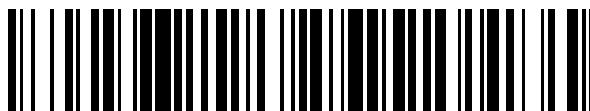


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 210**

51 Int. Cl.:

**C09K 21/14** (2006.01)

**C08F 230/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2014** **PCT/US2014/039353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014** **WO14193754**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2014** **E 14732746 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020** **EP 3004288**

54 Título: **Polímeros retardantes de llama no halógenos**

30 Prioridad:

**28.05.2013 US 201361827823 P**

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

**24.07.2020**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**  
**(100.0%)**  
**9911 Brecksville Road**  
**Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**LAI, JOHN TA-YUAN y**  
**CHOU, TI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

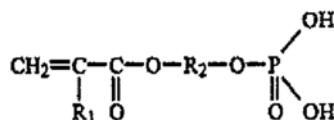
ES 2 775 210 T3

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

## 5 Antecedentes de la invención

Los halógenos, es decir, flúor, cloruro, bromo y yodo, pueden usarse en composiciones retardantes de llama. Sin embargo, los compuestos orgánicos que contienen halógenos pueden generar sustancias tóxicas, como la dioxina y el difurano, en la combustión. Los organohalógenos también pueden acumularse en el cuerpo humano durante largos períodos de tiempo y causar problemas hormonales. Además, se sabe que el flúor, el cloruro y el bromo en particular causan un agotamiento severo del ozono. Por esta razón, el uso de halógenos, ya sea como retardantes de llama o en otras aplicaciones, está cada vez más regulado. En consecuencia, existe la necesidad de retardantes de llama no halogenados.

20 Patente de los Estados Unidos Núm. 5.281.239 de Chatelin et al., emitida el 25 de enero de 1994, enseña un método para injertar un material fibroso con ésteres etilénicos de ácido fosfórico de fórmula general:



25 se muestra que la tasa de injerto del éster es menor que o igual al 20%.

30 que contiene fósforo.

35 que contienen fósforo y nitrógeno. Estas publicaciones solo enseñan compuestos que contienen ácido fosfórico tribásico y no enseñan la polimerización de los compuestos.

40 Estados Unidos Nº 7.829.629 de Ahn et al., depositada el 9 de noviembre de 2010. De manera similar, la publicación  
de los Estados Unidos Núm. 2007/0192966 a Cottrell et al., Publicada el 23 de agosto de 2007, enseña polímeros  
retardantes de llama que contienen fósforo que comprenden entre 10 y 100% en peso de unidades derivadas de  
monómero que contienen fósforo. Ninguna de las referencias mencionadas anteriormente enseña un polímero en el  
45 que los monómeros están en forma de complejo con una especie de amina. Estos polímeros serían altamente ácidos  
y perjudiciales para varios sustratos y, por lo tanto, una preocupación de transporte.

50 con el agua del grifo, la superficie perderá su retardo de llama.

55 compuesto que contiene fósforo radicalmente polimerizable al material de fibra celulósica, y una etapa de procesamiento de amina para agregar un compuesto de amina al material de fibra celulósica.

60 ácido (met)acrílico se disuelven en un disolvente inerte y se someten las últimas sustancias a una polimerización mediante el uso de radicales.

El documento JP 2012 012734 A proporciona una tela de fibra de celulosa retardante de llama a partir de un proceso que utiliza un procesamiento con haz de electrones. En la tela de fibra de celulosa retardante de llama, al menos un 0,1% en peso o más de un fosfato y al menos un 1% en peso de un compuesto de fosfato de vinilo están unidos covalentemente a una fibra de celulosa 1, y una poliamina se fija a una superficie de fibra de celulosa mediante un agente de reticulación.

El documento US 4 086 385 A describe polímeros de red que contienen fósforo y nitrógeno que se depositan y fijan en textiles celulósicos al impregnar el textil con una solución acuosa de un fosfonato de vinilo oligomérico y una polietilenamina o polietilenimina y eliminar el agua del textil impregnado para facilitar la interacción entre los componentes químicos.

Existe la necesidad de nuevos retardantes de llama no halogenados, y particularmente polímeros retardantes de llama no halogenados que se lavan menos fácilmente con agua.

## Resumen de la invención

Los inventores han descubierto nuevos monómeros retardantes de llama (FR) que se pueden polimerizar en nuevos polímeros retardantes de llama no halogenados.

Por lo tanto, en un aspecto más simple de la invención, se proporciona una nueva composición de monómero retardante de llama. La nueva composición de monómero retardante de llama comprende a) un grupo derivado de uno de un ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno, b) una porción de polifosfato, c) una especie de amina y d) un agente de reticulación que es resorcinol, catecol, dihidroxibenceno alquilado o mezclas de los mismos. En la nueva composición de monómero retardante de llama, (a) se une covalentemente directamente o a través de un grupo de unión a b), formando una unidad de monómero precursor. Además, la especie de amina de c) está en forma de complejo con la porción de polifosfato unido por enlace covalente de b) en la unidad monomérica precursora.

En una realización, la nueva composición de monómero retardante de llama se puede producir haciendo reaccionar la unidad de monómero precursor con la especie de amina.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un polímero retardante de llama. El polímero retardante de llama puede ser un homopolímero de unidades monoméricas retardantes de llama equivalentes, es decir, derivadas de la nueva composición de monómero retardante de llama, o un copolímero de unidades monoméricas equivalentes a las nuevas composiciones monoméricas retardantes de llama que tienen diferentes a), b) y c).

En una realización, el polímero retardante de llama puede comprender adicionalmente unidades monoméricas equivalentes a monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato. En dicha realización, al menos el 20% de los monómeros en el polímero son unidades monoméricas equivalentes a las nuevas composiciones de monómeros retardantes de llama del aspecto más simple de la invención, y del 0,1% a aproximadamente el 80% de los monómeros en el polímero pueden ser unidades monoméricas equivalentes a los monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato. Dicho copolímero puede estar compuesto por al menos 1% en peso de P y tener un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos aproximadamente 1000 g/mol.

En otra realización de la invención, al menos el 90% de los monómeros en el polímero retardante de llama puede comprender una combinación de unidades monoméricas equivalentes a los monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato y unidades monoméricas equivalentes a las nuevas composiciones de monómeros retardantes de llama del aspecto más simple de la invención.

En un aspecto de la invención, se puede producir un polímero retardante de llama por varias rutas.

En una realización, la nueva composición de monómero retardante de llama del aspecto más simple se puede polimerizar mediante radicales para formar un polímero retardante de llama.

En otra realización, el polímero retardante de llama se puede producir polimerizando radicalmente las unidades monoméricas precursoras y haciendo reaccionar posteriormente el producto polimerizado con la especie de amina.

En cualquier realización del proceso, las unidades de monómero etilénicamente insaturadas que no están unidas covalentemente a una porción de polifosfato pueden incluirse en la polimerización de radicales libres.

En otro aspecto de la invención, se proporcionan composiciones retardantes de llama. La composición retardante de llama puede comprender los polímeros retardantes de llama junto con otros aditivos. En particular, se pueden mezclar aditivos tales como aditivos retardantes de llama y otros polímeros en las composiciones retardantes de llama junto con el polímero retardante de llama.

También se proporciona un método para mejorar la capacidad de un polímero retardante de llama no halógeno para

resistir el lavado con agua corriente, que comprende preparar el polímero retardante de llama no halógeno con un agente de reticulación, en el que el agente de reticulación es resorcinol, catecol, hidroquinona, mono metil éter hidroquinina o un dihidroxibenceno alquilado.

- 5 Además, se proporciona un método para mantener el retardo de llama en una superficie contactada o contactable con agua, que comprende aplicar a la superficie un polímero como se describe en este documento.

Descripción detallada de la invención

- 10 A continuación, se describirán varias características y realizaciones preferidas a modo de ilustración no limitativa.

Todos los rangos y límites de relación descritos en la especificación y las reivindicaciones pueden combinarse de cualquier manera. Debe entenderse que, a menos que se indique específicamente lo contrario, las referencias a "un", "una" y/o "el", "la" pueden incluir uno o más de uno, y esa referencia a un elemento en singular también puede incluir el elemento en el plural.

El término "% en peso" significa el número de partes en peso de ingrediente por 100 partes en peso de la composición o material del que forma parte el ingrediente.

- 20 Como se usa en este documento, una porción de polifosfato se refiere específicamente a un grupo que contiene un átomo de fósforo unido a tres iones de oxígeno (fosfonato) o un átomo de fósforo unido a cuatro iones de oxígeno (fosfato). La porción de polifosfato puede contener mono, di, tri fosfato o superior, o un mono- y/o difosfonato, y en particular un monofosfato, difosfato, trifosfato o monofosfonato. Preferiblemente, la porción de polifosfato es un mono, di o trifosfato.

- 25 Como se usa en el presente documento, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente hidrocarbonado. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

- 30 (i) sustituyentes de hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), sustituyentes alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos sustituidos por aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo);
- 35 (ii) sustituyentes de hidrocarburos sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxi, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi);
- 40 (iii) sustituyentes hetero, es decir, sustituyentes que, si bien tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen otro carbono que no sea carbono en un anillo o cadena compuesto de otra manera de átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno, y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Como se usa en el presente documento, un grupo alquilo que contiene un átomo de oxígeno se denomina grupo alcoxilo.

- 45 El término "recubrimiento" se usa en el presente documento para referirse a impregnación, saturación, rodillo, brocha, pulverización, recubrimiento de espuma y cortina y procedimientos similares.

- La expresión "()", como "(met)", "(alqu)" o "(alquil)", se usa para indicar que el sustituyente particular en un nombre químico está opcionalmente presente, pero puede estar ausente. Por ejemplo, el término "(met)acrilato" puede usarse para referirse a acrilato o metacrilato.

- 50 Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización en la que las moléculas de uno o más monómeros están unidas para formar moléculas grandes cuyo peso molecular es un múltiplo de uno o más monómeros. Estos polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros. Estos polímeros pueden ser polímeros lineales, polímeros ramificados, polímeros reticulados, o una mezcla de dos o más de los mismos.

- El término "homopolímero" se usa en el presente documento para referirse a un polímero resultante de la polimerización de un monómero único.

- 60 El término "copolímero" se usa en el presente documento para referirse a un polímero resultante de la polimerización de dos o más monómeros químicamente distintos.

- El término "polímero lineal" se refiere a un polímero en el que las moléculas forman largas cadenas sin ramificaciones o estructuras reticuladas.

El término "polímero ramificado" se refiere a un polímero en el que las moléculas forman una cadena principal o esqueleto de polímero y una o más cadenas relativamente cortas adicionales están unidas a la cadena principal o esqueleto de polímero.

- 5 El término "polímero reticulado" se refiere a un polímero en el que las moléculas de polímero están unidas entre sí en puntos en sus estructuras que no son en los extremos de las cadenas de polímero.

- 10 El término polímero "libre de halógeno" o "no halogenado" se refiere a un polímero que no tiene átomos de halógeno unidos. En una realización, el polímero sin halógeno es un polímero sin cloro. El término "libre de halógeno" no excluye el halógeno que puede estar presente en niveles de contaminación, por ejemplo, niveles de hasta aproximadamente 5% en peso, y en una realización de hasta aproximadamente 2% en peso, y en una realización de hasta aproximadamente 1% en peso, y en una realización hasta aproximadamente 0,5% en peso, y en una realización hasta aproximadamente 0,2% en peso, y en una realización hasta aproximadamente 0,1% en peso.

- 15 Se reconoce que cuando se polimeriza un monómero, la unidad monomérica resultante dentro del polímero tendrá una estructura ligeramente alterada del monómero de partida. La unidad monomérica es equivalente, es decir, derivada o derivable del monómero inicial, que tiene los mismos átomos en las mismas posiciones relativas entre sí que en el monómero, solo el doble enlace carbono a carbono del monómero se convierte en un carbono al enlace simple de carbono en la unidad monomérica y el exceso de electrones de esa conversión del monómero se usan para unir cada unidad monomérica a átomos de carbono adyacentes en una unidad repetitiva adyacente del polímero. Debe apreciarse que la referencia en el presente documento a un polímero que comprende un monómero significa que el polímero está compuesto de unidades monoméricas equivalentes, es decir, derivadas o derivables del monómero.

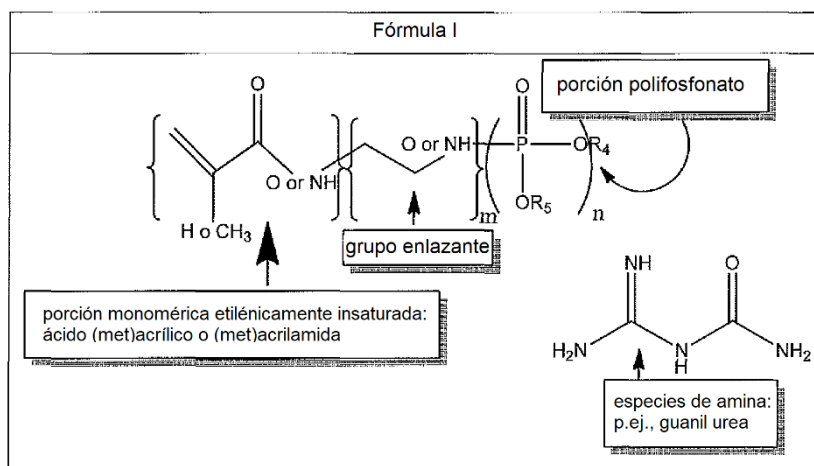
- 25 En un aspecto más simple de la invención, se proporciona una nueva composición de monómero retardante de llama. La nueva composición de monómero retardante de llama comprende a) un monómero etilénicamente insaturado, que es un grupo derivado de uno de un ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno, b) una porción de polifosfato, c) una especie de amina y d) un agente de reticulación que es resorcinol, catecol, dihidroxibenceno alquilado o mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, el vinilbenceno puede ser estireno o un vinilbenceno sustituido con alquilo, tal como, por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno, 1-metil-2-vinilbenceno, 1-metil-3-vinilbenceno o 1-metil-4-vinilbenceno.

- 30 Como el monómero etilénicamente insaturado, también se contempla, por ejemplo, el 2-hidroxiethyl (met)acrilato (HEMA). Alternativamente, se contemplan otros monómeros tales como (met)acrilato de hidroxipropilo o (met)acrilato de 4-hidroxibutilo. Asimismo, se contemplan 2-hidroxiethyl (met)acrilamida, hidroxipropil (met)acrilamida y (met)acrilato de polietilenglicol.

- 35 En la nueva composición de monómero retardante de llama, uno de los monómeros etilénicamente insaturados de a) está unido covalentemente directamente o mediante un grupo de enlace a la porción de polifosfato de b), formando una unidad de monómero precursor. Además, la especie de amina de c) forma un complejo, típicamente una sal, con la porción de polifosfato unido covalentemente de b) en la unidad de monómero precursor. Por lo tanto, aunque los monómeros etilénicamente insaturados de a), la porción de polifosfato de b) y las especies de amina de c) se describen por separado, en la nueva composición de monómero retardante de llama las especies de amina están presentes en forma de complejo con la porción de polifosfato y la porción de polifosfato está unida covalentemente a los monómeros etilénicamente insaturados de a).

- 45 Un monómero retardante de llama es aquel que imparte retardo de llama a un polímero en el que se incorpora.

- 50 Las realizaciones de ejemplo de la nueva composición de monómero retardante de llama pueden ser, por ejemplo, ésteres de fosfato de 2-hidroxiethylmetacrilato formando complejos con guanilurea y ésteres fosfónicos de 2-hidroxiethylmetacrilato formando complejos con guanilurea. Sin desear limitarse a la teoría, la nueva composición de monómero retardante de llama puede estar representada, por ejemplo, por la nueva composición de monómero retardante de llama de fórmula I.



En algunas realizaciones de la invención, el término "derivado" puede significar derivado o derivable. En algunas realizaciones, el monómero que contiene fósforo puede derivar o deriva de ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Por derivable, se entiende que la derivación del monómero es posible a partir de ácido (met)acrílico o (met)acrilamida, pero también puede derivarse de otros materiales, como otras fuentes de ácido (met)acrílico, por ejemplo, (met)acrilonitrilo en una reacción de Ritter. En otro ejemplo, el monómero retardante de llama derivado de ácido (met)acrílico puede prepararse usando un éster de ácido (met)acrílico. En casos como los ejemplos anteriores, el producto de monómero contiene el ácido (met)acrílico o la porción (met)acrilamida exactamente igual que si se derivara del ácido (met)acrílico o (met)acrilamida.

Como se indicó anteriormente, una unidad de monómero precursor se forma a partir de una porción de polifosfato y un monómero etilénicamente insaturado de a). La porción de polifosfonato puede ser un compuesto polifosfato o monofosfonato de fórmula  $-R_3X-[P(=O)(OR_5)O]_nR_4$ , o  $-R_3-P(=O)(OR_4)(OR_5)$ , donde:

X es O o NH,

$R_3$  es un grupo enlazante hidrocarbilo  $C_0$ - $C_{50}$  que tiene átomos de oxígeno y/o de nitrógeno sustituidos por hasta 20 átomos de carbono,

n puede estar entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10, o entre aproximadamente 1 a aproximadamente 8, o entre aproximadamente 1 a aproximadamente 6, y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3,

$R_4$  es H,  $M^+$ , arilo o alquilo,

$R_5$  es H, o  $M^+$ , y

$M^+$  es un contraión seleccionado de los elementos de los Grupos I y II de la tabla periódica, o amonio.

Como se usa en el presente documento, amonio significa  $NH_4$ , o mono-, di-, tri- o tetra-alquil-amonio.

En algunas realizaciones, la porción de polifosfato puede contener un ácido tribásico de fósforo. En algunas realizaciones, la porción de polifosfato puede derivarse de monofosfato de carboxietilo, monofosfonato de carboxietilo, monofosfato de carboamidoetilo, monofosfonato de carboamidoetilo, monofosfato de fenetilo o monofosfonato de fenetilo.

A menudo, la unidad de monómero precursor, es decir, la unidad compuesta por el ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno unida covalentemente a una porción de polifosfato, se puede comprar comercialmente, pero las unidades de monómero precursor no comerciales están también contempladas en este documento. A menudo, las unidades de monómeros precursores comerciales son mezclas, como, por ejemplo, Sipomer™ PAM-4000 disponible de Rhodia, que es una parte principal del éster monofosfato de 2-hidroxietil (met)acrilato (HEMA) y una parte menor éster fosfato de bis(2-hidroxietil(met)acrilato). Dichas mezclas se contemplan en el presente documento, así como las unidades monoméricas precursoras que son composiciones puras. El polifosfato de HEMA también se puede hacer directamente de HEMA y pentóxido de fósforo o ácido fosfórico. Alternativamente, otros monómeros como el (met)acrilato de hidroxipropilo o el (met)acrilato de 4-hidroxibutilo podría usarse en lugar de HEMA. Algunos otros ejemplos de unidades de monómeros precursores pueden incluir, éster fosfato de (met)acrilato de polietilenglicol (disponible como PAM-100 de Rhodia), éster fosfato de (met)acrilato de polipropilenglicol (disponible como PAM-200 de Rhodia), ácido metacrilamidoetilfosfónico, ácido vinilbencenofosfónico, ácido vinilfosfónico y ácido isopropenilfosfónico.

En general, las especies de amina c) puede tener un peso molecular de aproximadamente 17 a aproximadamente 3000 g/mol. Las especies de aminas adecuadas para la nueva composición de monómero retardante de llama pueden derivarse, por ejemplo, de dicianidamida, alquilaminas, tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, trietanolamina y dimetilamina, o guanidina. Otros ejemplos de compuestos de amina adecuados son urea, alquilureas

sustituidas, tiourea, alquilo tiourea, cianamida, etilendiurea, anilina, etilenaminas, guanidina, guanamina, benzoguanamina, acetoguanamina, glicolurilo, acrilamida, metacrilamida, melamina, benceno sulfonamida, naftaleno sulfonamida, tolueno sulfonamida, amelina, amelida, guanazol, fenilguanazol, carbamoilguanazol, dihidroietilenurea, etilenurea, propilen urea, melem ( $C_6H_6N_{10}$ ), melam ( $C_6H_6N_{11}$ ), octadecilamida, glicina, y sus mezclas. Un ejemplo específico de una especie de amina adecuada para usar en la nueva composición de monómero retardante de llama puede ser guanilurea, que puede derivarse de diciandiamida y agua.

Otro aspecto de la invención es un polímero retardante de llama. En una realización, los polímeros retardantes de llama pueden ser homopolímeros o copolímeros que comprenden las nuevas composiciones de monómeros retardantes de llama del aspecto más simple de la invención. En otra realización, los polímeros retardantes de llama pueden ser un copolímero de A) al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturado que no está unido covalentemente a una porción de polifosfato, y B) las nuevas composiciones de monómeros retardantes de llama del aspecto más simple de la invención. Como copolímero, el polímero puede contener una o más de las mismas o diferentes unidades de monómero etilénicamente insaturado de A) y/o una o más de las mismas o diferentes composiciones de monómero retardante de llama novedosas de B).

El polímero incluye un agente de reticulación seleccionado de resorcinol, catecol, dihidroxibenceno alquilado y mezclas de los mismos. El agente de reticulación puede estar presente desde aproximadamente un 0,1% en peso a aproximadamente 20% en peso del polímero, o de 0,5 a aproximadamente 15% en peso, o de 1,0 a aproximadamente 10,0% en peso.

La adición de un agente de reticulación a menudo mejora la capacidad del polímero para permanecer adherido a una superficie, tal como medios de filtración fibrosos, después de ser lavado por agua, en particular agua no desmineralizada, tal como agua corriente. Aquí se describe un método para mejorar el rendimiento de la combustión vertical de un polímero retardante de llama no halógeno después del remojo en agua en comparación con el polímero sin reticulación, preparando el polímero con un agente de reticulación. El ensayo para la combustión vertical se describe a continuación en el Ejemplo 1. En una realización, se proporciona un método para mejorar la capacidad de un polímero retardante de llama no halógeno para resistir el lavado con agua corriente, que comprende preparar el polímero retardante de llama no halógeno con un agente de reticulación, en el que el agente de reticulación es resorcinol, catecol, hidroquinona, mono metil éter hidroquinina o un dihidroxibenceno alquilado. En una realización adicional, se proporciona un método para mantener el retardo de llama en una superficie contactada o contactable con agua, que comprende aplicar a la superficie un polímero retardante de llama compuesto de unidades monoméricas equivalentes a la composición de monómero retardante de llama como se discute aquí, incluyendo un agente de reticulación que es resorcinol, catecol, dihidroxibenceno alquilado o mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, las unidades de monómero etilénicamente insaturadas de A) pueden ser de 0% o 0,1% de los monómeros en el polímero a aproximadamente el 80% de los monómeros en el polímero. Asimismo, hasta aproximadamente el 65% de los monómeros en el polímero retardante de llama pueden ser unidades monoméricas etilénicamente insaturadas de A). Alternativamente, hasta aproximadamente el 70% o el 75% de los monómeros pueden ser unidades monoméricas etilénicamente insaturadas de A).

Las unidades monoméricas etilénicamente insaturadas de A) de la presente invención pueden servir, entre otras cosas, para proporcionar características físicas particulares al polímero. Por lo tanto, un experto habitual en la técnica puede elegir el monómero etilénicamente insaturado apropiado para el polímero retardante de llama basado en las características físicas particulares deseadas para una aplicación particular del polímero retardante de llama.

Algunos ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados no unidos covalentemente a una porción de polifosfato adecuado para su uso en el polímero retardante de llama pueden ser, por ejemplo, uno o más de estireno, alquil (met)acrilatos  $C_1$ - $C_{40}$ , (met)acrilamidas  $C_1$ - $C_{40}$ , acrilamida, N-metilolacrilamida (NMA), acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, hidroxialquil (met)acrilatos  $C_1$ - $C_{40}$ , metacrilato de (acetoacetoxi)etilo, hidroxialquil(met)acrilamida  $C_1$ - $C_{40}$ , acrilamida de diacetona, ésteres de vinilo, butadieno, isopreno y compuestos diméricos o multi-derivados de los mismos. Además, aunque el polímero retardante de llama puede estar no halogenado, monómeros halogenados etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, cloruro de vinilo también se contemplan en el presente documento como unidades de monómero etilénicamente insaturadas adecuadas de A) en los polímeros retardante de llamas.

En el polímero retardante de llama de acuerdo con la invención, al menos el 20% de los monómeros en el polímero se seleccionan de la nueva composición de monómero retardante de llama. También se contempla que hasta el 100% de los monómeros que forman el polímero retardante de llama pueden ser la nueva composición de monómero retardante de llama. También se contempla que al menos el 30%, al menos el 40% o al menos el 50% de los monómeros en el polímero retardante de llama pueden ser la nueva composición de monómero retardante de llama. En ciertos polímeros retardantes de llama de acuerdo con la invención, al menos el 35%, al menos el 45% y al menos el 55% de los monómeros pueden ser la nueva composición de monómeros retardante de llamas.

En algunas realizaciones, al menos el 80%, o al menos el 85%, o al menos el 90%, y en algunas realizaciones, al menos el 95% de los monómeros en el polímero comprenden una combinación de los monómeros etilénicamente

insaturados que no están covalentemente unidos a una porción de polifosfato y a las nuevas composiciones monoméricas retardantes de llama.

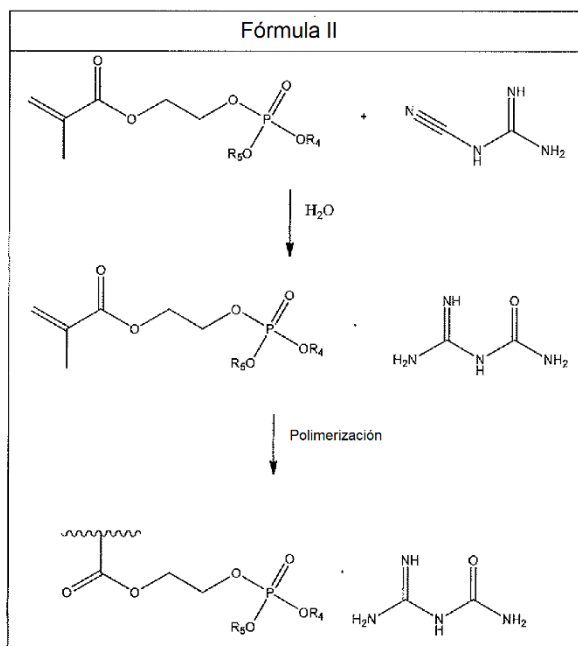
Preferiblemente, el polímero retardante de llama está compuesto por al menos un 1% en peso de fósforo y tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos aproximadamente 1000 g/mol. En otras realizaciones, el polímero retardante de llama puede contener fósforo de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 15% en peso, o de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 14% en peso, o de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10% en peso. En una realización, el polímero retardante de llama contiene al menos 7% en peso de fósforo y en otra el polímero retardante de llama contiene aproximadamente 9% en peso de fósforo y en otro 10,6% en peso de fósforo.

El Mn del polímero retardante de llama debe ser de al menos 1000 g/mol. El Mn también puede ser de aproximadamente 50.000 g/mol a aproximadamente 1.000.000 g/mol, o de aproximadamente 100.000 g/mol a aproximadamente 750.000 g/mol. En una realización, el Mn del polímero retardante de llama puede ser de aproximadamente 200.000 g/mol a aproximadamente 500.000 g/mol.

Sorprendentemente, los polímeros retardantes de llama compuestos por nuevas composiciones de monómeros retardantes de llama proporcionan un mejor rendimiento retardante de llama que los polímeros similares que no incluyen una especie de polifosfato/amina.

#### Proceso

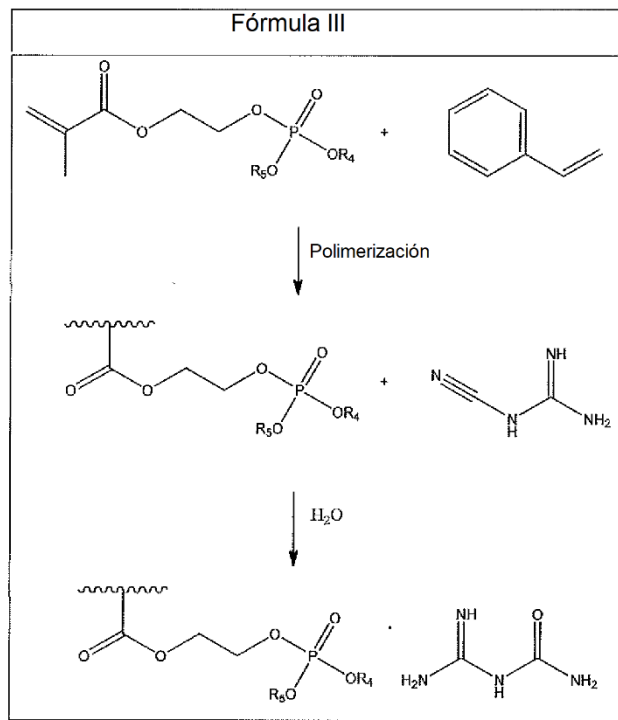
En una realización preferida, el polímero retardante de llama se puede producir produciendo primero una mezcla de al menos una nueva composición de monómero retardante de llama, y posteriormente polimerizando sin radicales la mezcla para formar un polímero retardante de llama, por ejemplo, como se muestra en la fórmula II.



Además, se pueden agregar suficientes unidades de monómero etilénicamente insaturado de A) a la mezcla de polimerización de la al menos una nueva composición de monómero retardante de llama para que la polimerización dé como resultado un polímero retardante de llama en el que entre 0% a aproximadamente 80% (o de aproximadamente 0,1 a 75%, o 1 a 65% o 5 a 55%) de los monómeros son unidades monoméricas etilénicamente insaturadas de A) y al menos el 20% de los monómeros son al menos una nueva composición de monómero retardante de llama. Al emplear el proceso anterior, se puede producir un polímero retardante de llama en el que hasta el 80%, o hasta el 85%, o hasta el 90% de las unidades de monómero en el polímero pueden ser la nueva composición de monómero retardante de llama. Asimismo, hasta el 95% o hasta el 100% de las unidades de monómero en el polímero pueden ser la nueva composición de monómero retardante de llama.

La mezcla de al menos una nueva composición de monómero retardante de llama se puede producir, en una realización, haciendo reaccionar una mezcla de al menos una unidad de monómero precursor con una mezcla de al menos una especie de amina durante 10 minutos y 8 horas, preferiblemente aproximadamente 1 y 5 horas, a una temperatura de entre aproximadamente 20 °C y 100 °C, preferiblemente 70 °C a 95 °C, para formar la mezcla de al menos una nueva composición de monómero retardante de llama.

En una realización alternativa, el polímero retardante de llama puede producirse produciendo primero un polímero precursor polymerizando radicalmente unidades monoméricas precursoras junto con suficientes unidades monoméricas etilénicamente insaturadas de A) para producir un polímero en el que desde el 0% a aproximadamente el 80% de los monómeros son unidades monoméricas etilénicamente insaturadas de A) y al menos el 20% de los monómeros son unidades monoméricas precursoras. Después de la polimerización, el polímero precursor puede reaccionar con suficientes especies de aminas para formar complejos con las porciones de polifosfato en las unidades de monómero precursor, como se muestra, por ejemplo, en la fórmula III.



Al emplear el proceso anterior, se puede producir un polímero retardante de llama en el que hasta el 30%, o hasta el 35%, o hasta el 40% de las unidades de monómero en el polímero pueden unirse covalentemente con porciones de polifosfato.

En cualquier proceso, se agrega un agente de reticulación, como se discutió anteriormente, a la mezcla de composición retardante de llama que contiene el polímero retardante de llama. Por ejemplo, se puede agregar resorcinol, es decir, dihidroxibenceno, a una mezcla de reacción completa que contiene el polímero retardante de llama.

En particular, se puede introducir un contraión en el compuesto durante el ajuste del pH. Por ejemplo, se puede emplear NaOH, KOH, hidróxido de amonio o hidróxido de alquilamonio para el ajuste del pH, dando como resultado la sustitución del hidrógeno de uno o ambos de los hidroxilos con un contraión, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , amonio o alquilamonio.

En algunas realizaciones, se puede emplear un catalizador de polimerización u otro catalizador estándar para ayudar a la polimerización. Ejemplos de catalizadores de polimerización pueden ser sales de hipofosfito de metal alcalino, tales como hipofosfito de sodio, fosfitos de metal alcalino, polifosfatos de metal alcalino, dihidrógeno fosfatos de metal alcalino, ácidos polifosfóricos y ácidos alquilfosfónicos. En el caso de que se produzca una nueva composición de monómero retardante de llama y luego se polimerice, el uso de un catalizador de polimerización puede dar como resultado hasta el 95%, o hasta el 97,5%, o incluso hasta el 100% de las unidades de monómero en el polímero unido covalentemente con porciones de polifosfato. Del mismo modo, en el caso de que la polimerización tenga lugar antes de la formación de complejos, el uso de un catalizador de polimerización puede dar como resultado hasta el 80%, o hasta el 85%, o hasta el 88%, o incluso hasta el 90% de las unidades de monómero en el polímero covalentemente unido con porciones de polifosfato. El solvente puede emplearse en cualquier punto de los procesos, incluso durante la adición y reacción de los monómeros de vinilo utilizados en la polimerización.

En cualquiera de las realizaciones de los procesos para producir los polímeros retardantes de llama, la mezcla de al menos una unidad de monómero precursor se puede obtener comercialmente, o mediante procesos fácilmente conocidos por los expertos en la técnica.

En una realización, la al menos una unidad de monómero precursor puede prepararse directamente a partir de la reacción de un (met)acrilato de alcoxilo con pentóxido de fósforo en agua.

En el proceso para producir el polímero retardante de llama, la relación de polifosfato respecto a especie de amina (P:N) en la etapa de reacción de la especie de amina puede ser de aproximadamente 1:0,2 a aproximadamente 1:15. La relación P:N también puede ser de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:10, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:5. Además, en cualquiera de las realizaciones, la etapa de reacción de la especie de amina se puede realizar en presencia de agua. En particular, la etapa de reacción puede completarse haciendo reaccionar las unidades monoméricas precursoras o el polímero precursor con dicianidamida y agua. La reacción con dicianidamida y agua dará como resultado la producción de una guanilurea, que la guanilurea puede formar un complejo con la porción de polifosfato en las unidades monoméricas precursoras. La reacción de formación de complejos puede dar como resultado otros subproductos, que se contemplan en este documento.

En cualquier realización, la polimerización por radicales libres o la copolimerización de los monómeros puede ser por cualquier proceso de polimerización, tal como, por ejemplo, por polimerización por dispersión, polimerización en solución, fotopolimerización o polimerización por radiación. Se puede usar polimerización en emulsión. Los monómeros se pueden emulsionar con un agente tensioactivo o dispersante aniónico, catiónico o no iónico, o mezclas compatibles de los mismos, tales como una mezcla de un agente tensioactivo aniónico y no iónico, utilizando, por ejemplo, desde aproximadamente un 0,05% a aproximadamente un 5% en peso de un agente tensioactivo o dispersante basado en el peso del monómero. Los agentes de dispersión catiónica adecuados incluyen cloruro de lauril piridinio, acetato de cetildimetilamina y cloruro de alquildimetilbencilamonio, en el que el grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono. Los agentes dispersantes aniónicos adecuados incluyen, por ejemplo, sulfatos de alcohol graso alcalino, tales como laurilsulfato de sodio; arilalquil sulfonatos, tales como isopropilbencenosulfonato de potasio; alquil sulfosuccinatos alcalinos, tales como octil sulfosuccinato de sodio; y sulfatos o sulfonatos de arilalquilpolietoxietanol alcalino, tales como sulfato de t-octilfenoxipolietoxietilo de sodio, que tiene de 1 a 5 unidades de oxietileno. Los agentes dispersantes no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alquil fenoxipolietoxietanoles que tienen grupos alquilo de aproximadamente 7 a 18 átomos de carbono y de aproximadamente 6 a aproximadamente 60 unidades de oxietileno tales como, por ejemplo, heptil fenoxipolietoxietanoles; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido oleico, o mezclas de ácidos tales como los que se encuentran en aceites altos que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes de octilo, decilo, laurilo o cetilo que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de aminas de cadena larga o ramificada como dodecil amina, hexadecil amina y octadecil amina, que contiene de 6 a 60 unidades de oxietileno; y copolímeros en bloque de secciones de óxido de etileno combinadas con una o más secciones hidrófobas de óxido de propileno. Los polímeros de alto peso molecular tales como hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, ácido poliacrílico y alcohol polivinílico, pueden usarse como estabilizadores de emulsión y coloides protectores. Alternativamente, los monómeros pueden polimerizarse sin un tensioactivo.

La polimerización puede iniciarse en presencia de un polímero de emulsión preformado de tamaño de partícula pequeño (por ejemplo, polimerización de semillas), o sin sembrar. La polimerización sembrada puede producir una dispersión acuosa de polímero de látex que tiene un tamaño de partícula más uniforme que la polimerización no sembrada.

Los agentes de transferencia de cadena se pueden usar para controlar el peso molecular e incluyen mercaptanos, policaptanos, alcoholes y compuestos de halógeno usados en la mezcla de polimerización para moderar el peso molecular del aglutinante polimérico. Generalmente, se puede usar de 0% a aproximadamente 3% en peso, basado en el peso del aglutinante polimérico, de alquil mercaptanos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, ácido mercaptopropiónico o ésteres de ácido mercaptopropiónico.

El proceso de polimerización puede comprender un proceso por lotes, un proceso continuo, un proceso por etapas o un proceso que implica cualquier otro método. Cada etapa de un proceso por etapas puede incorporar iniciación térmica o redox de polimerización. Se puede preparar una emulsión de monómero que contiene todos o una parte de los monómeros a polimerizar en una etapa dada usando los monómeros, agua y emulsionantes. Se puede preparar por separado una solución de iniciador en agua. La emulsión de monómero y la solución de iniciador se pueden alimentar conjuntamente al recipiente de polimerización a lo largo de la polimerización en emulsión de cualquier etapa del proceso. El recipiente de reacción en sí también puede contener inicialmente una emulsión de inicio y además puede contener adicionalmente una carga inicial de iniciador de polimerización. La temperatura de los contenidos del recipiente de reacción se puede controlar enfriando para eliminar el calor generado por la reacción de polimerización o calentando el recipiente de reacción. Se pueden alimentar simultáneamente varias emulsiones de monómero en el recipiente de reacción. Cuando se emulsionan múltiples emulsiones de monómero, pueden ser de una composición de monómero retardante de llama novedosa diferente. La secuencia y las velocidades a las que se alimentan conjuntamente las emulsiones de monómeros pueden alterarse durante el proceso de polimerización en emulsión. Después de que se haya completado la adición de la(s) primera(s) emulsión(es) de monómero, la mezcla de reacción de polimerización puede mantenerse a cierta temperatura durante un tiempo y/o tratarse con un inhibidor de polimerización antes de la polimerización de la(s) emulsión(es) de monómero subsiguiente(s). De manera similar, después de que se haya completado la adición de la(s) emulsión(es) final(es) de monómero, la mezcla de reacción de polimerización puede mantenerse a cierta temperatura durante un tiempo y/o tratarse con un inhibidor de polimerización antes de enfriar a temperatura ambiente.

El pH de los polímeros se puede ajustar a aproximadamente 3,0 a aproximadamente 10,0 en la premezcla o en el polímero en emulsión con una base comúnmente utilizada, tal como, por ejemplo, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o potasio, hidróxido de magnesio o tri(m)etilamina.

#### Composiciones retardantes de llama

Los polímeros retardantes de llama pueden contener ingredientes convencionales tales como disolventes, plastificantes, pigmentos, colorantes, rellenos, emulsionantes, tensioactivos, espesantes, modificadores de la reología, aditivos de estabilización del calor y la radiación, antiespumantes, agentes niveladores, agentes anti-cráteres, rellenos, inhibidores de sedimentación, absorbentes UV, antioxidantes, retardantes de llama, etc. Puede contener otras especies poliméricas tales como polímeros adicionales en forma de mezclas, redes interpenetrantes, etc.

En una realización, los polímeros retardantes de llama pueden mezclarse con aditivos retardantes de llama adicionales, que son bien conocidos en la literatura y la técnica. Los aditivos retardantes de llama ejemplares incluyen retardantes de llama no halógenos, tales como melamina y derivados de melamina, tales como cianurato de melamina, borato de melamina, fosfato de melamina, molibdato de melamina; boratos; fosfatos orgánicos, fosfinatos orgánicos como, por ejemplo, Exolit™ OP 1230 y 1311 disponibles de Clariant, y compuestos que contienen fósforo, como 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, cloruro de tetraquis(hidroximetil)fosfonio y bis[tetraquis(hidroximetil)fosfonio]sulfato; compuestos inorgánicos como trihidrato de aluminio, óxido de antimonio, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, arcilla y talco. Aunque, en algunas realizaciones, los polímeros retardantes de llama se desean que no estén halogenados, se contempla mezclar los polímeros retardantes de llama con retardantes de llama halogenados, tales como compuestos clorados y bromados, tales como éter de pentabromodifenilo, éter de octabromodifenilo, éter de decabromodifenilo y hexabromociclododecano. . A menudo se usa más de un retardante de llama y con frecuencia se combinan 3 o más retardantes de llama en las formulaciones de retardantes de llama. El nivel de retardantes de llama usados junto con los polímeros y copolímeros retardantes de llama de la presente invención puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de aditivo retardante de llama por 100 partes en peso del polímero retardante de llama.

Como los monómeros etilénicamente insaturados se pueden elegir para impartir propiedades físicas particulares al polímero retardante de llama, se pueden mezclar polímeros adicionales con los polímeros y copolímeros retardantes de llama de la presente invención para producir mezclas de retardo de llama adicional o con ciertas propiedades físicas. Los ejemplos de otros polímeros que pueden mezclarse pueden incluir polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliurea, polímeros de poliéster, polímeros de poliacrilato, resinas fenólicas o mezclas de los mismos.

El polímero puede combinarse con otros polímeros comerciales o dispersiones de polímeros por métodos conocidos por los expertos en la técnica. El polímero puede usarse para formar híbridos con otros polímeros tales como uretanos o siliconas. Esto se puede hacer polimerizando monómeros adicionales mediante polimerización en emulsión o suspensión en presencia del polímero, mezclando el polímero con otros polímeros preformados o sintetizando el polímero en presencia de otros polímeros.

En una realización, el polímero se puede mezclar con una resina fenólica en una reacción de condensación, que contiene preferiblemente 0,5-10% en peso de N-metilol (met)acrilamida (NMA).

Se pueden añadir adyuvantes útiles en la preparación del polímero y/o en su uso posterior durante o después de la reacción de polimerización. Estos pueden incluir tensioactivos auxiliares; antiespumantes tales como, por ejemplo, SURFYNOL™ 104E y Nopco™ NXZ usados a un nivel de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1% en peso basado en el peso de la mezcla de monómeros; agentes de nivelación tales como, por ejemplo, Sag™ Silicone Antifoam 47, usado a un nivel de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1% en peso basado en el peso de la mezcla de monómeros; antioxidantes tales como, por ejemplo, MAROXOL™ 20 e IRGANOX™ 1010 usados a un nivel de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso basado en el peso de la mezcla de monómeros; plastificantes tales como, por ejemplo, plastificante FLEXOL™; y conservantes tales como, por ejemplo, KATHON™ a un nivel de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 partes por millón (ppm), o PROXEL™ GXL a un nivel de aproximadamente 300 a aproximadamente 500 ppm.

#### Aplicaciones de retardante de llama

En una realización, las composiciones retardantes de llama descritas anteriormente pueden emplearse como un recubrimiento para medios de filtración fibrosos. El uso de las composiciones retardantes de llama ha exhibido una ventaja particular en los medios de filtro fibrosos al mejorar la resistencia al fuego sin afectar negativamente la permeabilidad al aire o la caída de presión a través del filtro fibroso. Es decir, los medios de filtro fibrosos recubiertos con las nuevas composiciones retardantes de llama tienen una mejor permeabilidad al aire y exhiben caídas de presión más bajas que las composiciones retardantes de llama de la técnica anterior.

Los medios de filtración fibrosos pueden incluir a) tela de filtración también conocida como "papel" o productos

enrollados; b) tejidos de filtración sintéticos a menudo denominados "no tejidos", como polipropileno, polietileno, poliestireno y poliolefinas relacionadas; fibra de vidrio; microfibras de vidrio; poliamidas tales como nylon (6 y 6/6), Kevlar, Nomex; poliésteres tales como Dacron; poliácridatos, polimetacrilatos, poliacronitrilo como Orion, cloruros de polivinilo y materiales relacionados, como Saran; politetrafluoroetileno; poliuretanos; copolímeros de los materiales anteriores; y combinaciones de los mismos; c) tela de filtración natural tal como celulosa y otros medios de filtración basados en papel; lana; algodón; cáñamo; fibra de vidrio; microfibras de vidrio, fibras de carbono; y combinaciones de los mismos; y d) tejido hecho de fibras como algodón, nylon 6, politetrafluoroetileno (PTFE), nylon 6.6, nylon 11, nylon 12, halar (E-CTFE), poliéster PBT, poliéster PET, polipropileno, acrílicos, fluoruro de polivinil-den (PVDF), sulfuro de polifosfato (PPS) y polietileno de alta densidad, (e) auxiliares de filtración como adsorbentes como tierra de diatomeas, perlita, carbón activado, negro de carbón y materiales relacionados, antracita, sílices, alúminas y combinaciones de los mismos. Se pueden usar combinaciones de medios de filtro.

Los tipos de filtros que pueden recubrirse con la composición de recubrimiento incluyen almohadillas de filtro, bolsas de filtro, cartuchos de filtro, filtros plegados, filtros de membrana, filtro de colador, pantallas, filtros de vela, filtros de plástico, filtros de cerámica, prensas de filtro, filtros de correa, filtros de tambor giratorio, filtros de hoja, filtros de placa, filtros de disco, "filtros precubiertos", un lecho de filtro en un elemento o soporte del filtro y filtros de aire.

Los filtros recubiertos pueden ser útiles para la filtración de gases para la eliminación de contaminantes sólidos que están ejemplificados por partículas de suciedad, polvo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , arcillas, partículas metálicas sólidas, materiales de carbono como negro de carbón y carbón activado, partículas en la industria, y combinaciones de los mismos, para la eliminación de olores, la eliminación de materiales tóxicos y la filtración de otros gases como nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono, o gases de combustión, Hg residual y  $\text{SO}_3$  y sus combinaciones y la filtración de aerosoles, eliminación de ácidos (HIC, ácido acético, etc.). Los filtros pueden ser antibacterianos y antivirales.

El filtro recubierto puede ser útil para la filtración de líquidos para la eliminación de contaminantes insolubles en agua, tales como contaminantes sólidos que están ejemplificados por partículas de suciedad, polvo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , arcillas, partículas metálicas sólidas, materiales de carbono tales como negro de carbón y carbón activado, partículas en la industria y combinaciones de los mismos. El filtro recubierto es útil para la eliminación de contaminantes líquidos tales como líquidos insolubles y no miscibles tales como compuestos aromáticos, hidrocarburos, halocarbonos y combinaciones de los mismos. El filtro revestido también es útil para la eliminación de contaminantes solubles en agua tales como iones metálicos solubles en agua y óxidos metálicos tales como Hg, Cu,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Pb, Cd, Ba, Be y Se; ácidos tales como ácidos carboxílicos, ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, bases tales como hidróxidos metálicos, bicarbonatos y carbonatos metálicos; aminas; contaminantes químicos solubles tales como aminas, compuestos de azufre, compuestos de fósforo, compuestos insaturados, fenoles, MTBE (metil t-butil éter), clorocarbonos (y otros halocarbonos); compuestos aromáticos tales como fenoles y alcoholes; gases tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ; materiales olorosos y combinaciones de los mismos. Además, el filtro revestido en un medio de filtración es útil para la eliminación de partículas contaminantes insolubles en fluidos tales como suciedad ( $\text{SiO}_2$ , etc.); desgaste de escombros en motores y maquinaria; como partículas de  $\text{CaO}$  en la fabricación de detergentes; negro de carbón y carbón activado en la fabricación, como en la industria farmacéutica; hollín y otros sólidos a base de carbono en aceites de motor y combinaciones de los mismos.

Los polímeros retardantes de llama se pueden agregar a los medios de filtro fibrosos por cualquier medio convencional, por ejemplo, por impregnación, saturación, recubrimiento de espuma, pulverización, inmersión u otro procedimiento de recubrimiento después de preparar un hilo, tela tejida o tela no tejida a partir de fibras, o amasar o mezclar con una fibra de polímero sintético en los procesos de fusión, extrusión e hilado. También se puede emplear un método para introducir un retardante de llama mediante unión química, tal como unión covalente en la preparación del polímero.

Las composiciones retardantes de llama descritas en el presente documento presentan ventajas sobre las composiciones de la técnica anterior empleadas como recubrimientos sobre medios de filtro fibrosos. Los recubrimientos pueden proporcionar retardo de llama a niveles de captación más bajos que algunos recubrimientos de filtro fibroso de la técnica anterior. Los recubrimientos de filtro fibroso de las composiciones retardantes de llama no afectan significativamente la eficiencia de filtración, aumentan notablemente la presión ni disminuyen el caudal a través del filtro. Además, las composiciones no se eliminan fácilmente con agua, como se ejemplifica a continuación, donde la composición de revestimiento mantiene la resistencia al fuego incluso después de que el filtro sobre el que se recubre la composición se lava repetidamente con agua.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se agregan inicialmente. Los productos formados de ese modo, incluidos los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. Sin embargo, todas estas modificaciones y productos de reacción están incluidos dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

## Ejemplos

## Muestra 1 - Polímero retardante de llama ("FR") con resorcinol

Se colocan HEMA (272,48 g, 2,10 moles) e hidroxitolueno butilado (BHT) (0,16 g) en un reactor de 3 cuellos. Se añade pentóxido de fósforo (148,82 g, 1,05 moles) en porciones bajo aire para mantener la temperatura por debajo de 60 °C. La reacción se calienta bajo aire con un baño de aceite a 60 °C durante 2 horas. Se retira el baño de aceite y se agrega agua desmineralizada ("DM") (20 g, 1,2 moles) lentamente para mantener la temperatura por debajo de 60 °C. La mezcla se calienta a 60 °C durante una hora más. Se retira el baño de aceite y se agrega dicianidamida (176,06 g, 2,10 moles) en porciones para mantener la temperatura por debajo de 70 °C, seguido de agua con DM (44 g, 2,44 moles). Después de que la exotermia disminuya, la reacción se calienta bajo aire a 90 °C durante 3 horas antes de enfriarse a 60 °C. Luego se agregan 320 g de agua DM para hacer una solución acuosa.

Una mezcla de 400 g de la solución se prepara como se describió anteriormente, 114 g de estireno, 52 g de 2-etilhexilacrilato y 28 g de NMA se ajusta a pH 4,2 con 6,24 g de hidróxido de amonio al 28% y se enjuaga con 20 g de agua DM para obtener una premezcla. Se calientan 700 g de agua DM a 75 °C bajo atmósfera de nitrógeno y se agregan 2 g de persulfato de amonio (APS) en 20 g de agua de una sola vez. Cuando la temperatura vuelve a 75 °C, la premezcla mencionada se dosifica en más de 80 minutos, luego se enjuaga con 20 g de agua. 30 minutos después, se añaden 0,4 g de APS en 8 g de agua y la polimerización continua durante 30 minutos más antes de enfriar a 57°C. Se agrega un iniciador redox de 1,2 g de hidroperóxido de t-butilo al 70% (t-BHP) en 10 g de agua DM seguido de 0,64 g de Bruggolite FF-6 en 12 g de agua. La mezcla se agita a 57°C durante 60 minutos. Se añade un segundo iniciador redox de 0,6 g de tBHP en 5 g de agua seguido de 0,32 g de FF-6 en 6 g de agua. La mezcla se deja enfriar mientras se agita. Se añaden 1,5 g de resorcinol y se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. El pH del látex es de 4,4.

## Comparativo 1 - Polímero FR con 70% de monómeros que son PAM-4000 formando complejo con guanilurea

Se hacen reaccionar 300 g de Sipomer™ PAM-4000, 120 g de dicianidamida, 0,3 g de BHT y 420 g de agua a 90°C durante 2 horas. El producto se mezcla con 12 g de 48% de NMA y 128,6 g de acrilato de etilo (EA) para bombearlo en 3 horas en un reactor que contiene 775 g de agua y 60 g de dicianidamida iniciada con 2,4 g de APS en 25 g de agua a 75 °C, como se describió en los ejemplos anteriores. Se usan 12 g de agua para enjuagar la línea. Se agregan 0,45 g de APS en 12 g de agua 30 minutos después. La mezcla se agita durante 30 minutos antes de enfriar a 62 °C. La mezcla se reduce dos veces con 0,31 g de APS en 12 g de agua y 0,31 g de FF-6 en 20 g de agua antes de enfriar. El producto se filtra a través de una tela de queso de doble capa sin coágulo aparente.

## Ejemplo 1 - Control de datos de rendimiento de combustión vertical

El papel impregnado con una composición de control de látex Hycar™, que es una composición comercial de látex disponible de The Lubrizol™ Corporation, se prueba para determinar la resistencia al fuego. La composición de control también se prueba con aditivos retardantes de llama comerciales. PAM-4000 también se prueba por sí solo como una película colada secada a temperatura ambiente y curada a 300 °F durante 5 minutos. Los controles se prueban en una prueba de combustión vertical de acuerdo con TAPPI 461, Aparato 3.1 a 3.4, tanto antes de remojar en agua como después de remojar en agua desmineralizada durante 24 horas y secar. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

| Tabla 1                                                          |                          |                                         |    |                            |     |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|----|----------------------------|-----|
| Polímero                                                         | % Contenido de enlazante | Retardo de llama<br>Combustión vertical |    |                            |     |
|                                                                  |                          | Antes del remojo en agua                |    | Después del remojo en agua |     |
|                                                                  |                          | 1°                                      | 2° | 2°                         | 2°  |
| PAM-4000                                                         | N/A                      | CB                                      | CB | n/a                        | n/a |
| Hycar 26846                                                      | 20.2-20.7                | CB                                      | CB | CB                         | CB  |
| 100 partes Hycar 26846 + 100 partes Pyrosan SYN                  | 34.7                     | SE                                      | SE | CB                         | CB  |
| 100 partes Hycar 26846 + 100 partes Sulfomato de NH <sub>4</sub> | 34.7                     | SE                                      | CB | CB                         | CB  |
| 100 partes Hycar 26846 + 100 partes Antiblaze LR3                | 33.9                     | SE                                      | SE | CB                         | CB  |
| 100 partes Hycar 26846 + 100 partes Antiblaze LR4                | 32.9                     | SE                                      | SE | CB                         | CB  |
| 100 partes Hycar 26846 + 100 partes Antiblaze MC                 | 33.4                     | SE                                      | SE | CB                         | CB  |
| 100 partes Hycar 26846 + 100 partes Martinal OL-104 LE           | 32.4                     | CB                                      | CB | CB                         | CB  |
| 100 partes Hycar 26846 + 100 partes Melapur MP                   | 32.0                     | SE                                      | SE | CB                         | CB  |

"SE" significa autoextinguido y "CB" significa combustión completa.

Pyrosan™ SYN es un compuesto de fosfato orgánico disponible de Emerald Performance Materials.

Antiblaze™ LR3, LR4 y MC son polifosfatos de amonio disponibles de Albemarle Corp.

Martinal™ OL-104 LE es un hidróxido de aluminio disponible de Albemarle Corp.

Melapur™ MP es un fosfato de melamina disponible de DSM Melapur.

#### Ejemplo 2 - Datos de rendimiento de combustión vertical de muestras

Se prueba la resistencia al fuego del papel impregnado con la Muestra 1 y el Comparativo 1. Las composiciones se prueban en una prueba de combustión vertical de acuerdo con TAPPI 461, Aparato 3.1 a 3.4, tanto antes de remojar en agua como después de remojar en agua desmineralizada y agua corriente. En cada caso, el remojo se realizó durante 2 horas iniciales, después de lo cual se retiró la muestra y se cambió el baño de agua con agua fresca y se produjo otro remojo durante 2 horas más. Nuevamente, después de las segundas 2 horas, el baño se cambió nuevamente con agua fresca y se produjeron otras 2 horas de remojo. Después de la tercera inmersión de 2 horas (6 horas de inmersión total), el papel se secó y se probó la combustión vertical. Remojar en agua del grifo proporciona una prueba más vigorosa del rendimiento del remojo posterior al agua. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

| Tabla 2       |                          |                     |                               |                                  |
|---------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------------|
|               |                          | Combustión vertical |                               |                                  |
|               | % contenido de enlazante | antes de remojar    | después de remojar en agua DM | después de remojar agua de grifo |
| Comparativo 1 | 31.2                     | SE                  | SE                            | CB                               |
| Muestra 1     | 31.4                     | SE                  | SE                            | SE                               |

La mención de cualquier documento no es una admisión de que dicho documento califica como técnica anterior o constituye el conocimiento general de la persona experta en cualquier jurisdicción. Debe entenderse que los límites superior e inferior de cantidad, rango y relación establecidos en este documento pueden combinarse independientemente. De manera similar, los rangos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con rangos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Como se usa en este documento, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de monómero retardante de llama que comprende:

- 5           a) un grupo derivado de uno de un ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o vinilbenceno,  
             b) una porción de polifosfato,  
             c) una especie de amina, y  
             d) un agente de reticulación que es resorcinol, catecol, dihidroxibenceno alquilado o mezclas de los mismos;

10       en donde a) está unido covalentemente directamente o a través de un grupo enlazante a b) formando una unidad de monómero precursor, y en donde c) forma un complejo unido de forma covalente con la porción polifosfato de b) en la unidad monomérica precursora.

15       2. La composición de la reivindicación 1, en la que la porción de polifosfato se deriva de un compuesto de polifosfato o monofosfonato de fórmula  $-R_3X-[P(=O)(OR_5)O]_nR_4$ , o  $-R_3-P(=O)(OR_4)(OR_5)$ , donde:

- n es de aproximadamente 1 a aproximadamente 10  
             X es O o NH,  
             R<sub>3</sub> es un grupo enlazante hidrocarbilo C<sub>0</sub>-C<sub>50</sub> que tiene átomos de oxígeno y/o nitrógeno sustituidos por hasta  
 20           20 átomos de carbono,  
             R<sub>4</sub> es H, o M<sup>+</sup>,  
             R<sub>5</sub> es H o M<sup>+</sup>, y  
             M<sup>+</sup> es un contraión seleccionado de los elementos de los Grupos I y II de la tabla periódica o amonio.

25       3. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que la porción de polifosfato es monofosfato de carboxietilo, monofosfonato de carboxietilo, monofosfato de carboamidoetilo, monofosfonato de carboamidoetilo, monofosfato de fenetilo o monofosfonato de fenetilo, o mezclas de los mismos.

30       4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la unidad de monómero precursor se selecciona de éster monofosfato de 2-hidroxietil (met)acrilato, éster difosfato de bis(2-hidroxietil)(met)acrilato, éster monofosfato de polietilenglicol (met)acrilato, éster monofosfato de polipropilenglicol (met)acrilato, ácido metacrilamidoetilfosfónico, ácido vinilbenceno fosfónico, ácido vinilfosfónico y ácido isopropenilfosfónico.

35       5. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que la especie de amina tiene un peso molecular de 16 a 3000 g/mol y/o en la que la especie de amina se deriva de dicianidamida, una alquilamina o guanidina.

40       6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de monómero retardante de llama es metacrilato de 2-(fosfonooxi)etilo formando complejo con guanilurea o ácido (2-(metacrililoiloxi)etil)fosfónico formando complejo con guanilurea.

45       7. Un polímero retardante de llama compuesto por unidades monoméricas equivalentes a las composiciones de monómero retardante de llama de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que preferiblemente comprende adicionalmente monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato.

8. El polímero retardante de llama de la reivindicación 7, en el que el polímero es un homopolímero.

50       9. El polímero retardante de llama de la reivindicación 7, en el que el polímero es un copolímero de las composiciones de monómero retardante de llama que tienen diferentes a), b) y c), que preferiblemente comprende adicionalmente monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato.

55       10. El polímero retardante de llama de la reivindicación 9, en el que al menos el 20% de los monómeros en el polímero son las composiciones de monómeros retardantes de llama y del 0,1% al 80% de los monómeros en el polímero son los monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato, y en el que el polímero está compuesto de al menos 1% en peso de P y tiene un Mn de al menos 1000 g/mol; y en el que al menos el 90% de los monómeros en el polímero comprenden una combinación de los monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato y las composiciones de monómero retardante de llama, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados que no están unidos covalentemente a una porción de polifosfato son uno o más de cloruro de vinilo, estireno, alquil (met)acrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, (met)acrilamidas C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, acrilamida, N-metilolacrilamida (NMA), acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, hidroxialquil (met)acrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, hidroxialquil (met)acrilamida C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, ésteres vinílicos, butadieno, isopreno y compuestos diméricos o multi-derivados de los mismos.

60       11. El polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el contenido de fósforo es del 1,0

al 15,0% en peso del polímero.

12. El polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que al menos el 50% de los monómeros en la composición se seleccionan de las composiciones de monómeros retardante de llamas.
13. Un método para mantener el retardo de llama en una superficie contactada o contactable con agua, que comprende aplicar a la superficie un polímero como se reivindica en las reivindicaciones 7 a 12.
14. El uso de un polímero como se reivindica en las reivindicaciones 7 a 12 para mantener el retardo de la llama en una superficie contactada o contactable con agua, en donde el uso comprende aplicar el polímero a la superficie.
15. Una composición que comprende el polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, y que comprende además de 1 a 50 partes en peso de un aditivo retardante de llama por 100 partes en peso de dicho polímero retardante de llama, preferiblemente en donde el aditivo retardante de llama es uno o más de un retardante de llama derivado de melamina, un retardante de llama orgánico, un retardante de llama inorgánico, un fosfato orgánico, un retardante de llama de fosfonato o fosfinato, un retardante de llama de compuesto halogenado y mezclas de los mismos, más preferiblemente en donde el aditivo retardante de llama es cianurato de melamina.
16. La composición de la reivindicación 15 mezclada adicionalmente con uno o más polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliurea, polímeros de poliacrilato o mezclas de los mismos.
17. Un método para mejorar la capacidad de un polímero retardante de llama no halógeno como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 para soportar el lavado con agua corriente, que comprende preparar el polímero retardante de llama no halógeno con un agente de reticulación, en el que el agente de enlace es resorcinol, catecol, hidroquinona, mono metil éter hidroquinina o un dihidroxibenceno alquilado.
18. El uso de un agente de reticulación para mejorar la capacidad de un polímero retardante de llama no halógeno como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 para soportar el lavado con agua corriente, en el que el agente de reticulación es resorcinol, catecol, hidroquinona, mono metil éter hidroquinina, o un dihidroxibenceno alquilado, y el uso comprende preparar el polímero retardante de llama no halógeno con el agente de reticulación.