y de un hipofosfito en movimiento en estado sólido y mezclando durante 0,1 a 100 horas a 20 hasta 200°C, y eventualmente a continuación secando a 20 hasta 400°C. Otros aditivos adicionales, que son sólidos a la temperatura ambiente, se añaden a esto en estado fundido.

El agente ignifugante fosforado conforme al invento se puede preparar, en una forma adicional de realización, añadiendo el otro aditivo adicional sólido, en un mezclador apropiado, al aducto de estireno y de un hipofosfito en movimiento en estado sólido, mezclando durante 0,1 a 100 horas y al mismo tiempo calentando hasta llegar al punto de fusión del otro aditivo adicional. Temperaturas apropiadas son las de 20 a 200°C.

Apropiados mezcladores pueden ser: tipos de mezcladores de reja de arado de la entidad Lödige, tipos de mezcladores con rendija anular de la entidad Lödige (p.ej. el tipo CB30), tipos de mezcladores Flexomix de la entidad Schugi, mezcladores de rendija anular del tipo HEC de la entidad Niro, mezcladores de capas anulares (p.ej. del tipo K-TTE4) de la entidad Drais/Mannheim, mezcladores Eirich (p.ej. del tipo R02), mezcladores de Henschel, mezcladores de Papenburg, mezcladores de Telschig (del tipo WPA6) y mezcladores en zigzag de la entidad Niro.

La mezcla de productos, que resulta en primer lugar, puede ser secada en un aparato secador apropiado o respectivamente puede ser atemperado para la constitución adicional de los granos. Secadores conformes al invento pueden ser: secadores en lecho fluido de la entidad Hosokawa Schugi (tipos: Schugi Fluid-Bed, secadores de lecho fluido Vometec), secadores de lecho turbulento de la entidad Waldner y respectivamente de la entidad Glatt, turbo-secadores en capa volante de la entidad Waldner, secadores Spin-flash (rotatorios-de evaporación súbita) de la entidad Anhydro, así como secadores de tambor.

ES 2 290 586 T3

Condiciones preferidas de funcionamiento en el secador de lecho fluido son: una temperatura de entrada del aire 120-280°C, una temperatura del producto de 20 a 200°C.

De manera preferida, el tamaño de partículas del agente ignifugante fosforado es de 0,1 a 2.000 μm , de manera especialmente preferida de 10 a 200 μm .

La humedad remanente del agente ignifugante fosforado conforme al invento es de 0,01 a 10%, de manera preferida de 0,05 a 1%.

La capacidad de corrimiento del agente ignifugante fosforado conforme al invento, determinada apoyándose en la norma DIN 53916 y expresada como la cotangente del ángulo de talud Φ , es de manera preferida de 1 a 2, de manera especialmente preferida de 1,2 a 1,8. La determinación de la capacidad de corrimiento se efectuó con el aparato de ensayo de acuerdo con PFRENGLE, indicado en la norma DIN 53.916. (DIN 53 916 (edición de Agosto de 1974): determinación de la capacidad de corrimiento de polvos y granulados).

La tendencia a desprender polvo fino del agente ignifugante fosforado conforme al invento es de 1 a 65%, de manera preferida de 5 a 60%. En un frasco de lavado se pesan e introducen 10 g del material que se ha de investigar. Con una corriente gaseosa de 1 l/min se conduce nitrógeno a través del material durante 20 min. La cantidad de polvo que queda después de esto, se pesa. La porción retirada es dividida por el pesaje de entrada y referida a 100%.

Masas de moldeo poliméricas

El invento se refiere además a masas de moldeo poliméricas ignifugadas.

Preferiblemente, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 1 a 50% en peso de un agente ignifugante fosforado

de 1 a 99% en peso de un polímero basado en poliestireno

de 0 a 60% en peso de aditivos

de 0 a 60 en peso de un material de carga.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 5 a 30% en peso de un agente ignifugante fosforado

de 5 a 90% en peso de un polímero basado en poliestireno

de 5 a 40% en peso de aditivos

de 5 a 40 en peso de un material de carga.

Polímero basado en poliestireno

Una aplicación preferida para el agente ignifugante fosforado conforme al invento, es la utilización como agente ignifugante en polímeros. Son especialmente preferidos los homo- y copolímeros vinil-aromáticos sobre la base de estireno, cloro-estireno, alfa-metil-estireno y p-metil-estireno. El peso molecular de estos polímeros, conocidos y obtenibles en el comercio, está situado por lo general en el intervalo de 1.500 a 2.000.000, de manera preferida en el intervalo de 50.000 a 1.000.000. En unas proporciones secundarias (de manera preferida no mayores que 20, en particular no mayores que 8% en peso), pueden participar en la constitución también comonomeros tales como (met) acrilonitrilo o ésteres de ácido (met)acrílico. Polímeros vinil-aromáticos especialmente preferidos son un poliestireno y un poliestireno modificado para ser resistente a los golpes. Se prefieren copolímeros de estireno y acrilonitrilo (copolímeros SAN, p.ej. como se describen en el documento DE 199 20 276 A1), copolímeros de alfa-metil-estireno y acrilonitrilo, copolímeros de estireno y metacrilato de metilo, copolímeros de estireno y anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno y maleimida, copolímeros de estireno y un acrilato, polímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), y sus mezclas preparadas. Se prefieren además polímeros de injerto, como se describen p.ej. en el documento DE 199 20 276 A1.

Tipos usuales en el comercio son un poliestireno (de BASF), Lacqrene (de Atofina), Styron (de Dow), etc.

Cuerpos moldeados de polímeros

El invento se refiere también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, que contienen la composición de agente ignifugante granular conforme al invento.

ES 2 290 586 T3

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen

de 1 a 50% en peso de un agente ignifugante fosforado

de 1 a 99% en peso de un polímero basado en poliestireno o mezclas de polímeros de este tipo

de 0 a 60% en peso de aditivos

de 0 a 60 en peso de un material de carga.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 5 a 30% en peso de un agente ignifugante fosforado

de 5 a 90% en peso de un polímero basado en poliestireno o mezclas de polímeros de este tipo

de 5 a 40% en peso de aditivos

de 5 a 40 en peso de un material de carga.

Asimismo es posible añadir los aditivos ignifugantes a un granulado o respectivamente a un polvo de polímero terminado y elaborar la mezcla directamente en una máquina de moldeo por inyección para dar piezas moldeadas.

Materiales de carga preferidos son vidrio (preferiblemente en forma de bolas o de fibras), óxidos y/o hidróxidos de los elementos de los grupos principales segundo y tercero del sistema periódico de los elementos (preferiblemente aluminio y magnesio), silicatos estratificados y minerales arcillosos, p.ej. bentonitas, montmorillonitas, hectoritas, saponitas, ácidos silícicos precipitados/pirógenos/cristalinos/amorfos, gredas.

Aditivos preferidos son agentes sinérgicos, antioxidantes, agentes fotoprotectores, agentes lubricantes y de deslizamiento, agentes colorantes, agentes de nucleación o agentes antiestáticos. Ejemplos de los aditivos utilizables se indican en el documento de solicitud de patente europea EP 0.584.567 A1.

Ejemplo 1

(Comparativo)

Mediando agitación, se disponen previamente 53 g (0,5 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, 15,6 g (0,15 moles) de estireno y 2,3 g de AIBN VAZO 64 (de Dupont-Biesteritz) en una mezcla de 243 g de etanol y 24 g de un ácido sulfúrico concentrado. La solución de reacción se hierve a reflujo (a aproximadamente 78°C) durante 6 h. Después de esto, se añaden otros 1,6 g adicionales de AIBN y se hierve durante otras 12 h adicionales. Después del enfriamiento, la solución se filtra y se concentra por evaporación hasta sequedad. El residuo se recoge en 100 g de agua y se extrae con 100 g de acetato de etilo, y el extracto se concentra por evaporación hasta sequedad. Se obtienen 14,3 g de un producto con un contenido de P de 7,5% en peso (rendimiento de P 6,9%).

Ejemplo 2

Mediando agitación, se disponen previamente 53 g (0,5 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, 51,9 g (0,5 moles) de estireno en una mezcla de 193 g de etanol y 24 g de un ácido sulfúrico concentrado. Mientras que la solución de reacción se hierve a reflujo (a aproximadamente 78°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente con una bomba 3,9 g de AIBN VAZO 64 (de Dupont-Biesteritz), que están disueltos en 50 g de etanol. La solución de reacción es elaborada como en el Ejemplo 1. Se obtienen 63,8 g de un producto con un contenido de P de 15,7% en peso (rendimiento de P 64,7%).

Ejemplo 3

Mediando agitación, se disponen previamente 53 g (0,5 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en una mezcla de 243 g de etanol y 24 g de un ácido sulfúrico concentrado. Mientras que la solución de reacción se hierve a reflujo (a aproximadamente 78°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente con una bomba 3,9 g de AIBN VAZO 64 (de Dupont-Biesteritz) y 51,9 g (0,5 moles) de estireno. La solución de reacción es elaborada como en el Ejemplo 1. Se obtienen 73,4 g de un producto con un contenido de P de 18,9% en peso (rendimiento de P 89,6%).

Ejemplo 4

Mediando agitación, se disponen previamente 26,5 g (0,25 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en una mezcla de 243 g de etanol y 24 g de un ácido sulfúrico concentrado. Mientras que la solución de reacción se hierve a reflujo (a aproximadamente 78°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente con una bomba 3,9 g de AIBN VAZO 64 (de Dupont-Biesteritz) y 51,9 g (0,5 moles) de estireno. La solución de reacción es elaborada como en el Ejemplo 1. Se obtienen 59,2 g de un producto con un contenido de P de 10,2% en peso (rendimiento de P 78,0%).

ES 2 290 586 T3

Ejemplo 5

Mediando agitación, se disponen previamente 26,5 g (0,25 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en una mezcla de 160 g de etanol, 80 g de agua y 24 g de un ácido sulfúrico concentrado. Mientras que la solución de reacción se hierve a reflujo (a aproximadamente 78°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente con una bomba 3,9 g de AIBN VAZO 64 (de Dupont-Biesteritz) y 51,9 g (0,5 moles) de estireno. La solución de reacción es elaborada como en el Ejemplo 1. Se obtienen 64,9 g de un producto con un contenido de P de 11,5% en peso (rendimiento de P 96,4%).

Ejemplo 6

Mediando agitación, se disponen previamente 5,3 g (0,05 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en una mezcla de 243 g de etanol y 24 g de un ácido sulfúrico concentrado. Mientras que la solución de reacción se hierve a reflujo (a aproximadamente 78°C) durante 10 h, se añaden dosificadamente con una bomba 3,9 g de AIBN VAZO 64 (de Dupont-Biesteritz) y 51,9 g (0,5 moles) de estireno. La solución de reacción es elaborada como en el Ejemplo 1. Se obtienen 49,7 g de un producto con un contenido de P de 2,7% en peso (rendimiento de P 86,6%).

Ejemplo 7

Mediando agitación, se disponen previamente 53 g (0,5 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en una mezcla de 243 g de etanol y 24 g de un ácido fosfórico concentrado. Mientras que la solución de reacción se hierve a reflujo (a aproximadamente 78°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente con una bomba 3,9 g de AIBN VAZO 64 (de Dupont-Biesteritz) y 51,9 g (0,5 moles) de estireno. La solución de reacción es elaborada como en el Ejemplo 1. Se obtienen 74,5 g de un producto con un contenido de P de 17,9% en peso (rendimiento de P 86,1%).

Ejemplo 8

Mediando agitación, se disponen previamente 26,5 g (0,25 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en 100 g de agua. Mientras que la solución de reacción se calienta (a aproximadamente 95°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente en cada caso con una bomba 2,9 g de persulfato de sodio (a su vez disuelto en 50 g de agua) y 51,9 g (0,5 moles) de estireno. La solución de reacción se acidifica con 24 g de un ácido sulfúrico concentrado y es elaborada como en el Ejemplo 1. Se obtienen 59,8 g de un producto con un contenido de P de 10,0% en peso (rendimiento de P 77,0%).

Ejemplo 9

Mediando agitación, se disponen previamente 39,8 g (0,38 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en una mezcla de 100 g de agua y 1,8 g de lauril-sulfato de sodio. Mientras que la solución de reacción se calienta (a aproximadamente 95°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente, en cada caso con una bomba, 0,4 g de persulfato de sodio (a su vez disuelto en 50 g de agua) y 58,9 g (0,5 moles) de alfa-metil-estireno. La solución de reacción se mezcla con 34,39 g de una solución acuosa de sulfato de aluminio (con 4,3% de aluminio). El producto precipitado se separa por filtración, se lava con 200 g de agua desmineralizada y se seca a 120°C durante 5 h. Se obtienen 82,32 g de un producto con un contenido de P de 12,37% en peso (rendimiento de P 86,5%).

Ejemplo 10

Sal de Al

Mediando agitación, se disponen previamente 53 g (0,5 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en una mezcla de 283 g de agua y 1,0 g de dodecil-benceno-sulfonato de sodio lineal. Mientras que la solución de reacción se calienta (a aproximadamente 95°C) durante 5 h, se añade dosificadamente con una bomba una mezcla de 0,2 g de hidroperóxido de pineno (activo en un 44%) y 51,9 g (0,5 moles) de estireno. La solución de reacción se mezcla con 42,1 g de una solución acuosa de sulfato de aluminio (con 4,3% de aluminio). El producto precipitado se separa por filtración, se lava con 200 g de agua desmineralizada y se seca a 120°C durante 5 h. Se obtienen 81,4 g de un producto con un contenido de P de 15,3% en peso (rendimiento de P 80,5%).

Ejemplo 11

Sal de Al

Mediando agitación, se disponen previamente 53 g (0,5 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato en 150 g de ácido acético glacial. Mientras que la solución de reacción se calienta (a aproximadamente 95°C) durante 5 h, se añaden dosificadamente, en cada caso con una bomba, una mezcla de 0,7 g de Wako V50 (hidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidino-propano), de Wako-Chemicals) en 25 g de ácido acético glacial y 50 g de agua, y respectivamente 51,9 g (0,5 moles) de estireno. Desde la solución de reacción se separa el disolvente por destilación en vacío y el residuo se completa con agua desmineralizada hasta llegar a 200 g de la masa total. La solución se mezcla con 46,5 g de una solución acuosa de sulfato de aluminio (con 4,3% de aluminio). El producto precipitado se separa por filtración, se lava con 200 g de agua desmineralizada y se seca durante 5 h a 120°C. Se obtienen 83,8 g de un producto con un contenido de P de 16,5% en peso (rendimiento de P 89,0%).

ES 2 290 586 T3

Ejemplo 12

19 partes del agente ignifugante del Ejemplo 3 se mezclan con 52 partes del poliestireno 2712 (de BASF AG) y 30 partes de fibras de vidrio, y se introducen en un extrusor de doble husillo (del tipo Leistritz LSM 30/34) a unas temperaturas de 250 a 300°C. El cordón de polímero homogeneizado se retira, se enfría en un baño de agua y a continuación se granula. Después de una suficiente desecación, los granulados fueron elaborados para dar cuerpos moldeados en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a unas temperaturas de la masa de 250 a 300°C. En el ensayo de incendio UL94 se consigue la clasificación V-O.

10 Ejemplo 13

23 partes del agente ignifugante del Ejemplo 10 se mezclan con 47 partes del poliestireno 2712 (de BASF AG) y 30 partes de fibras de vidrio, y se incorporan en un extrusor de doble husillo (del tipo Leistritz LSM 30/34) a unas temperaturas de 250 a 300°C. El cordón de polímero homogeneizado se retira, se enfría en un baño de agua y a continuación se granula. Después de una suficiente desecación, los granulados fueron elaborados para dar cuerpos moldeados en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a unas temperaturas de la masa de 250 a 310°C. En el ensayo de incendio UL94 se consigue la clasificación V-O.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Aducto de estireno y de un hipofosfito de la fórmula (I)



en la que

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, lineal o ramificado, arilo, aralquilo, oxoalquilo, oxoarilo, aminoalquilo y/o aminoarilo,

R_9 significa H o un radical de un agente iniciador de radicales

R_{10} significa H,

M^{x+} significa Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ge, Sn, Bi, Sb, Pb, Ti, TiO, Zr, ZrO, Zn, Fe, Ce, Mn, y/o una base nitrogenada protonada con la valencia x,

m significa = 1 ó 2 y

n significa = de 1 a 100 y representa el número de las unidades de estireno $C(Ph(R_1, R_2, R_3, R_4, R_5))R_6-CR_7R_8$ introducidas en el enlace P-H.

2. Aducto de estireno y de un hipofosfito de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ son iguales o diferentes y significan hidrógeno; metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo; i-propilo, i-butilo, t-butilo, neo-pentilo; fenilo; hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi; amino, metil-amino, etil-amino, propil-amino, butil-amino, N,N-dimetil-amino, -dietil-amino, -dipropil-amino, -dibutil-amino y n es = de 1 bis 10.

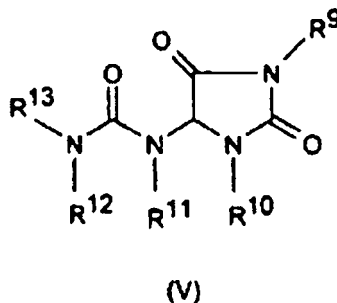
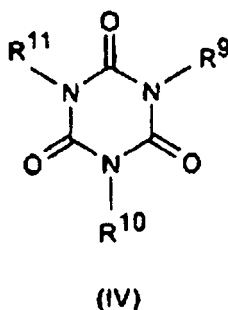
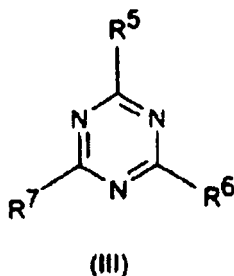
3. Aducto de estireno y de un hipofosfito de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque tiene un contenido de fósforo de 8 a 25% en peso.

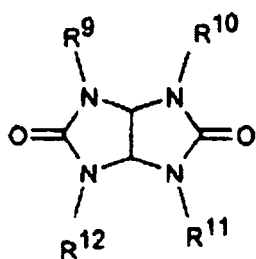
4. Aducto de estireno y de un hipofosfito de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque tiene un contenido de fósforo de 11 a 20% en peso.

5. Aducto de estireno y de un hipofosfito de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque tiene un tamaño de partículas de 10 a 100 μm , la proporción de las cadenas laterales R_9 que proceden del agente iniciador, está situada por debajo de 18%, y la capacidad de fijación de estireno es de 360 a 650 mg de estireno/g.

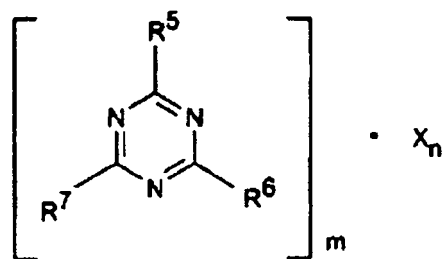
6. Agente ignifugante fosforado, que contiene de 50 a 99% en peso de un aducto de estireno y de un hipofosfito de las reivindicaciones 1 a 5, y de 1 a 50% en peso de uno o varios aditivos.

7. Agente ignifugante fosforado de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque en el caso del aditivo se trata de compuestos nitrogenados de las fórmulas (III) hasta (VIII), o de mezclas de polímeros de este tipo

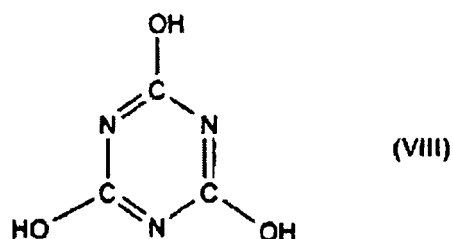
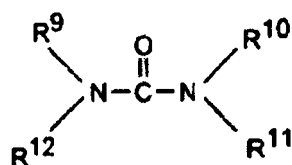




(VI)



(VII)



(VIII)

en las que

R^5 hasta R^7 significan hidrógeno, alquilo de C_1-C_8 , cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5-C_{16} , eventualmente sustituido con una función hidroxilo o hidroxilo-alquilo de C_1-C_4 , o significan alqueno de C_2-C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1-C_8 , arilo o arilalquilo de C_6-C_{12} , $-OR^8$ y $-N(R^8)R^9$, así como un radical alicíclico con N o aromático con N,

R^8 significa hidrógeno, alquilo de C_1-C_8 , cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5-C_{16} , eventualmente sustituido con una función hidroxilo o con una función hidroxilo-alquilo de C_1-C_4 , o significan alqueno de C_2-C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1-C_8 , arilo o arilalquilo de C_6-C_{12} ,

R^9 hasta R^{13} significan los mismos grupos que R^8 , así como $-OR^8$,

m y n independientemente uno de otro, significan 1, 2, 3 ó 4.

X significa ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

8. Agente ignífugo fosforado de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque en el caso del aditivo se trata de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melem y/o polifosfatos de melon; de productos de condensación de melamina tales como melam, melem y/o melon; de ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, dicianidamida y/o guanidina; fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(NH_4)_y H_{3-y} PO_4$ y respectivamente $(NH_4)_z (PO_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000; o se trata de un compuesto inorgánico sintético y/o de un producto mineral.

9. Agente ignífugo fosforado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, con un tamaño de partículas de 0,1 a 2.000 μm y con una humedad remanente de 0,01 a 10% en peso.

10. Agente ignífugo fosforado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 9, con un tamaño de partículas de 10 a 200 μm y con una humedad remanente de 0,05 a 1% en peso.

11. Masas de moldeo pulverulentas, que contienen

de 1 a 50% en peso del agente ignífugo fosforado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 10

de 1 a 99% en peso de un polímero basado en poliestireno, o mezclas de polímeros de este tipo

de 0 a 60% en peso de aditivos

de 0 a 60% en peso de un material de carga.

ES 2 290 586 T3

12. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, que contienen

de 1 a 50% en peso del agente ignifugante fosforado fósforo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 10

de 1 a 99% en peso de un polímero que se basa en poliestireno, o mezclas de polímeros de este tipo

de 0 a 60% en peso de aditivos

de 0 a 60% en peso de un material de de carga.

13. Revestimiento ignifugante intumescente que contiene

de 1 a 50% del agente ignifugante fosforado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 10.

de 0 a 60% de un polifosfato de amonio,

así como de 0 a 80% en peso de agentes aglutinantes, agentes formadores de espuma, materiales de carga y aditivos.