(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 845 930**

(51) Int. CI.:

C08K 5/5317 (2006.01)
C09K 21/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2015 PCT/US2015/031751**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16111717**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2015 E 15733003 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 3242912**

(54) Título: **Estabilización de proceso de composiciones poliméricas que comprenden retardadores de la llama que contienen fósforo**

(30) Prioridad:

09.01.2015 US 201562101789 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.07.2021

(73) Titular/es:

LANXESS CORPORATION (100.0%)
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112, US

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

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

Estabilización de proceso de composiciones poliméricas que comprenden retardadores de la llama que contienen fósforo

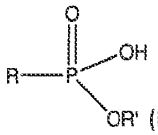
La estabilidad de procesamiento de composiciones poliméricas, por ejemplo, composiciones que contienen poliamida, HIPS, poliéster, etc., que se procesan en condiciones de alto estrés y comprenden un material retardante de la llama obtenido calentando sales de ácido fosfónico a temperaturas por encima de los 200ºC se mejora mediante la adición de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en arcillas de hidrotalcita, borato de calcio o cinc, óxido de calcio o cinc e hidróxido de calcio o cinc.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El uso de aditivos retardantes de la llama a polímeros, tales como poliolefinas, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, resinas epoxi, y otras resinas poliméricas termoplásticas o termoestables, se conoce desde hace tiempo. También se conoce ampliamente que la estabilidad de la composición retardante de la llama/polimérica resultante, por ejemplo, la estabilidad térmica a corto o largo plazo, estabilidad en caso de exposición a otros agentes medioambientales u otros componentes químicos, etc., puede verse comprometida dependiendo de las resinas y los retardadores de la llama particulares empleados. El procesamiento térmico de polímeros, por ejemplo, polímeros termoplásticos, elastoméricos o termoestables, expone a menudo una composición polimérica a altas temperaturas en condiciones severas.

Por ejemplo, algunos polímeros se procesan a altas temperaturas, por ejemplo, 200ºC, 220ºC, 250ºC o más, y muchos retardadores de la llama conocidos no son adecuados para su uso en estas condiciones, porque son demasiado volátiles, no suficientemente estables térmicamente, tienen un efecto adverso sobre las propiedades químicas o mecánicas de la resina, etc. Ciertos compuestos retardantes de la llama de organofósforo, tales como algunos ésteres de fosfato, pueden presentar también un efecto plastificante que puede afectar de manera adversa a las propiedades mecánicas de los polímeros a los que se añaden. Algunos compuestos no son estables en ciertos polímeros en condiciones de procesamiento, por ejemplo, algunos fosfatos son relativamente inestables a la hidrólisis, que puede no solo agotar el retardador de la llama, sino que puede dar como resultado una formación no deseada de diversos compuestos de ácido fosfórico y la degradación de la resina.

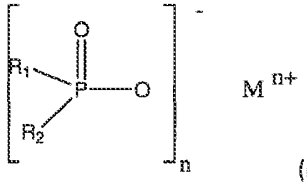
Sales de ácidos que contienen fósforo son aditivos retardantes de la llama conocidos, por ejemplo, la patente estadounidense 3.894.986 da a conocer poliésteres termoplásticos retardantes de la llama que contienen sales alcalinas de ácidos fosfóricos; el documento US 4.972.011 da a conocer sales de aluminio de ácidos alquilfosfónicos o ésteres monoalquílicos de ácidos alcano-fosfónicos, es decir, sales de compuestos de fórmula (Ia), en la que R es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o isopropilo, etc., y R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o isopropilo.



(Ia).

El documento DE 3833977 da a conocer la preparación de sales metálicas de compuestos de fórmula (Ia) por medio de reacciones de metilfosfinato de dimetilo y óxidos o hidróxidos metálicos en agua a altas presiones y temperaturas de desde 120 hasta 200ºC y aductos de estas sales con aminas tales como etilendiamina y melamina, y el uso de los aductos como retardadores de la llama en termoplásticos.

Las sales de ácidos fosfínicos, es decir, compuestos de fórmula (II), en la que R_1 y R_2 son alquilo o aromático a base de carbono, son también aditivos retardantes de la llama conocidos para polímeros termoplásticos.



(II).

Se conocen sales en las que M se selecciona de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Li, Na, K o base de nitrógeno protonada. Por ejemplo, los documentos US 5.780.534 y 6.013.707 dan a conocer que los fosfinatos de calcio y fosfinatos de aluminio de fórmula (II) se dice que son particularmente efectivos en poliéster.

Como es común con muchos sistemas retardantes de la llama, el rendimiento de derivados de ácidos que contienen fósforo puede potenciarse mediante la presencia de otros agentes retardantes de la llama, sinergistas y adyuvantes.

La patente estadounidense 6.472.448 da a conocer espuma de poliuretano rígida retardante de la llama, en la que una combinación de ácidos alquilfosfónicos oxalquilados y polifosfato de amonio está presente como retardador de la llama.

La patente estadounidense 6.365.071 da a conocer una combinación retardante de la llama sinérgica para polímeros termoplásticos, que comprende A) una sal fosfínica de la fórmula (II) anterior y B) un compuesto de nitrógeno tal como alantoína, benzoguanamina, glicolurilo, cianurato de urea, cianurato de melamina y fosfato de melamina.

La patente estadounidense 6.255.371 da a conocer una combinación retardante de la llama que comprende A) un fosfinato de la fórmula (II) anterior y B) productos de condensación o reacción de melamina, por ejemplo, polifosfato de melamina, polifosfato de melam y polifosfato de melem. La patente estadounidense 6.547.992 da a conocer una combinación retardante de la llama para polímeros termoplásticos que comprende fosfinatos y pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos y/o minerales que no contienen nitrógeno.

Los fosfinatos citados, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 6.365.071 y 6.255.371, se dice que son térmicamente estables, sin embargo, estos materiales no son necesariamente adecuados para su uso en todos los sistemas poliméricos y pueden crear problemas para el procesamiento en condiciones más exigentes o pueden carecer de la efectividad retardante de la llama necesaria para ciertos polímeros.

También se notifica que las sales metálicas de compuestos según la fórmula (Ia) son térmicamente estables, pero esto es naturalmente un término relativo. Tal como se da a conocer en el documento US 2007/0029532, la descomposición de tales sales de ácido fosfónico se conoce ampliamente a temperaturas que se encuentran durante el procesamiento de poliésteres y poliamidas, dañando los polímeros en el proceso.

La patente estadounidense 5.053.148 da a conocer espumas resistentes al calor obtenidas calentando fosfonatos metálicos o precursores de fosfonatos metálicos hasta temperaturas de más de 200ºC útiles, por ejemplo, como materiales de aislamiento eléctrico y/o térmico. También se da a conocer el uso de esta reacción para expandir o convertir en porosos otros sustratos. Tales sustratos incluyen, por ejemplo, polímeros termoplásticos o plásticos tales como poliésteres aromáticos, poliéteres, polisulfuros, poliamidas, policarbonatos, poliimidas, polisiloxanos o polifosfacenos, pueden introducirse en la operación de espumación como mezcla con fosfonatos metálicos y/o sus precursores.

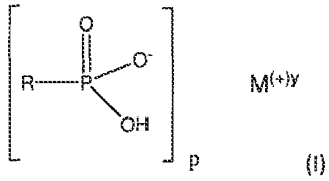
Aunque la patente estadounidense 5.053.148 puede sugerir que una poliamida porosa puede producirse calentando una mezcla de un fosfonato metálico y una poliamida según el “proceso de espumación”, nada en la patente estadounidense 5.053.148 aborda o refuta la divulgación del documento US 2007/0029532 que la descomposición de tales sales de ácido fosfónico a alta temperatura da “composiciones frágiles que no pueden usarse” como termoplástico de ingeniería. Además de sugerir que una espuma porosa puede producirse calentando fosfonato metálico y un polímero tal como poliamida, la patente estadounidense 5.053.148 no contiene ninguna mención de cuáles pueden ser las propiedades de un material no ejemplificado de este tipo.

La dificultad de procesar térmicamente ciertas resinas termoplásticas en presencia de sales metálicas de ácidos alquilfosfónicos, y las malas propiedades físicas de la composición polimérica obtenida de ese modo, se ha confirmado mediante experimentación.

Las solicitudes de patente estadounidense en tramitación junto con la presente n.^{os} 14/337.500 y 14/592.472 dan a conocer que los productos obtenidos calentando ciertas sales metálicas de ácidos alquilfosfónicos, tales como sales de aluminio, sales de calcio, sales de cinc, etc., a temperaturas superiores a 200ºC son térmicamente estables a temperaturas de más de 400ºC y pueden incorporarse térmicamente a muchas resinas poliméricas termoplásticas sin el impacto adverso sobre las propiedades físicas del polímero visto con muchas de las sales descritas anteriormente. Sin embargo, ciertos polímeros que contienen los retardadores de la llama de los documentos 14/337.500 y 14/592.472 que se procesan en condiciones extremadamente rigurosas pueden beneficiarse de una estabilización de proceso adicional.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Se ha encontrado que la adición de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en arcillas de hidrotalcita, borato de calcio o cinc, óxido de calcio o cinc e hidróxido de calcio o cinc a una composición polimérica que comprende un material retardante de la llama que contiene fósforo obtenido calentando una, o más de una, sal de ácido fosfónico, es decir, compuestos de fórmula (I)



en la que R es un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, p es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, desde 1 hasta 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, M es un metal, y es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, desde 1 hasta 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, a menudo 2 o 3, de modo que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión,

a temperaturas de 200ºC o más, por ejemplo, 220ºC o más, generalmente a temperaturas de 250ºC o más, por ejemplo, desde 250ºC hasta 400ºC o desde 260ºC hasta 360ºC,

proporciona composiciones retardantes de la llama que se procesan fácilmente en condiciones de procesamiento a alta temperatura y dan como resultado composiciones poliméricas y artículos con propiedades físicas conservadas excelentes.

También se proporciona un método para preparar una composición polimérica retardante de la llama, método que comprende añadir a una resina polimérica un material obtenido calentando compuestos de fórmula (I) en condiciones que transforman químicamente dichos compuestos en un material retardante de la llama térmicamente más estable, por ejemplo, un material del componente (b) anterior, y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en arcillas de hidrotalcita, borato de calcio o cinc, óxido de calcio o cinc e hidróxido de calcio o cinc, y entonces procesar la mezcla resultante a temperatura elevada, por ejemplo, mediante el procesamiento en estado fundido del polímero y los retardadores de la llama a temperatura elevada, tal como extrusión.

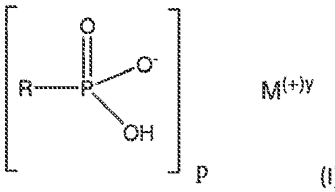
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona una composición polimérica que tiene propiedades retardantes de la llama excelentes y que presenta una procesabilidad sorprendentemente buena en condiciones exigentes, tal como extrusión a temperatura elevada, sin afectar negativamente a la propiedad física de la resina, concretamente:

Una composiciones poliméricas retardantes de la llama según la reivindicación 1 que comprende:

a) un polímero termoestable o termoplástico, por ejemplo, un polímero termoplástico,

b) desde el 1% hasta el 50%, en peso basado en el peso total de la composición retardante de la llama, de un material retardante de la llama obtenido calentando una, o más de una, sal de ácido fosfónico, es decir, compuestos de fórmula (I)



en la que R es un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, p es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, desde 1 hasta 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, M es un metal, y es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, desde 1 hasta 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, a menudo 2 o 3, de modo que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión,

a temperaturas de 200ºC o más, por ejemplo, 220ºC o más, generalmente a temperaturas de 250ºC o más, por ejemplo, desde 250ºC hasta 400ºC o desde 260ºC hasta 360ºC,

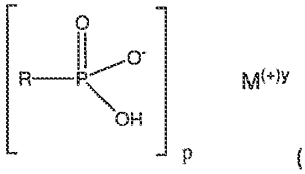
en la que dicho retardador de la llama comprende uno o más compuestos de la fórmula (IV) facilitada anteriormente, y

c) uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en arcillas de hidrotalcita, borato de calcio o cinc, óxido de calcio o cinc e hidróxido de calcio o cinc.

El polímero del componente a) no está limitado particularmente, pero en muchas realizaciones de la presente invención el polímero se selecciona, por ejemplo, de termoplásticos tales como poliolefinas termoplásticas, HIPS, poliésteres, policarbonatos, poliamidas y similares, así como resinas epoxi y otras resinas con propiedades similares. Como

retardador de la llama b), los materiales descritos en la solicitud de patente estadounidense en tramitación junto con la presente n.º 14/337.500 han mostrado ser altamente efectivos. Las arcillas y compuestos metálicos del componente c) son materiales normalmente conocidos ampliamente y disponibles comercialmente presentes frecuentemente en otras composiciones poliméricas como cargas, sinergistas, etc., sin embargo, se ha encontrado que ciertos materiales seleccionados de este grupo son efectivos en la estabilización de la composición polimérica/retardante de la llama de a) y b) en condiciones de procesamiento exigentes. Muchas realizaciones comprenden además retardadores de la llama, sinergistas, adyuvantes y otros aditivos comunes además de los componentes b) y c) anteriores.

Materiales útiles como retardador de la llama b) en la presente composición pueden encontrarse, por ejemplo, en las solicitudes de patente estadounidense en tramitación junto con la presente n.ºs 14/337.500 y 14/592.472, y en las mismas pueden encontrarse métodos para preparar el material. Estos retardadores de la llama se obtienen mediante la conversión térmica de sales de fórmula (I) antes de la incorporación a la composición polimérica. Como se muestra, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense n.º 14/337.500, los intentos por incorporar los compuestos de fórmula (I) directamente a polímeros a temperatura elevadas pueden provocar la degradación del polímero. En general, el material retardante de la llama de b) se obtiene calentando una, o más de una, sal de ácido fosfónico, es decir, compuestos de fórmula (I)



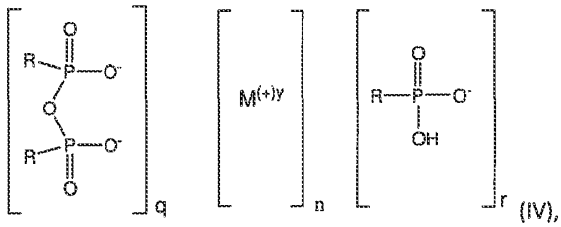
(I)

en la que R es un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, p es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, desde 1 hasta 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, M es un metal, y es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, desde 1 hasta 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, a menudo 2 o 3, de modo que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión,

a temperaturas de 200ºC o más, por ejemplo, 220ºC o más, generalmente a temperaturas de 250ºC o más, por ejemplo, desde 250ºC hasta 400ºC o desde 260ºC hasta 360ºC.

Por ejemplo, en la fórmula (I), $M^{(+)y}$, en el que y es 1, representa un monocatión tal como Li^+, Na^+ o K^+, $M^{(+)y}$, en el que y es 2, representa un dicatión tal como Mg^{++}, Ca^{++} o Zn^{++} y similares, $M^{(+)y}$, en el que y es 3, representa un tricatión tal como Al^{+++}, etc. Como es común con especies organometálicas, las fórmulas están idealizadas y los materiales de partida pueden incluir sales complejas o sales en las que ciertas valencias atómicas están compartidas, tal como cuando un único anión oxígeno está compartido entre dos cationes metálicos, etc. Normalmente, la sal de partida está equilibrada en cuanto a las cargas, es decir, es un compuesto de fórmula (I), en la que p = y, por ejemplo, cuando $M^{(+)y}$ es Na^+, p es 1, cuando M es Al^{+++} p es 3, etc.

Sin querer restringirse a la teoría, los datos analíticos sugieren que el material generado calentando compuestos de fórmula (I) a la temperatura listada comprende un compuesto o una mezcla de compuestos, uno o más de los cuales se cree que está representado genéricamente por la fórmula empírica (IV):



(IV),

en la que R y M son tal como se define para la fórmula (I), q es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, 1, 2 o 3, r es un número de desde 0 hasta 5, por ejemplo, 0, 1 o 2, a menudo 0 o 1, y es un número de desde 1 hasta 7, por ejemplo, desde 1 hasta 4, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, y n es 1 o 2, siempre que 2(q) +r = n(y). Se cree que más de un compuesto está presente normalmente en el material así generado.

Las sales de ácido fosfónico de fórmula (I) se conocen y diversos métodos para su preparación se describen en la técnica. Por ejemplo, el documento US 2006/0138391 da a conocer compuestos de fórmula (I), en la que R es hidrógeno, alquilo C_{1-18}, cicloalquilo C_{5-6}, alquenilo C_{2-6}, arilo C_{6-10} o aralquilo C_{7-11}, alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo que puede no estar sustituido o estar sustituido con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C_{1-4}, di-alquilamino C_{1-4}, alcoxi C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo C_{2-5}; y M puede seleccionarse de, por ejemplo, el grupo IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IVA, VA o VII de la tabla periódica, por ejemplo, Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Ge, B, Al, Cu, Fe, Sn o Sb, etc. Se observa que en el documento US 2006/0138391 ninguno de los compuestos correspondientes a la fórmula (I) anterior se calentó por encima de 200ºC o se combinó para dar una resina polimérica a temperatura elevada.

En algunas realizaciones de la invención, las sales de fórmula (I) comprenden compuestos, en los que R es un grupo alquilo C_{1-12}, arilo C_{6-10}, alquilarilo C_{7-18} o arilalquilo C_{7-18}, estando dichos grupos sustituidos adicionalmente tal como se describe en el documento US 2006/0138391, pero a menudo R es alquilo C_{1-12}, arilo C_{6-10}, alquilarilo C_{7-18} o arilalquilo C_{7-18} no sustituido. Por ejemplo, R es alquilo C_{1-6}, arilo C_6, alquilarilo C_{7-10} o arilalquilo C_{7-12}, por ejemplo, alquilo C_{1-4}, arilo C_6, alquilarilo C_{7-19} o arilalquilo C_{7-10}, sustituido o no sustituido, normalmente no sustituido,

Aunque en las realizaciones más generales de la invención $M^{(+)y}$ puede ser casi cualquier catión metálico, M se selecciona generalmente de Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ge, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Sn o Sb, por ejemplo, por ejemplo, Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Sn o Sb, en muchas realizaciones M es Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Sn o Sb, y en ciertas realizaciones M es Al, Zn o Ca. Por ejemplo, se consiguen resultados excelentes cuando M es Al o Ca.

R como alquilo es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene el número especificado de carbonos e incluye, por ejemplo, alquilo no ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, y alquilo no ramificado tal como iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, t-butilo, etilo hexilo, t-octilo y similares. Por ejemplo, R como alquilo es metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, t-butilo, a menudo R es metilo, etilo, propilo o isopropilo, por ejemplo, metilo.

Normalmente, cuando R es arilo, es fenilo o naftilo, por ejemplo, fenilo. Los ejemplos de R como alquilarilo incluyen fenilo sustituido con uno o más grupos alquilo, por ejemplo, grupos seleccionados de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, t-butilo y similares. Los ejemplos de R como arilalquilo incluyen, por ejemplo, bencilo, fenetilo, estirilo, cumilo, fenpropilo y similares. En una realización, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, fenilo o bencilo, por ejemplo, metilo o fenilo.

En ciertas realizaciones, por ejemplo, el material de partida es uno o más compuestos de fórmula (I), en la que R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo o fenilo, M es Al, Zn o Ca, y p es 2 o 3. En una realización particular, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo o fenilo, p = 3 y M es Al; en otra realización particular, R es metilo, etilo, propilo, isopropilo o fenilo, p = 2 y M es Zn o Ca, por ejemplo, Ca.

Normalmente, el tratamiento térmico de un compuesto de fórmula (I) tal como anteriormente genera un material que comprende más de un compuesto, al menos uno de los cuales se cree que está representado genéricamente por la fórmula empírica (IV) y productos de deshidratación complejos de los mismos. Como es común con especies organometálicas, la fórmula (IV) está idealizada y el producto puede incluir sales poliméricas, sales complejas, sales en las que se comparten ciertas valencias atómicas, etc.

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

El retardador de la llama de la invención es normalmente una mezcla de compuestos. Cuando se forma a partir de un compuesto de fórmula (I), en la que está presente un grupo R y un metal, se forma normalmente una mezcla de compuestos que comprende al menos un compuesto de fórmula (IV), en la que dicha mezcla y dicho compuesto o compuestos de fórmula (IV) comprenden ese un grupo R y ese un metal. En algunas realizaciones de la invención, el material retardante de la llama comprende una mezcla de compuestos, en la que está presente más de un grupo R y/o más de un metal, y en la que están presentes también una mezcla de compuestos de fórmula (IV) que comprende más de un grupo R y/o más de un metal. Los retardadores de la llama de la invención que comprenden compuestos que contienen más de un grupo R y/o más de un metal pueden formarse de diversas maneras.

En un primer método, que puede denominarse método de complejo de sal intermedio, uno o más compuestos de ácido fosfónico se tratan con uno o más compuestos metálicos apropiados para dar un complejo de sal intermedio correspondiente a la fórmula (I), complejo que comprende múltiples valores para R y/o M. A menudo, el metal, o al menos uno de los metales usados en la formación del complejo de sal intermedio, sería un metal bidentado o polidentado y puede formarse más de un complejo intermedio. Este complejo de sal se trata entonces térmicamente tal como se describió anteriormente para obtener un material retardante de la llama que comprende:

a) al menos un compuesto correspondiente a la fórmula (IV) que tiene más de un grupo R y/o más de un grupo M, y/o

b) están presentes una mezcla de compuestos correspondiente a la fórmula (IV), comprendiendo dicha mezcla compuestos con diferentes grupos R y/o diferentes grupos M.

Alternativamente, en un segundo método, que puede denominarse método de mezcla de sal íntima, dos o más sales de ácido fosfónico metálicas de fórmula (I) se juntan para formar una mezcla de sal íntima que comprende sales que tienen valores diferentes para R y/o M. Esta mezcla se somete entonces al tratamiento térmico descrito anteriormente para obtener un material retardante de la llama que comprende:

a) al menos un compuesto correspondiente a la fórmula (IV) que tiene más de un grupo R y/o más de un grupo M, y/o

b) están presentes una mezcla de compuestos correspondiente a la fórmula (IV), comprendiendo dicha mezcla compuestos con diferentes grupos R y/o diferentes grupos M.

Un tercer método para obtener materiales retardantes de la llama de la invención que comprenden compuestos de fórmula (IV) que tienen múltiples valores para R y/o M comprende calentar por separado dos o más sales de ácido fosfónico metálicas individuales de fórmula (I), que difieren por tener valores diferentes para R y/o M, tal como se describió anteriormente para obtener por separado dos o más materiales retardantes de la llama de la invención, que se mezclan posteriormente entre sí para formar una composición retardante de la llama mezclada.

La composición exacta que obtuvieron las mezclas mediante los tres procesos anteriores, es decir, el método de complejo de sal intermedio, el método de mezcla de sal íntima método y el mezclado de materiales retardantes de la llama obtenidos por separado, será generalmente diferente incluso cuando se parta de los mismos compuestos de ácido fosfónico y metales. Por tanto, generalmente se encuentran diferencias en las características físicas, la estabilidad, la miscibilidad y el rendimiento para los productos de los diferentes métodos.

Los compuestos del componente c) son materiales disponibles comercialmente ampliamente conocidos para un experto en la técnica. Las arcillas útiles en el componente c) pueden ser arcillas de hidrotalcita naturales o sintéticas, por ejemplo, la hidrotalcita sintética parcialmente deshidratada DHT-4A.

Puede esperarse que la arcilla, el compuesto metálico o la combinación de los mismos, exactos pueda variar dependiendo de la resina polimérica específica elegida. En realizaciones particulares, el componente c) es uno o más compuestos seleccionados de hidrotalcitas tal como DHT-4, boratos metálicos, óxidos metálicos e hidróxidos metálicos, en los que el metal es cinc o calcio. A menudo, una composición de la invención comprenderá tanto una arcilla como un borato, óxido o hidróxido de cinc o calcio.

Por ejemplo, se han obtenido resultados excelentes en composiciones de poliamida cargadas con vidrio que comprenden borato de cinc, óxido de calcio o hidróxido de calcio. Estos materiales particulares también pueden demostrar ser valiosos en otras resinas, por ejemplo, poliésteres, resinas epoxi, etc., pero no sería sorprendente si los materiales óptimos para una formulación de resina particular varían dependiendo de la resina. La elección óptima para el componente estabilizante c) puede establecerse por parte del profesional a la luz de esta divulgación siguiendo protocolos de laboratorio estándar.

El polímero de la composición retardante de la llama de la presente invención puede ser cualquier polímero conocido en la técnica, tal como homopolímeros y copolímeros de poliolefina, cauchos, poliésteres, resinas epoxi, poliuretanos, poli(tereftalatos de alquileno), polisulfonas, poliimidas, éteres de polifenileno, polímeros y copolímeros estirénicos, policarbonatos, polímeros acrílicos, poliamidas, poliacetales, resinas epoxi y polímeros biodegradables. También pueden usarse mezclas de diferentes polímeros, tales como mezclas de éter de polifenileno/resina estirénica, poli(cloruro de vinilo)/ABS u otros polímeros modificados en cuanto al impacto, tales como metacrilonitrilo y ABS que contiene α-metilestireno, y poliéster/ABS o policarbonato/ABS y poliéster más algún otro modificador del impacto. Tales polímeros están disponibles comercialmente o se preparan mediante medios ampliamente conocidos en la técnica.

Realizaciones particulares son para composiciones que comprenden polímeros termoplásticos que se procesan y/o se usan a altas temperaturas, por ejemplo, polímeros estirénicos incluyendo HIPS, poliolefinas, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, éteres de polifenileno y similares.

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

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

Las resinas de la serie de las poliamidas incluyen poliamidas derivadas de una diamina y un ácido dicarboxílico; poliamidas obtenidas de un ácido aminocarboxílico, si es necesario en combinación con una diamina y/o un ácido dicarboxílico; y poliamidas derivadas de una lactama, si es necesario en combinación con una diamina y/o un ácido

dicarboxílico. La poliamida también incluye una copoliamida derivada de al menos dos clases diferentes de componentes constituyentes de poliamida. Los ejemplos de resinas de la serie de las poliamidas incluyen poliamidas alifáticas tales como nailon 46, nailon 6, nailon 66, nailon 610, nailon 612, nailon 11 y nailon 12, poliamidas obtenidas de un ácido dicarboxílico aromático, por ejemplo, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, y una diamina alifática, por ejemplo, hexametilendiamina o nonametilendiamina, y poliamidas obtenidas de ácidos dicarboxílicos tanto aromáticos como alifáticos, por ejemplo, tanto ácido tereftálico como ácido adípico, y una diamina alifática, por ejemplo, hexametilendiamina, y otras. Estas poliamidas pueden usarse individualmente o en combinación.

En una realización de la invención, el polímero comprende una poliamida que se funde o se procesa normalmente a altas temperaturas, por ejemplo, 280ºC o más, 300ºC o más, en algunas realizaciones 320ºC o más, por ejemplo, 340ºC o más. Los ejemplos de poliamidas con puntos de fusión de 280ºC o más incluyen resinas termoplásticas tales como nailon 46, nailon 4T; poliamida MXD,6; poliamida 12,T; poliamida 10,T; poliamida 9,T; poliamida 6,T/6,6; poliamida 6,T/D,T; poliamida 6,6/6,T/6,I y poliamida 6/6,T y similares.

La concentración del retardador de la llama b) y del componente c) en la composición polimérica depende naturalmente de la composición química exacta del retardador de la llama, del polímero y de otros componentes encontrados en la composición polimérica final. Por ejemplo, el retardador de la llama b) puede estar presente en una concentración de desde el 1 hasta el 50%, por ejemplo, del 1 al 30%, en peso del peso total de la composición final. Normalmente habrá al menos el 2% de retardador de la llama b) presente, por ejemplo, el 3% o más, el 5% o más, el 10% o más, el 15% o más, el 20% o más o el 25% o más. En muchas realizaciones, el retardador de la llama b) está presente en cantidades de hasta el 45%, mientras que en otras realizaciones, la cantidad de retardador de la llama inventivo es el 40% de la composición polimérica o menos, por ejemplo, el 35% o menos. Obviamente, cuando se usa en combinación con otros retardadores de la llama o sinergistas retardantes de la llama, debería necesitarse menos retardador de la llama b).

El componente c) está presente en una cantidad que proporciona la mejora deseada en el procesamiento y las propiedades físicas de la composición. En algunas composiciones solo será necesaria una pequeña cantidad de componente c), por ejemplo, el 1%, el 2%, el 3%, el 4% o el 5% basado en el peso total de la composición, en otras realizaciones puede emplearse el 10%, el 15%, el 20%, el 25% o más.

Puede usarse cualquier técnica de combinación conocida para preparar la composición polimérica retardante de la llama de la invención, por ejemplo, los componentes b) y c) pueden introducirse en el polímero fundido mediante mezclado, extrusión, formación de fibras o de película, etc. En algunos casos, uno o ambos de b) y c) se introduce en el polímero en el momento de la formación o el curado del polímero, por ejemplo, se añade a un prepolímero de poliuretano antes de la reticulación o se añade a un compuesto de poliamina o de alquil-policarboxilo antes de la formación de la poliamida, o a una mezcla de epoxi antes del curado.

En una realización particular, se prepara una mezcla madre que comprende un polímero, componentes b), c) y otros aditivos opcionales tales como retardadores de la llama adicionales, sinergistas, adyuvantes, etc., y entonces se combina la mezcla madre en el polímero adicional y otros componentes opcionales. Por ejemplo, se prepara una mezcla madre que comprende 100 partes de poliamida, 130 partes de retardador de la llama b), 45 partes de un retardador de la llama adicional tal como el EXOLIT OP 1230 disponible comercialmente (de Clariant que contiene sal de dietoxifosfinato de aluminio) y 18 partes de borato de cinc y entonces se mezcla en una extrusora con poliamida adicional más fibra de vidrio para obtener una poliamida cargada con vidrio retardante de la llama, estabilizada, procesada.

En muchas realizaciones, la composición polimérica retardante de la llama según la invención comprende (a) el polímero, (b) el retardador de la llama, (c) el compuesto metálico o arcilla estabilizante, y (d) uno o más retardadores de la llama adicionales, y/o uno o más sinergistas o adyuvantes retardantes de la llama, que incluyen,

por ejemplo, otros retardadores de la llama tales como retardadores de la llama halogenados, retardadores de la llama de óxido de alquil- o arilfosfina, retardadores de la llama de fosfato de alquilo o arilo, fosfonatos de alquilo o arilo, fosfinatos de alquilo o arilo, y sales de ácido alquil- o arilfosfínico, por ejemplo, un tris(dialquilfosfinato) de aluminio tal como tris(dietilfosfinato) de aluminio,

y sinergistas o adyuvantes tales como por ejemplo,

negro de carbón, grafito, nanotubos de carbono, siliconas; éter de polifenileno (PPE), óxidos de fosfina y óxidos de polifosfina, por ejemplo, óxidos de fosfina bencílico, óxidos de polifosfina bencílicos y similares;

melamina, productos de condensación y derivados de melamina, sales de melamina tales como, pero sin limitarse a, melam, melem, melon, cianurato de melamina, borato de melamina, fosfatos de melamina, fosfatos metálicos de melamina y similares;

compuestos inorgánicos añadidos además de aquellos del componente c), incluyendo arcillas, sales metálicas tales como hidróxidos, óxidos, hidratos de óxido, boratos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, fosfitos, hipofosfitos, silicatos, sales metálicas mixtas, etc., por ejemplo, talco y otros silicatos de magnesio, silicato de calcio, aluminosilicato,

aluminosilicato como tubos huecos (DRAGONITE), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, sulfato de calcio, HALLOYSITE o fosfato de boro, molibdato de calcio, vermiculita exfoliada, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, sulfuro de cinc, molibdato de cinc (KEMGARD 911A/B), fosfato de cinc (KEMGARD 981), óxido o hidróxido de magnesio, óxido de aluminio, oxihidróxido de aluminio (boehmita), trihidrato de aluminio, sílice, óxido de estaño, óxido de antimonio (III y V) e hidrato de óxido, óxido de titanio, óxido de circonio y/o hidróxido de circonio y similares.

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

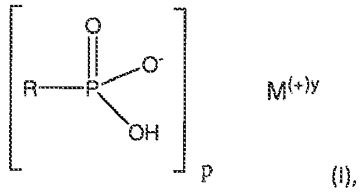
Igualmente, a menos que se especifique lo contrario, en el contexto de la presente solicitud, el término “fosfito” cuando se usa como componente en una “sal de fosfito”, tal como en fosfito metálico, etc., se refiere a un fosfito o hidrogenofosfito.

Por ejemplo, realizaciones particulares de la invención incluyen composiciones que comprenden

Una composición polimérica retardante de la llama que comprende:

a) un polímero termoestable o termoplástico;

b) desde el 1% hasta el 50%, en peso basado en el peso total de la composición polimérica retardante de la llama, de un material retardante de la llama obtenido mediante un proceso que comprende calentar a temperaturas de 200ºC o más desde 0,01 horas hasta 20 horas uno o más de un compuesto de fórmula (I)



(I),

en la que

R es alquilo C_{1-12}, arilo C_{6-10}, alquilarilo C_{7-18} o arilalquilo C_{7-18}, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo no están sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C_{1-4}, di-alquilamino C_{1-4}, alcoxi C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo C_{2-5};

M es un metal,

y es un número de desde 1 hasta 4, de modo que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y p es un número de desde 1 hasta 4;

en la que dicho retardador de la llama comprende uno o más compuestos de la fórmula (IV) anterior;

c) uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en arcillas de hidrotalcita, boratos metálicos, óxidos metálicos e hidróxidos metálicos, en los que el metal es cinc o calcio; y

d) uno o más retardadores de la llama adicionales, uno o más sinergistas y/o uno o más adyuvantes retardantes de la llama, por ejemplo, uno o más compuestos tales como retardadores de la llama halogenados, retardadores de la llama de fosfato de alquilo o arilo, fosfonatos de alquilo o arilo, fosfinatos de alquilo o arilo, y sales de alquilo o arilo ácidos fosfínicos, por ejemplo, un tris(dialquilfosfinato) de aluminio tal como tris(dietilfosfinato) de aluminio, negro de carbón, grafito, nanotubos de carbono, siliconas; éter de polifenileno (PPE), óxidos de fosfina y óxidos de polifosfina, por ejemplo, óxidos de fosfina bencílicos, óxidos de polifosfina bencílicos y similares, melamina, productos de condensación y derivados de melamina, sales de melamina tales como, melam, melem, melon, cianurato de melamina, borato de melamina, fosfatos de melamina, fosfatos metálicos de melamina y similares; arcillas distintas de hidrotalcitas, sales metálicas tales como hidróxidos, óxidos, hidratos de óxido, boratos, en los que el metal es distinto de cinc o calcio, carbonatos, sulfatos, fosfatos, fosfitos, hipofosfitos, silicatos, sales metálicas mixtas, etc., por ejemplo, talco y otros silicatos de magnesio, silicato de calcio, aluminosilicato, aluminosilicato como tubos huecos (DRAGONITE), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, sulfato de calcio, HALLOYSITE o fosfato de boro, molibdato de calcio, vermiculita exfoliada, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, sulfuro de cinc, molibdato de cinc (KEMGARD 911A/B), fosfato de cinc (KEMGARD 981), óxido o hidróxido de magnesio, óxido de aluminio, oxihidróxido de aluminio (boehmita), trihidrato de aluminio, sílice, óxido de estaño, óxido de antimonio (III y V) e hidrato de óxido, óxido de titanio, óxido de circonio y/o hidróxido de circonio y similares.

En algunas realizaciones particulares, la composición polimérica retardante de la llama comprende uno o más sinergistas o adyuvantes retardantes de la llama seleccionados de, por ejemplo, melamina, productos de condensación y derivados de melamina, sales de melamina, óxidos de fosfina y óxidos de polifosfina; hidróxidos, óxidos, hidratos de óxido, boratos metálicos, en los que el metal es distinto de cinc o calcio; fosfatos, fosfitos, silicatos y similares, por ejemplo, hidrogenofosfito de aluminio, melem, melam, melon, o un fosfato metálico de melamina, por ejemplo, un fosfato metálico de melamina en el que el metal comprende aluminio, magnesio o cinc.

En realizaciones particulares, el uno o más retardador de la llama adicional, sinergista o adyuvante retardante de la llama comprende un tris(dialquilfosfinato) de aluminio tal como tris(dietilfosfinato) de aluminio, hidrogenofosfito de aluminio, poliaril éter sustituido con óxido de metileno-difenilfosfina, xililenbis(óxido de difenilfosfina), 4,4'-bis(difenilfosfinilmetil)-1,1'-bifenilo, etilen-bis-1,2-bis-(9,10-dihidro-9-oxi-10-fosfafenantreno-10-óxido)etano, melem o pirofosfato de dimelamina-cinc.

Cuando está presente, un retardador de la llama adicional, sinergista o adyuvante d) está presente en un intervalo de 100:1 a 1:100 en peso de retardador de la llama b) con respecto al peso total de retardador de la llama adicional, sinergista y adyuvante. Dependiendo del retardador de la llama adicional, sinergista o adyuvante, pueden obtenerse resultados excelentes usando un intervalo de 10:1 a 1:10 en peso de retardador de la llama b) con respecto a retardador de la llama adicional, sinergista y/o adyuvante, por ejemplo, se usan relaciones en peso que oscilan entre 7:1 y 1:7, 6:1 y 1:6, 4:1 y 1:4, 3:1 y 1:3 y 2:1 y 1:2 con un buen beneficio.

La composición polimérica retardante de la llama de la invención contendrá también normalmente uno o más de los estabilizadores comunes u otros aditivos que se encuentran frecuentemente en la técnica, tal como antioxidantes fenólicos, estabilizadores de luz de amina impedida (HALS), los absorbedores de luz ultravioleta, fosfitos, fosfonitos, sales de metales alcalinos de ácidos grasos, hidrotalcitas, aceites de soja epoxidados, las hidroxilaminas, los óxidos de amina terciaria, lactonas, productos de reacción térmica de óxidos de amina terciaria, tiosinergistas, coestabilizadores básicos, por ejemplo, melamina, melem, etc., polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de Ca, estearoil-lactato de calcio, lactato de calcio, estearato de Zn, octoato de Zn, estearato de Mg, ricinoleato de Na y palmirato de K, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc, agentes de nucleación, agentes de clarificación, etc.

También pueden estar presentes otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, tintes, blanqueadores ópticos, otros agentes antideflagrantes, agentes antiestáticos, agentes de expansión, agentes antigoteo, por ejemplo, PTFE, y similares.

Opcionalmente, el polímero puede incluir cargas y agentes de refuerzo incluyendo compuestos metálicos y arcillas distintos de los seleccionados como componente c) de la invención, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbón y grafito. Tales cargas y agentes de refuerzo pueden estar presentes a menudo a concentraciones relativamente altas, incluyendo formulaciones en las que la carga o el refuerzo está presente en concentraciones de más del 50% en peso basado en el peso de la composición final. Más normalmente, las cargas y los agentes de refuerzo están presentes desde el 5 hasta el 50% en peso, por ejemplo, del 10 al 40% en peso o del 15 al 30% en peso basado en el peso de la composición polimérica total.

El procesamiento de diversas composiciones poliméricas retardantes de la llama a altas temperaturas y/o bajo alto estrés mecánico puede conducir a la degradación del retardador de la llama y/o polímero produciendo una composición final con propiedades malas. La adición de componente c) de la invención a una composición polimérica que comprende el retardador de la llama que contiene fosforo del componente b), estabiliza la composición retardante de la llama polimérica bajo los estreses del procesamiento a alta temperatura proporcionando composiciones poliméricas retardantes de la llama combinadas y artículos sin problemas con alta conservación de las propiedades físicas deseadas.

EJEMPLOS

Ejemplo comparativo 1:

Combinar una mezcla de 100 partes de poliamida 66, 26,8 partes del retardador de la llama obtenido mediante el tratamiento térmico de tris(metilfosfonato) de aluminio a 280ºC según la solicitud de patente estadounidense n.º 14/337.500, 9,7 partes de EXOLIT OP 1230 y 0,3 partes de LUWAX OP en una extrusora de doble husillo de 18 mm Leistriz, a la que se añadieron aguas abajo 58,6 partes de vidrio en un intento por preparar una formulación reforzada con vidrio al 30%, dio como resultado una degradación del polímero caracterizada por un aumento en la contrapresión, liberación de gases residuales, cambio de coloración, hinchamiento y la formación de un material tenaz.

Ejemplo 1:

Una mezcla madre de 100 partes de poliamida 66, 132,4 partes del retardador de la llama obtenido mediante el tratamiento térmico de tris(metilfosfonato) de aluminio a 280ºC según la solicitud de patente estadounidense n.º 14/337.500, 44,1 partes de EXOLIT OP 1230 y 17,6 partes de borato de cinc se preparó usando un Hake Rheocord 90. 100 partes de esta mezcla madre se mezclaron posteriormente con 133,8 partes de poliamida 66 en una extrusora de doble husillo de 18 mm Leistriz, añadiéndose aguas abajo 100,2 partes de vidrio para proporcionar satisfactoriamente una formulación de poliamida reforzada con vidrio al 30% como material blanco que se trenzaba bien.

Ejemplo 2:

Combinar una mezcla de poliamida 66, vidrio, el retardador de la llama obtenido mediante el tratamiento térmico de tris(etilfosfonato) de aluminio a 280ºC según la solicitud de patente estadounidense n.º 14/337.500, EXOLIT OP 1230 y un compuesto seleccionado de borato de cinc, óxido de cinc, óxido de calcio e hidróxido de calcio usando una extrusora de doble husillo de 18 mm Leistriz produce una poliamida reforzada con vidrio al 30%.

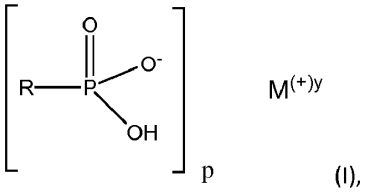
Intentos por repetir el ejemplo 2 con una mezcla que excluía el borato de cinc, óxido de cinc, óxido de calcio o hidróxido de calcio condujeron a la descomposición de la formulación polimérica.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición polimérica retardante de la llama que comprende:

a) un polímero termoestable o termoplástico;

b) desde el 1% hasta el 50%, en peso basado en el peso total de la composición polimérica retardante de la llama, de un material retardante de la llama obtenido mediante un proceso que comprende calentar a temperaturas de 200ºC o más desde 0,01 horas hasta 20 horas uno o más de un compuesto de fórmula (I)



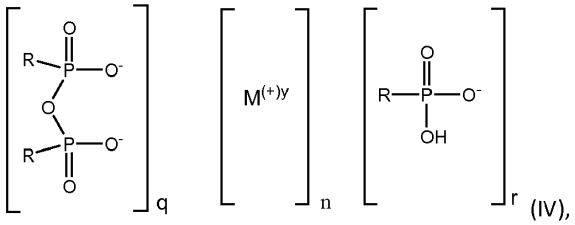
(I),

en la que

R es alquilo C_{1-12}, arilo C_{6-10}, alquilarilo C_{7-18} o arilalquilo C_{7-18}, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo no están sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C_{1-4}, di-alquilamino C_{1-4}, alcoxi C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo C_{2-5};

M es un metal,

y es un número de desde 1 hasta 4, de modo que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y p es un número de desde 1 hasta 4, comprendiendo dicho material retardante de la llama uno o más compuestos de fórmula (IV):



(IV),

en la que

R es alquilo C_{1-12}, arilo C_{6-10}, alquilarilo C_{7-18} o arilalquilo C_{7-18}, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo no están sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C_{1-4}, di-alquilamino C_{1-4}, alcoxi C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo C_{2-5};

M es un metal;

q es un número de desde 1 hasta 7; r es un número de desde 0 hasta 5; y es un número de desde 1 hasta 7; y n es 1 o 2, siempre que 2(q) +r = n(y); y

c) uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en arcillas de hidrotalcita, borato de calcio o cinc, óxido de calcio o cinc e hidróxido de calcio o cinc.

2.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación 1, que comprende (d) uno o más retardadores de la llama adicionales, uno o más sinergistas y/o uno o más adyuvantes retardantes de la llama seleccionados del grupo que consiste en retardadores de la llama halogenados; retardadores de la llama de óxido de alquil- o arilfosfina; retardadores de la llama de fosfato de alquilo o arilo; fosfonatos de alquilo o arilo; fosfinatos de alquilo o arilo; sales de ácido alquil- o arilfosfínico; negro de carbón; grafito; nanotubos de carbono; siliconas; éter de polifenileno; melamina; derivados de melamina; productos de condensación de melamina; sales de melamina; hidróxidos, óxidos, hidratos de óxido y boratos metálicos en los que el metal es distinto de cinc o calcio; carbonatos; sulfatos; sulfuros; fosfatos; fosfitos; carboxilatos; hipofosfitos; silicatos; o sales metálicas mixtas.

3.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación 2, en la que (d) comprende uno o más retardadores de la llama halogenados; retardadores de la llama de óxido de alquil- o arilfosfina; retardadores de la llama de fosfato de alquilo o arilo; fosfonatos de alquilo o arilo; fosfinatos de alquilo o arilo; sales de ácido alquil- o

arilfosfínico; negro de carbón; grafito; nanotubos de carbono; siliconas; éter de polifenileno; melamina; derivados de melamina; productos de condensación de melamina; o sales de melamina.

4.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación 1, en la que el material retardante de la llama (b) se obtiene mediante un proceso que comprende:

i) preparar un complejo de sal intermedio tratando uno o más compuestos de ácido fosfónico con uno o más compuestos metálicos apropiados para dar un complejo de sal intermedio correspondiente a la fórmula (I) que comprende múltiples valores para R y/o M, y entonces calentar el complejo de sal intermedio a temperaturas de 200ºC o más durante de 0,01 horas a 20 horas;

o

ii) preparar una mezcla de sal íntima combinando dos o más sales de ácido fosfónico metálicas individuales de fórmula (I) que tienen valores diferentes para R y/o M, y entonces calentar la mezcla de sal íntima a temperaturas de 200ºC o más durante de 0,01 horas a 20 horas;

o

(iii) calentar a temperaturas de 200ºC o más durante de 0,01 horas a 20 horas dos o más sales de ácido fosfónico metálicas independientes de fórmula (I), que difieren por tener valores diferentes para R y/o M para formar materiales retardantes de la llama individuales que se mezclan posteriormente entre sí para formar un material retardante de la llama mezclado.

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

6.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación 1, en la que M en la fórmula (I) es Al o Ca.

7.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación 1, en la que en la fórmula (I) R es alquilo C_{1-6}, arilo C_6, alquilarilo C_{7-10} o arilalquilo C_{7-12} no sustituido.

8.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación 6, en la que R es metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo o fenilo.

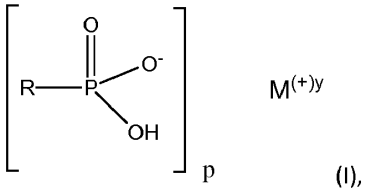
9.- La composición polimérica retardante de la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende uno o más de un homopolímero de poliolefina, copolímero de poliolefina, caucho, resina epoxi, poliéster, poliuretano, polisulfona, poliimida, éter de polifenileno, polímero estirénico, copolímero estirénico, policarbonato, polímero acrílico, poliamida, poliacetal, resina epoxi, polímero biodegradable o una mezcla de los mismos.

10.- La composición polimérica retardante de la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende uno o más de un polímero estirénico, poliolefina, poliéster, resina epoxi, policarbonato, poliamida o poliuretano.

11.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende además un agente de refuerzo.

12.- La composición polimérica retardante de la llama según la reivindicación una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el polímero termoestable o termoplástico comprende poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) cargado con vidrio, poli(tereftalato de etileno) cargado con vidrio, una resina epoxi reforzada con vidrio, una poliamida termoplástica o una poliamida termoplástica cargada con vidrio.

13.- Un método para preparar una composición polimérica retardante de la llama, método que comprende formar un material retardante de la llama calentando a temperaturas de 200ºC o más desde 0,01 horas hasta 20 horas uno o más de un compuesto de fórmula (I)



(I),

en la que

R es alquilo C_{1-12}, arilo C_{6-10}, alquilarilo C_{7-18} o arilalquilo C_{7-18}, en el que dicho alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo no están sustituidos o están sustituidos con halógeno, hidroxilo, amino, alquilamino C_{1-4}, di-alquilamino C_{1-4}, alcoxi C_{1-4}, carboxi o alcoxicarbonilo C_{2-5};

M es un metal,

y es un número de desde 1 hasta 4, de modo que $M^{(+)y}$ es un catión metálico en el que (+)y representa la carga asignada formalmente al catión, y p es un número de desde 1 hasta 4;

añadir a una resina polimérica

desde el 1% hasta el 50%, en peso basado en el peso total de la composición polimérica retardante de la llama, de dicho material retardante de la llama, y

uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en arcillas de hidrotalcita, borato de calcio o cinc, óxido de calcio o cinc e hidróxido de calcio o cinc;

y entonces procesar en estado fundido la mezcla resultante a temperatura elevada.