

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 315**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/16** (2006.01)

**C08J 7/06** (2006.01)

**C09K 21/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2021 PCT/FR2021/050275**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2021 WO21170939**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2021 E 21709087 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024 EP 4090700**

54 Título: **Procedimiento de modificación química de una pieza polimérica para conferirle propiedades ignífugas o mejorar las mismas que implica una reacción covalente con al menos un compuesto portador de un grupo isocianato**

30 Prioridad:

**26.02.2020 FR 2001882**

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

**29.07.2024**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DELMAS, JÉRÔME;  
BLANCHOT, OLIVIER;  
PILUSO, PIERRE;  
PONCELET, OLIVIER y  
ROUGEAUX, ISABELLE**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 976 315 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de modificación química de una pieza polimérica para conferirle propiedades ignífugas o mejorar las mismas que implica una reacción covalente con al menos un compuesto portador de un grupo isocianato

5 Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un procedimiento de modificación química de una pieza polimérica para conferirle propiedades ignífugas o mejorar las mismas, este procedimiento se efectúa en un medio que permite una modificación química tanto en la superficie como en el corazón de la pieza polimérica, es decir en todo el volumen de la pieza.

15 Clásicamente, las propiedades de una pieza polimérica pueden modificarse o mejorarse de diferentes maneras, por ejemplo:

- la adición de una o más cargas orgánicas o inorgánicas para formar un material compuesto, con la posibilidad, sin embargo, de que la presencia de cargas tenga un efecto negativo sobre las propiedades del polímero que no deseamos modificar; o
- la impregnación del polímero con un o más agentes químicos que permite conferir o mejorar la propiedad deseada con, sin embargo, las siguientes desventajas:

20 \*la impregnación sólo produce un tratamiento superficial y no permite alcanzar la pieza en profundidad, por lo que la propiedad deseada sólo se localiza en la superficie de la pieza;

25 \*la impregnación no permite una fijación fuerte del o de los agentes químicos, la propiedad deseada conferida por este o estos agentes no presenta una resistencia satisfactoria en el tiempo.

30 En vista de lo anterior, los autores de la presente invención se propusieron desarrollar un procedimiento de modificación de una pieza polimérica para conferirle propiedades ignífugas o mejorar las mismas que no presente las limitaciones de los procesos que se mencionan a continuación.

Exposición de la invención

35 Así, la invención se refiere a un procedimiento de modificación química de una pieza polimérica para conferirle propiedades ignífugas o mejorar las mismas, dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- una etapa de reacción de una pieza polimérica que comprende al menos un polímero que comprende como grupos reactivos, grupos amina y/o grupos hidroxilo, con un compuesto funcional, también llamado primer compuesto, que comprende al menos un grupo isocianato y al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico, los grupos isocianato reaccionan covalentemente con todo o parte de los grupos amina y/o los grupos hidroxilo del o de los polímeros, lo que resulta en una pieza polimérica unida covalentemente a restos del compuesto funcional;
- a partir de los grupos polimerizables de tipo vinílico de los restos del compuesto funcional, una etapa de polimerización de un segundo compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico y al menos un grupo que comprende al menos un átomo de fósforo,

45 dicha etapa de reacción y dicha etapa de polimerización se llevan a cabo en presencia de al menos un fluido supercrítico.

50 Por pieza polimérica, se precisa que se trata, clásicamente, de una pieza compuesta por un material que comprende al menos un polímero que comprende, como grupos reactivos, grupos amina y/o grupos hidroxilo, dichos polímeros son moldeados en la pieza, por ejemplo, mediante una técnica de conformación, como la técnica de impresión 3D o la técnica de extrusión/inyección, el procedimiento de la invención puede formar así parte del ciclo de fabricación de una pieza en la etapa del “postproceso” (es decir, la etapa de acabado de la pieza después de la conformación).

55 Gracias al uso de al menos un fluido supercrítico para realizar las etapas de reacción antes mencionadas, se han observado las siguientes ventajas:

- la posibilidad de incorporar el compuesto funcional y el segundo compuesto en profundidad de la pieza polimérica y además permitir una modificación química de la misma tanto en la superficie como en profundidad y en el conjunto de la pieza;
- un poder disolvente importante, que permite conferir a las etapas de reacción una cinética de reacción mucho más rápida en comparación con reacciones similares, que se llevarían a cabo en un medio no supercrítico;
- la posibilidad de realizar una pequeña modificación sin la utilización de disolvente orgánico volátil cuya eliminación después de la reacción sería energética y temporalmente costosa y cuyas trazas probablemente estarían presentes en las piezas tratadas;
- la posibilidad de realizar una pequeña modificación limitando la cantidad utilizada de reactivos, cuando

corresponda, de catalizadores, así como la cantidad residual de reactivos, cuando corresponda, de catalizadores en las piezas poliméricas en comparación con los procesos de impregnación convencionales.

Además, el procedimiento de la invención puede presentar las siguientes ventajas:

- 5
- un procedimiento fácilmente industrializable que comprende un número reducido de etapas, que generalmente no requiere grandes cantidades de productos (lo que supone una ventaja de utilizar un fluido supercrítico frente a las técnicas de inmersión en un disolvente líquido) y que permite el tratamiento simultáneo de varias piezas;
  - ninguna preparación previa de la superficie de las piezas a tratar;
  - 10 – la posibilidad de tratar todos los relieves complejos de las piezas, cuando corresponda.

Por fluido supercrítico se entiende un fluido llevado a una presión y una temperatura más allá de su punto crítico, que corresponde al par de temperatura y presión (respectivamente  $T_c$  y  $P_c$ ), para el cual la fase líquida y la fase gaseosa presentan la misma densidad y más allá del cual el fluido se ubica en su dominio supercrítico. En condiciones supercríticas, el fluido presenta un poder de disolución muy aumentado en comparación con el mismo fluido en condiciones no supercríticas y por tanto facilita la solubilización del compuesto funcional y del segundo compuesto. Se supone que el fluido supercrítico utilizado es apto para solubilizar el compuesto funcional y el segundo compuesto utilizados.

20 El fluido supercrítico puede ser ventajosamente  $\text{CO}_2$  supercrítico, en particular debido a su baja temperatura crítica ( $31\text{ }^\circ\text{C}$ ), que permite realizar la reacción a baja temperatura sin riesgo de degradación del compuesto funcional y del segundo compuesto. Más precisamente, el  $\text{CO}_2$  supercrítico se obtiene calentando dióxido de carbono más allá de su temperatura crítica ( $31\text{ }^\circ\text{C}$ ) y comprimiéndolo por encima de su presión crítica (73 bares). Es más, el  $\text{CO}_2$  supercrítico no es inflamable, no es tóxico, es relativamente barato y no necesita que se vuelva a tratar al final del procedimiento, en comparación con los procedimientos que implican el uso exclusivo de disolvente orgánico, lo que también lo convierte en un disolvente "verde" apropiado desde el punto de vista industrial. En fin, el  $\text{CO}_2$  supercrítico presenta un buen poder solvatante (adaptable en función de las condiciones de presión y temperatura utilizadas), una baja viscosidad y una alta difusividad. Finalmente, su carácter gaseoso en condiciones ambientales de presión y temperatura hace que, al final de las etapas y una vez que el  $\text{CO}_2$  es devuelto a un estado no supercrítico, las etapas de separación de la pieza así modificada y el medio de reacción (que comprende, por ejemplo, compuestos que no han reaccionado), así como la reutilización del  $\text{CO}_2$ , son fáciles de realizar. Además, el  $\text{CO}_2$  supercrítico es también un poder difusor en profundidad de la pieza polimérica y contribuye a su plastificación, lo que puede facilitar las etapas de reacción. Todas estas condiciones mencionadas contribuyen a hacer del  $\text{CO}_2$  supercrítico una excelente elección de disolvente para llevar a cabo las etapas del procedimiento según la invención.

35 Como se mencionó anteriormente, el procedimiento de la invención comprende, en primer lugar, una etapa de reacción de una pieza polimérica que comprende al menos un polímero que comprende, como grupos reactivos, grupos amina y/o grupos hidroxilos, con un compuesto funcional, dicho primer compuesto, comprende al menos un grupo isocianato y al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico, los grupos isocianatos reaccionan, covalentemente, con todos o parte de los grupos amina y/o los grupos hidroxilos del o de los polímeros, por lo que una pieza polimérica resulta unida covalentemente a restos del compuesto funcional (los restos son lo que queda del compuesto funcional después que ha reaccionado a través de su o sus grupos isocianato con los grupos amina y/o los grupos hidroxilo del o de los polímeros de la pieza polimérica, entendiéndose que estos restos comprenden también al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico).

45 La pieza polimérica destinada a ser tratada conforme al procedimiento de la invención es una pieza que comprende (o incluso se compone exclusivamente de) al menos un polímero que comprende, como grupos reactivos, grupos amina y/o grupos hidroxilo, reaccionando los grupos amina covalentemente con grupos isocianato del compuesto funcional para formar un enlace de urea y los grupos hidroxilo reaccionan covalentemente con grupos isocianato del compuesto funcional para formar un enlace de uretano.

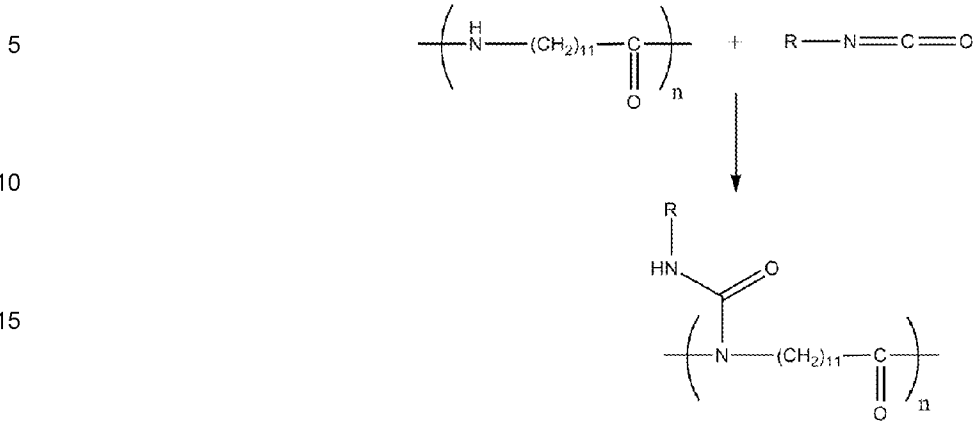
50 En particular, la pieza polimérica destinada a ser tratada de conformidad puede ser una pieza que comprende (o incluso consiste exclusivamente en) una o más poliamidas y, aún más específicamente, la pieza polimérica puede ser una pieza hecha de poliamida-12, donde los grupos reactivos son, en este caso, grupos amino. Más específicamente, la pieza puede ser de poliamida-12 porosa o parcialmente porosa y, además, específicamente, una poliamida-12 presenta una densidad inferior o igual a  $960\text{ kg/m}^3$ , por ejemplo, que varía de  $650\text{ kg/m}^3$  hasta  $960\text{ kg/m}^3$ , de preferencia inferior o igual a  $900\text{ kg/m}^3$ , por ejemplo, que varía de  $700\text{ kg/m}^3$  hasta  $900\text{ kg/m}^3$ .

55 Ventajosamente, el compuesto funcional es un compuesto no polimérico, es decir, que no es un polímero, es decir, un compuesto que comprende una secuencia de unidades repetitivas, lo que le permite acceder más fácilmente al corazón de la pieza polimérica y reaccionar covalentemente con los grupos reactivos ubicados en el corazón de la pieza polimérica.

60 Dependiendo del compuesto funcional seleccionado, el experto en la técnica elegirá los parámetros operativos para permitir la reacción covalente con los grupos reactivos de la pieza polimérica, pudiendo determinar estos parámetros operativos mediante ensayos preliminares.

65

A modo de ejemplo, cuando el polímero es una poliamida-12, la etapa de reacción puede ser ilustrada según el esquema de reacción simplificado a continuación:

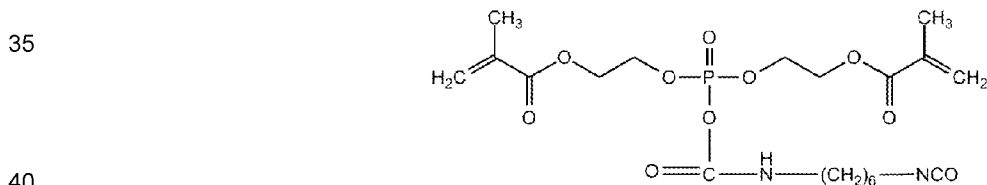


20 R-NH-CO- correspondiente a un resto del compuesto funcional RN=C=O enlazado covalentemente a la poliamida a través del átomo de nitrógeno y n corresponde al número de repetición del motivo repetitivo encerrado entre paréntesis.

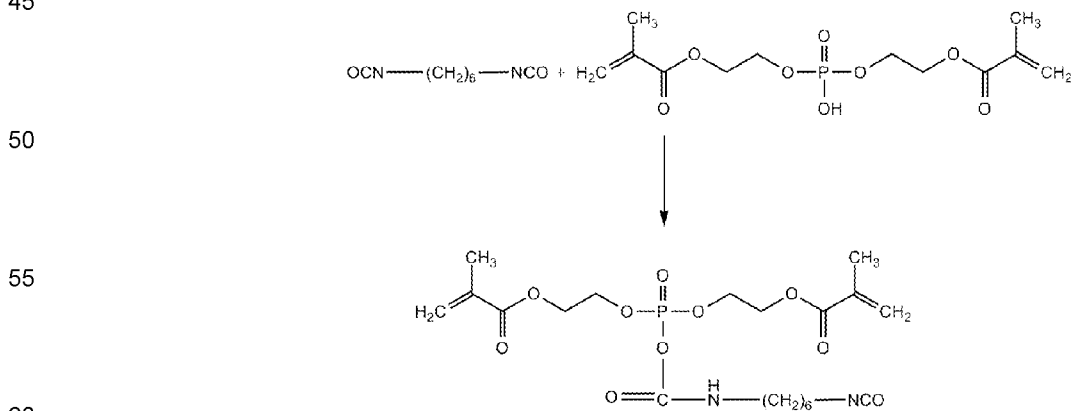
25 Más específicamente, el compuesto funcional puede ser un compuesto que comprende un grupo isocianato, al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico y al menos un grupo que comprende al menos un átomo de fósforo, tal como un grupo fosfato o un grupo fosfonato.

30 A modo de ejemplo, el compuesto funcional puede derivarse del bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato, del dietilalilfosfato, del dietilalilfosfonato, del dimetilvinilfosfonato o del dietilvinilfosfonato.

35 En particular, el compuesto funcional puede ser un compuesto derivado de bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato y puede responder a la siguiente fórmula:



45 esta composición se puede preparar previamente mediante una reacción de adición nucleófila del bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato con hexametilendiisocianato, esta reacción de adición nucleófila se puede ilustrar mediante el esquema de reacción siguiente:



Esta reacción de adición nucleófila puede llevarse a cabo en un medio que no comprende fluidos supercríticos.

65 Además, la etapa de reacción del procedimiento de la invención puede realizarse en presencia de al menos un cosolvente, que puede permitir mejorar la solubilidad del compuesto funcional y/o mejorar la plasticidad de la pieza polimérica y facilitar así la incorporación del compuesto funcional al corazón de la pieza polimérica y/o de al menos

un catalizador.

Más específicamente, la etapa de reacción puede comprender las siguientes operaciones:

- 5
- una operación de colocación, en un reactor, de la pieza polimérica, del compuesto funcional, eventualmente de al menos un cosolvente y eventualmente de al menos un catalizador;
  - una operación de introducción de CO<sub>2</sub> en el reactor;
  - una operación de presurización y calentamiento del reactor a una temperatura superior a la temperatura crítica del CO<sub>2</sub> y a una presión superior a la presión crítica del CO<sub>2</sub>, esta temperatura y esta presión se mantienen hasta
- 10 que se completa la reacción.

En una variante, la operación de presurización y calentamiento del reactor se puede secuenciar de la siguiente manera:

- 15
- una operación de presurización y calentamiento del reactor a una temperatura superior a la temperatura crítica del CO<sub>2</sub> y a una presión superior a la presión crítica del CO<sub>2</sub>, la temperatura y la presión son elegidas para generar una impregnación sin reacción de la pieza polimérica con el compuesto funcional seguido de una eventual precipitación del compuesto funcional;
  - una operación de aumento de la presión y de la temperatura, la temperatura y la presión son fijas para permitir la reacción covalente del compuesto funcional con la pieza, esta temperatura y esta presión son mantenidas hasta
- 20 que se complete dicha reacción,

esta secuencia de operaciones puede repetirse una o más veces.

- 25
- Ventajosamente, la operación de colocación puede realizarse de manera que no haya contacto directo entre la pieza polimérica y el compuesto funcional, el eventual catalizador y el eventual cosolvente.

30

Al final de la etapa de reacción, las piezas poliméricas se modifican químicamente y se unen covalentemente (o se injertan covalentemente) a los restos del compuesto funcional (siendo los restos lo que queda del compuesto funcional después de haber reaccionado a través de su o sus grupos isocianato con los grupos amino y/o grupos hidroxilo de la pieza polimérica, entendiéndose que estos restos comprenden también al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico procedente del compuesto funcional).

35

Después de la etapa de reacción, las condiciones supercríticas se eliminan habitualmente, por ejemplo, mediante despresurización del reactor en el que tuvo lugar la reacción.

La pieza polimérica así modificada puede someterse en un secado, por ejemplo, al vacío, antes de iniciar la etapa de polimerización.

40

En segundo lugar, el procedimiento de la invención comprende, a partir de los grupos polimerizables de tipo vinílico de los restos del compuesto funcional, una etapa de polimerización de un segundo compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico y al menos un grupo que comprende al menos un átomo de fósforo, propagándose así la polimerización a partir de los restos del compuesto funcional, a través de sus grupos polimerizables de tipo vinílico. Al final de esta etapa queda una pieza polimérica modificada unida a injertos que consisten en cadenas poliméricas resultantes de la polimerización del segundo compuesto, realizándose la unión

45

entre la pieza polimérica y los injertos a través de los restos del compuesto funcional que forman grupos espaciadores orgánicos entre la pieza polimérica y los injertos, estos restos están unidos, por un lado, covalentemente, a la pieza polimérica modificada y, por otro lado, covalentemente, a los injertos antes mencionados. En este caso, los restos son lo que queda del compuesto funcional después de que haya reaccionado, por un lado, a través de su o sus grupos isocianatos con los grupos amina y/o los grupos hidroxilo del o de los polímeros de la pieza polimérica y, por otro lado, a través de su o sus grupos polimerizables de tipo vinílico con el segundo compuesto.

50

55

Esta etapa de polimerización se realiza en presencia de al menos un fluido supercrítico, ventajosamente idéntico al que se utiliza durante la etapa de reacción con el compuesto funcional, como el CO<sub>2</sub> supercrítico.

60

El segundo compuesto comprende al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico y al menos un grupo que comprende al menos un átomo de fósforo, que constituye el grupo funcional de interés ya que es capaz de conferir propiedades ignífugas a la pieza polimérica.

Más específicamente, el segundo compuesto comprende al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico y, como grupos comprende al menos un átomo de fósforo, al menos un grupo de fosfato o un grupo de fosfonato.

65

A modo de ejemplo, el segundo compuesto puede ser *bis*[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato, dietilalilfosfato, dietilalilfosfonato, dimetilvinilfosfonato o dietilvinilfosfonato.

Esta etapa de polimerización puede realizarse en presencia de un cosolvente y/o de un iniciador de polimerización, tal como un iniciador de radicales libres, por ejemplo, un compuesto de nitrilo, como el azobisisobutironitrilo (AIBN).

5 La etapa de polimerización puede ser una reacción de polimerización por radicales, esta reacción puede ser inducida por un iniciador de radicales libres, tal como el AIBN.

Más específicamente, la etapa de polimerización puede comprender las siguientes operaciones:

- 10
- una operación de colocación, en un reactor, de la pieza polimérica que ha reaccionado con el compuesto funcional y el segundo compuesto;
  - una operación de introducción de CO<sub>2</sub> en el reactor;
  - una operación de presurización y calentamiento del reactor a una temperatura superior a la temperatura crítica del CO<sub>2</sub> y a una presión superior a la presión crítica del CO<sub>2</sub>, para generar una impregnación sin reacción de la pieza polimérica con el segundo compuesto seguido de una eventual precipitación del segundo compuesto;
  - 15 - una operación de introducción en el reactor de un iniciador de polimerización, la temperatura y la presión se mantienen en valores supercríticos.

20 La operación de colocación puede realizarse ventajosamente de manera que no haya contacto directo entre la pieza polimérica y el o los compuestos, el eventual codisolvente y el o los otros eventuales ingredientes.

Al final de la etapa de polimerización, el procedimiento comprende ventajosamente una etapa de suspensión de las condiciones supercríticas y posiblemente una etapa de secado de la pieza polimérica modificada.

25 El procedimiento de la invención puede implementarse en un dispositivo, por ejemplo, del tipo autoclave, que comprende un recinto destinado a recibir la pieza polimérica, los reactivos, el fluido supercrítico, el eventual cosolvente y el eventual catalizador, medios para regular la presión de dicho recinto para su evacuación (por ejemplo, a través de una bomba de vacío que comunica con el recinto) y medios de calentamiento.

30 Otras ventajas y características de la invención aparecerán en la descripción detallada y no limitativa siguiente.

Breve descripción de las figuras

35 La Figura 1 es un espectro infrarrojo con una ordenada que representa la absorbancia (A) y una abscisa del número de ondas N (en cm<sup>-1</sup>), la curva a) corresponde al compuesto OP solo, la curva b) a la pieza no tratada y la curva c) a la pieza funcionalizada.

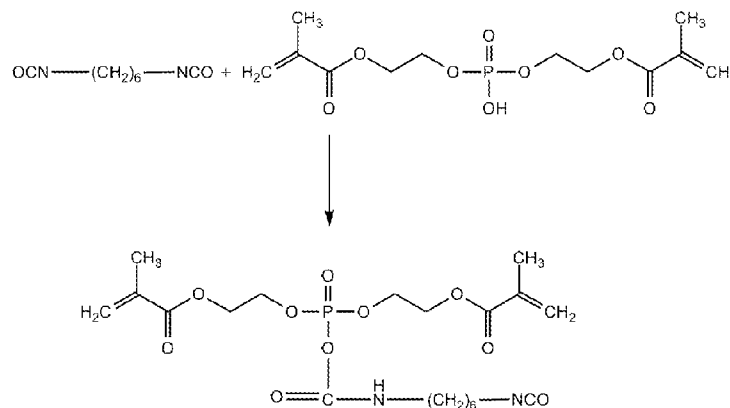
Exposición detallada de los modos de realización preferidos

40 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la implementación de un modo específico del procedimiento de modificación química de la invención que consiste en una modificación química de una pieza de poliamida-12, para mejorar sus propiedades ignífugas.

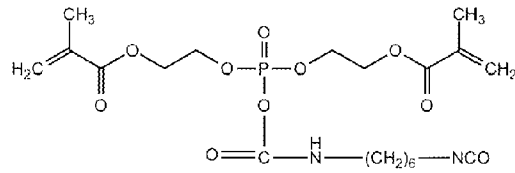
45 Para hacer esto, se realizó la elección de un compuesto organofosforado, el *bis*[2-(metacrililoilo)etil]fosfato (en lo adelante "OP"), y se implementaron tres fases, que se desarrollarán más adelante de manera más precisa:

50 a) una fase de síntesis, en fase líquida, de un compuesto intermedio (en adelante denominado compuesto intermedio isocianato/OP) mediante la reacción de hexametildiisocianato con el *bis*[2-(metacrililoilo)etil]fosfato, esta etapa se puede ilustrar según el esquema de reacción siguiente:

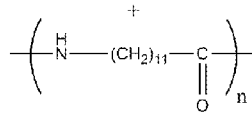


b) una fase de injerto, bajo CO<sub>2</sub> supercrítico, del compuesto intermedio isocianato/OP con poliamida-12, esta etapa se puede ilustrar mediante el siguiente esquema de reacción:

5



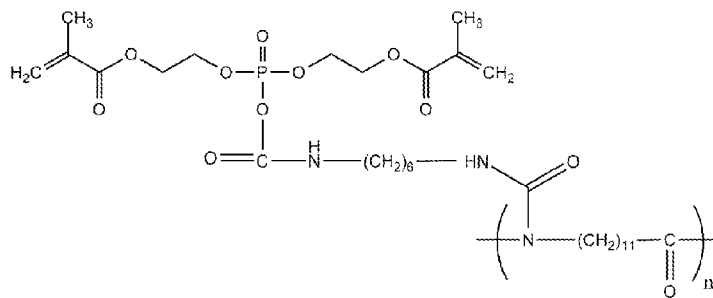
10



15



20



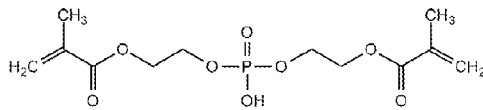
25

30

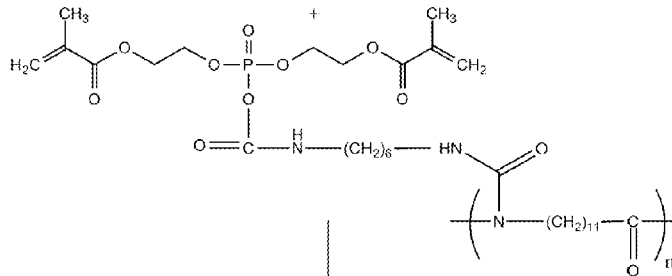
n corresponde al número de repetición del motivo repetitivo encerrado entre paréntesis.

c) una fase de polimerización del compuesto organofosforado OP, esta etapa puede ilustrarse según el esquema de reacción siguiente:

35



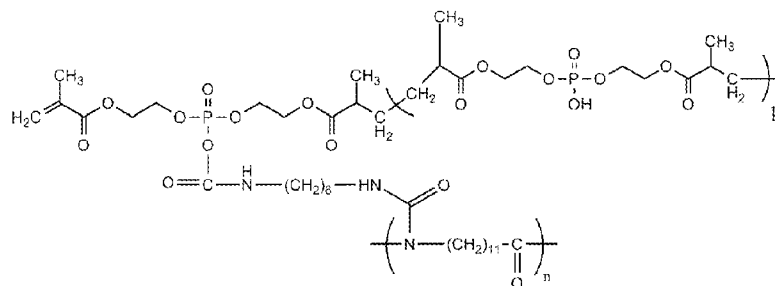
40



45



50



55

60

n corresponde al número de repetición del motivo repetitivo de la poliamida y p corresponde al número de repetición del motivo repetitivo encerrado entre paréntesis.

65

## 1°) Síntesis del compuesto intermedio isocianato/OP

La siguiente tabla ilustra, en orden, las etapas que permiten acceder a la síntesis del compuesto intermedio isocianato/OP.

Etapa 1	Introducir 1,2 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (11 mmol), como catalizador, en un recipiente de vidrio.
Etapa 2	Purgar el recipiente con argón
Etapa 3	Adicionar 10 ml de acetona anhidra
Etapa 4	Agitar la mezcla bajo burbujeo con argón hasta que el DABCO esté completamente disuelto.
Etapa 5	Adicionar 3,4 g de OP previamente disuelto en 5 ml de acetona anhidra
Etapa 6	Agitar la mezcla bajo burbujeo con argón
Etapa 7	Adicionar 1,8 g de hexametildiisocianato (11 mmol)
Etapa 8	Agitar la mezcla bajo burbujeo con argón hasta que los reactivos estén completamente disueltos.
Etapa 9	Obtener el compuesto intermedio isocianato/OP

## 2°) Injertar el compuesto intermedio en una pieza de poliamida-12 y polimerizar el compuesto organofosforado.

La pieza inicial de poliamida-12 es una probeta paralelepípeda que tiene una longitud de 127 mm, una anchura de 12,7 mm, un espesor de 5 mm y una masa entre 7 y 8 g.

La pieza antes mencionada se somete a las siguientes etapas sucesivas:

- una etapa de impregnación/injerto del compuesto intermedio (denominada en lo sucesivo "Etapa 1");
- una etapa de impregnación con un iniciador de radicales libres (el azobisisobutironitrilo AiBN) y del compuesto OP (denominada en lo sucesivo "Etapa 2a");
- una etapa de polimerización del compuesto organofosforado OP (denominada en lo sucesivo "Etapa 2b").

Estas tres etapas se llevan a cabo bajo CO<sub>2</sub> supercrítico en un reactor de tipo «discontinuo». Más específicamente, el reactor es un reactor de acero inoxidable de tipo "discontinuo" de 600 ml equipado con un sistema de calentamiento externo. El CO<sub>2</sub> se introduce en el reactor con una bomba de doble pistón cuyos cabezales se enfrían a una temperatura inferior a 5 °C para tener CO<sub>2</sub> en fase líquida en esta etapa previa a la reacción. Está equipado, en su parte inferior, con un cristizador de 60 ml de capacidad destinado a alojar los reactivos, el eventual catalizador y el eventual cosolvente. La pieza de poliamida-12 se suspende encima del cristizador para evitar cualquier contacto con él. Los experimentos comienzan a presión ambiental. Seguidamente, el reactor se presuriza hasta una presión objetivo y luego se calienta hasta la temperatura deseada. La pieza se mantiene en las condiciones de tratamiento durante el tiempo necesario hasta que se complete la reacción en cuestión. A continuación, se detiene el calentamiento del reactor, induciendo una lenta despresurización. La presión restante se libera con las distintas válvulas situadas en la tapa del reactor.

Más específicamente, las condiciones de funcionamiento de las etapas mencionadas anteriormente se enumeran en la siguiente tabla.

Etapa 1	Introducir el compuesto intermedio isocianato/OP previamente sintetizado y la pieza de poliamida-12 en el reactor y reaccionar en condiciones de CO <sub>2</sub> supercrítico (300 bar, 100 °C) durante 4 horas
Etapa 2a	Introducir 0,5 g de AiBN e introducir 3 g de compuesto OP en el reactor bajo CO <sub>2</sub> supercrítico (100 bar, 60 °C) durante 1 hora permitiendo la impregnación y descomposición del AiBN
Etapa 2b	Aumentar la presión (300 bar) y la temperatura (100 °C) y mantener durante 2 horas para la polimerización del compuesto OP

La pieza obtenida al final de estas etapas es homogénea y presenta un color negro.

Esta se analiza mediante espectroscopia infrarroja en comparación con el compuesto OP solo y una pieza similar, pero sin tratar.

El espectro infrarrojo obtenido se ilustra en la Figura 1, la ordenada representa la absorbancia (A) y la abscisa el número de ondas N (en cm<sup>-1</sup>), la curva a) corresponde al compuesto OP solo, la curva b) a la parte no tratada y la curva c) a la parte funcionalizada.

El pico en 3290 cm<sup>-1</sup> corresponde al grupo N-H y solo pertenece a la poliamida-12 en bruto. Los dos picos en 1715 cm<sup>-1</sup> y 1162 cm<sup>-1</sup>, en cuanto a ellos, sólo son característicos de los organofosforados comerciales.

El espectro obtenido con la pieza de poliamida-12 funcionalizada confirma por tanto la presencia del grupo fosfato en

## ES 2 976 315 T3

la pieza tratada y valida así la síntesis química.

5 La evaluación del comportamiento ignífugo de las piezas (una pieza funcional y una pieza no funcional) se realiza igualmente según la norma UL94V. Para ello, se aplica una llama sobre la pieza colocada verticalmente durante 10 segundos. Luego se evalúa la duración de la combustión y la incandescencia residuales y el flujo de gotas llameantes provenientes de la muestra. Para esta prueba se aplican dos inflamaciones.

Los resultados de la prueba se recogen en la tabla a continuación.

10	Criterios de evaluación	Pieza no funcionalizada	Pieza funcionalizada
	Duración de la combustión durante la aplicación de la primera llama	5 segundos	0 segundos
15	Duración de la combustión durante la aplicación de la segunda llama	5 segundos	2 segundos
	Flujo de poliamida incandescente	Sí	No

20 Mientras que las piezas brutas presentan flujos de gotas llameantes en cada inflamación, no se observó combustión, ni incandescencia, ni flujo de gotas llameantes para la pieza funcionalizada, lo que demuestra la efectividad de la propiedad ignífuga.

25 Además, bajo el efecto de la prueba de inflamabilidad, la pieza no funcionalizada presenta un efecto fundido, mientras que para la pieza funcionalizada, la formación de una costra bajo el efecto de la llama permite evitar cualquier inflamación o goteos llameantes (lo que da fe de la eficacia de las propiedades ignífugas).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de modificación química de una pieza polimérica para conferirle propiedades ignífugas o mejorar las mismas, dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

– una etapa de reacción de una pieza polimérica que comprende al menos un polímero que comprende, como grupos reactivos, grupos amina y/o grupos hidroxilo, con un compuesto funcional, dicho primer compuesto comprende al menos un grupo isocianato y al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico, los grupos isocianato reaccionan covalentemente con todo o parte de los grupos amina y/o los grupos hidroxilo del o de los polímeros, lo que resulta en una pieza polimérica unida covalentemente a restos del compuesto funcional;

– a partir de los grupos polimerizables de tipo vinílico de los restos del compuesto funcional, una etapa de polimerización de un segundo compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico y al menos un grupo que comprende al menos un átomo de fósforo,

dicha etapa de reacción y dicha etapa de polimerización se realizan en presencia de al menos un fluido supercrítico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el fluido supercrítico es CO<sub>2</sub> supercrítico.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza polimérica es una pieza que comprende una o más poliamidas.

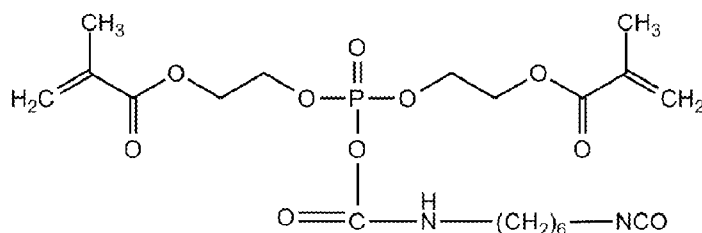
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza polimérica es una pieza de poliamida-12.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza polimérica es una pieza de poliamida-12, que presenta una densidad inferior o igual a 960 kg/m<sup>3</sup>, de preferencia inferior o igual a 900 kg/m<sup>3</sup>.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto funcional es un compuesto no polimérico.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto funcional es un compuesto que comprende un grupo isocianato, al menos un grupo polimerizable de tipo vinílico y al menos un grupo que comprende al menos un átomo de fósforo.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto funcional responde a la fórmula siguiente:



9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de reacción de una pieza polimérica se realiza en presencia de al menos un cosolvente y/o de al menos un catalizador.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de reacción de la pieza polimérica consta de las siguientes operaciones:

– una operación de colocación, en un reactor, de la pieza polimérica, del compuesto funcional, eventualmente de al menos un cosolvente y eventualmente de al menos un catalizador;

– una operación de introducción de CO<sub>2</sub> en el reactor;

– una operación de presurización y calentamiento del reactor a una temperatura superior a la temperatura crítica del CO<sub>2</sub> y a una presión superior a la presión crítica del CO<sub>2</sub>, esta temperatura y esta presión se mantienen hasta que se completa la reacción.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de polimerización se realiza en presencia de al menos un fluido supercrítico idéntico al que se utiliza durante la etapa de reacción con el compuesto funcional.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo compuesto comprende, como grupos que comprenden al menos un átomo de fósforo, al menos un grupo fosfato.

5 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo compuesto es *bis*[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de polimerización se realiza en presencia de un iniciador de radicales libres.

10

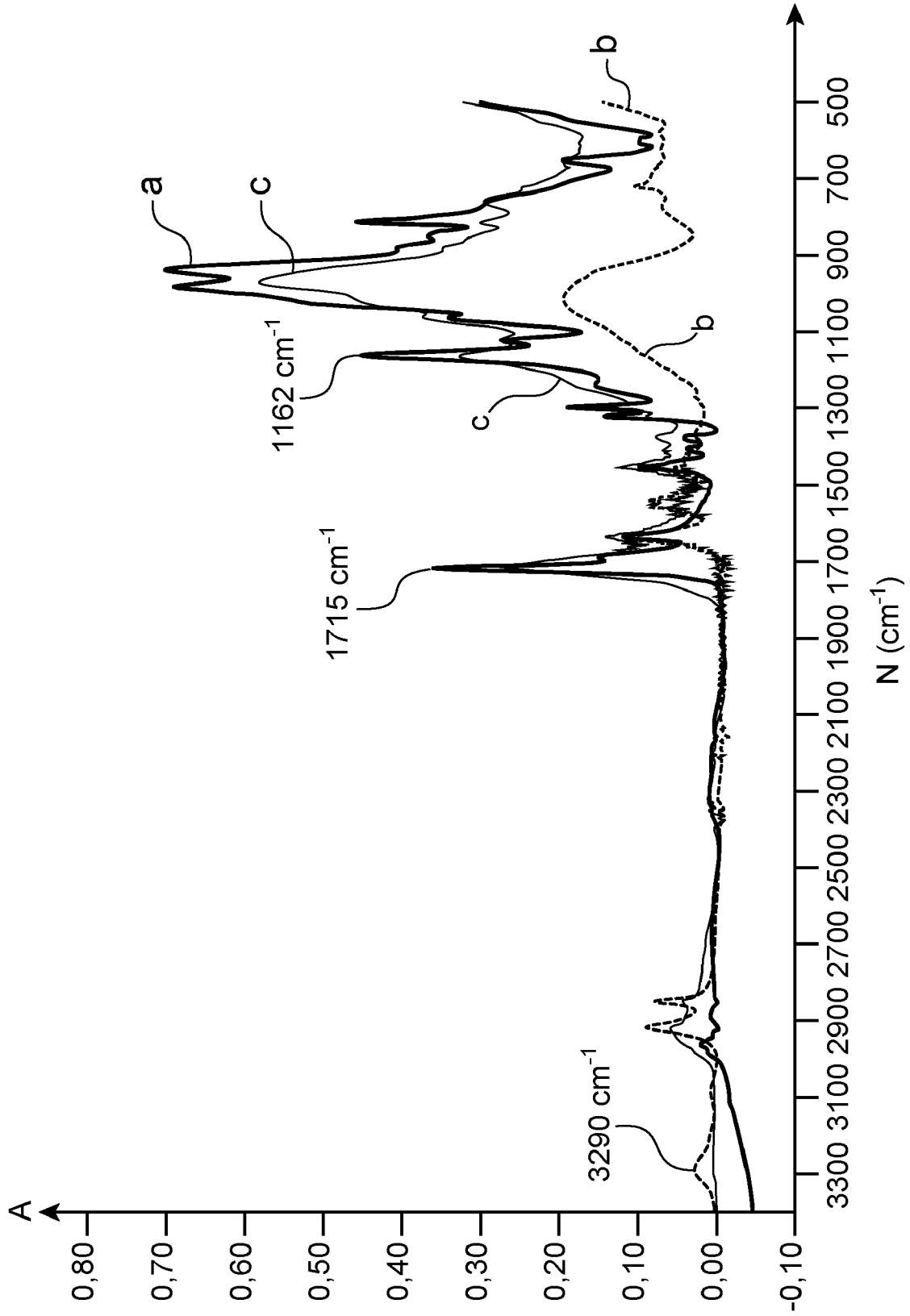


FIGURA 1