(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 806 550**

(51) Int. CI.:

C07D 211/94 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013 PCT/IB2013/052003**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13136285**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013 E 13760653 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2825589**

(54) Título: **Compuestos NOR-HALS como retardadores de la llama**

(30) Prioridad:

16.03.2012 US 201261611620 P
16.03.2012 EP 12159919

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LIPS, GÉRARD;
HUBER, GREGOR;
HOPPE, HOLGER y
LE GAL, ANDRÉ

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Compuestos NOR-HALS como retardadores de la llama

La presente invención se refiere al uso del compuesto NOR-HALS de fórmula (I) en mezcla con fosfato de tris(tribromoneopentilo), bis-difenilfosfato de resorcinol, dimetilfosfonato de pentaeritritol, fenilfosfonato de guanidina o fenilfosfonato de melamina en composiciones poliméricas retardadoras de la llama. Estas composiciones son especialmente útiles para la fabricación de composiciones retardadoras de la llama basadas en polímeros termoplásticos, especialmente homo y copolímeros de poliolefina, policondensados, tales como poliaminas o poliésteres, y polímeros duroplásticos, tales como poliepóxidos.

Los retardadores de la llama se añaden a materiales poliméricos (sintéticos o naturales) para potenciar las propiedades retardadoras de la llama de los polímeros. Dependiendo de su composición, los retardadores de la llama pueden actuar en fase sólida, líquida o gaseosa, ya sea químicamente, por ejemplo como espumescente mediante la liberación de nitrógeno, y/o físicamente, por ejemplo produciendo una cobertura de espuma. Los retardadores de la llama interfieren durante una fase particular del proceso de combustión, por ejemplo durante el calentamiento, la descomposición, la ignición o la propagación de la llama.

Todavía existe la necesidad de composiciones retardadoras de la llama con propiedades mejoradas que puedan usarse en diferentes sustratos poliméricos. El aumento de las normas con respecto a los requisitos de seguridad y medioambientales dan como resultado reglamentos más estrictos. Los retardadores de la llama que contienen halógeno conocidos en particular ya no cumplen todos los requisitos necesarios. Por tanto, se prefieren retardadores de la llama libres de halógenos, en particular en vista de su mejor rendimiento en lo que se refiere a la densidad del humo asociada con el fuego. Una estabilidad térmica mejorada y un comportamiento menos corrosivo son beneficios adicionales de las composiciones retardadoras de la llama libres de halógeno. Se conocen compuestos NOR-HALS del documento EP 1 731 508 como estabilizadores para resinas sintéticas para proteger estos sustratos de la degradación producida por la acción de productos químicos y la lluvia ácida.

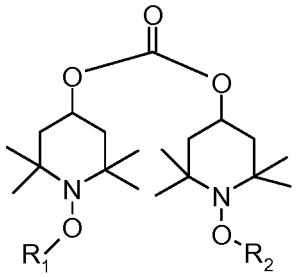
El documento WO 08/03602 se refiere a compuestos NOR-HALS que también pueden usarse como retardadores de la llama. El documento WO 99/00450 da a conocer además retardadores de la llama comunes adicionales.

Se ha encontrado sorprendentemente que se preparan polímeros termoplásticos o duroplásticos con excelentes propiedades retardadoras de la llama en el caso de que se añadan compuestos NOR-HALS seleccionados al sustrato polimérico.

Estas composiciones tienen excelente estabilidad térmica y por tanto son especialmente adecuados para la aplicación en laminados epoxídicos y materiales termoplásticos de ingeniería usados para la fabricación de piezas y dispositivos eléctricos y electrónicos. Mediante el uso de aditivos retardadores de la llama instantáneos en resinas termoplásticas y duroplásticas, pueden reducirse en gran medida o reemplazarse los retardadores de la llama que contienen halógeno convencionales y las resinas epoxídicas halogenadas, los compuestos de antimonio y las cargas inorgánicas.

La presente invención se refiere a una composición, que comprende

a) al menos un compuesto NOR-HALS de fórmula



(I),

en la que R_1 y R_2 representan n-undecilo;

b) al menos un compuesto retardador de la llama seleccionado del grupo que consiste en fosfato de tris(tribromoneopentilo), bis-difenilfosfato de resorcinol, dimetilfosfonato de pentaeritritol, fenilfosfonato de guanidina y fenilfosfonato de melamina; y

c) un sustrato polimérico.

Las composiciones poliméricas en las que están presentes los compuestos (I), tal como se definió anteriormente, logran las clasificaciones deseables relacionadas con los métodos de prueba de retardadores de la llama establecidos, especialmente en composiciones de poliolefina.

Este compuesto (I) está contenido preferiblemente en las composiciones retardadoras de la llama según la invención en una cantidad de desde aproximadamente el 0,005 - 90,0% en peso, de manera preferible aproximadamente el 0,02-20,0% en peso, lo más preferiblemente entre el 0,10 - 15,0% en peso, basado en el peso total de la composición.

Los términos polímero y sustrato comprenden dentro de su alcance materiales termoestables y polímeros termoplásticos y duroplásticos.

A continuación se facilita una lista de polímeros termoplásticos adecuados:

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo poliolefinas termoplásticas (TPO), tales como polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede estar reticulado), por ejemplo polimetileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultraalto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE). Las poliolefinas, es decir, los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo anterior, preferiblemente polietileno y polipropileno, pueden prepararse mediante métodos diferentes y especialmente los siguientes:

a) Polimerización por radicales (normalmente a alta presión y a temperatura elevada).

b) Polimerización catalítica usando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales habitualmente tienen uno o más de un ligando, normalmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden estar coordinados con enlaces o bien α o bien π. Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, normalmente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III) y óxido de silicio o alúmina. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden usarse solos en la polimerización o pueden usarse activadores adicionales, normalmente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquiloxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con grupos éster, éter y amina o silil éter adicionales. Estos sistemas de catalizador se denominan habitualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler-Natta, TNZ (DuPont), metaloceno o catalizadores de sitio único (SSC).

2. Mezclas de los polímeros mencionados en 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí y con otros monómeros de vinilo, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas del mismo con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo etileno/norborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina se genera *in situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, tales como etileno-acrilato o metacrilato de n-butilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, diciclopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con polímeros mencionados en 1) anteriormente, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/acetato de etilenvinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternos o al azar de polialquileno/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

4. Resinas hidrocarbonadas (por ejemplo C_5-C_9) incluyendo modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo, agentes de pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidón. Los homopolímeros y copolímeros mencionados anteriormente pueden tener una estereoestructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros estereobloque.

5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno).

6. Homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos de vinilo incluyendo estireno, α-metilestireno, todos los isómeros de viniltolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y vinilantraceno, y mezclas de los mismos. Los homopolímeros y copolímeros pueden tener una estereoestructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros estereobloque;

a) Copolímeros que incluyen los monómeros y comonómeros aromáticos de vinilo mencionados anteriormente y seleccionados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidas, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo,

estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia a impactos de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque de estireno tal como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

b) Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de polímeros mencionados en 6), incluyendo especialmente policiclohexiletileno (PCHE) preparado mediante la hidrogenación de poliestireno atáctico, a menudo denominado polivinilciclohexano (PVCH).

c) Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de polímeros mencionados en 6a). Los homopolímeros y copolímeros pueden tener una estereoestructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros estereobloque.

7. Copolímeros de injerto de monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno o α-metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros enumerados en 6), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

8. Polímeros que contienen halógeno tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorhidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), así como copolímeros de los mismos tales como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

9. Polímeros derivados de ácidos α,β-insaturados y derivados de los mismos tales como poliacrilatos y polimetacrilatos; poli(metacrilatos de metilo), poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados por impacto con acrilato de butilo.

10. Copolímeros de los monómeros mencionados en 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato alquilo, copolímeros acrilonitrilo/acrilato de alcoxialquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.

11. Polímeros derivados de aminas y alcoholes insaturados o los derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(estearato de vinilo), poli(benzoato de vinilo), poli(maleato de vinilo), polivinilbutiral, poli(ftalato de alilo) o polialil-melamina; así como sus copolímeros con olefinas mencionados en 1 anteriormente.

12. Homopolímeros y copolímeros de ésteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bisglicidil éteres.

13. Poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

14. Sulfuros y óxidos de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros estireno o poliamidas.

15. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas partiendo de m-xilendiamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4,-trimetilhexametilen-tereftalamida o poli-m-fenilen-isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o de injerto; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).

16. Poliureas, poliimidas, poliamido-imidas, polieterimidas, poliesterimidas, polihidantoínas y polibencimidazoles.

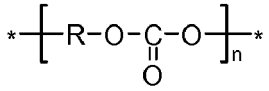
17. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, por ejemplo poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano), poli(naftalato de alquileno) (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como copoliéter-ésteres de bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

18. Policetonas.

19. Polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.

20. Combinaciones de los polímeros mencionados anteriormente (policombinaciones), por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

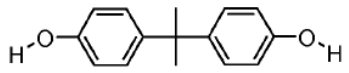
21. Policarbonatos que corresponden a la fórmula general:

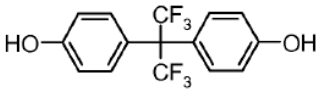


.

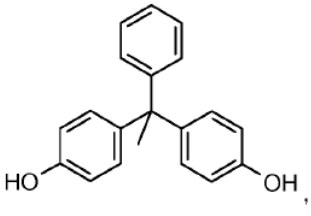
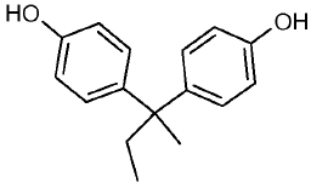
Tales policarbonatos pueden obtenerse mediante procesos interfaciales o mediante procesos de fusión (transesterificación catalítica). El policarbonato puede ser de estructura o bien ramificada o bien lineal y puede incluir cualquier sustituyente funcional. Los copolímeros de policarbonato y las combinaciones de policarbonato también están dentro del alcance de la invención. El término policarbonato debe interpretarse como inclusivo de copolímeros y combinaciones con otros compuestos termoplásticos. Se conocen métodos para la fabricación de policarbonatos, por ejemplo, a partir de las memorias descriptivas de patente estadounidense n.os 3.030.331, 3.169.121, 4.130.458, 4.263.201, 4.286.083, 4.552.704, 5.210.268 y 5.606.007. Puede usarse una combinación de dos o más policarbonatos de pesos moleculares diferentes.

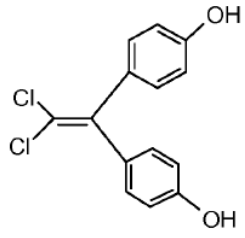
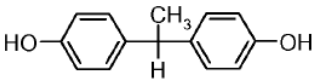
Se prefieren los policarbonatos que pueden obtenerse mediante la reacción de un difenol, tal como bisfenol A, con una fuente de carbonato. Ejemplos de difenoles adecuados son:

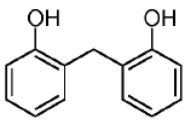
Bisfenol A:  ,



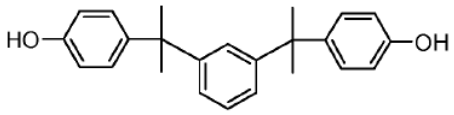
bisfenol AF: ,

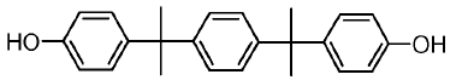
bisfenol AP:  , bisfenol B  ,

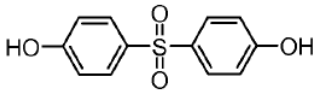
bisfenol C:  , bisfenol E:  ,

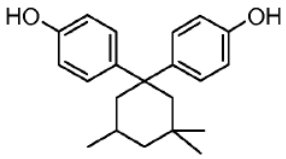


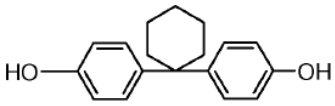
bisfenol F: ,

bisfenol M: 

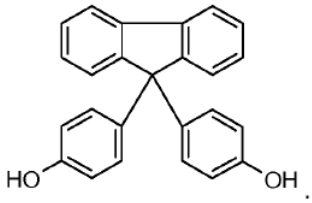
bisfenol P: 

bisfenol S: 

bisfenol TMC: 

bisfenol Z: 

4,4'-(2-norbornilideno)bis(2,6-diclorofenol); o fluoreno-9-bisfenol:



La fuente de carbonato puede ser un haluro de carbonilo, un éster de carbonato o un haloformiato. Haluros de carbonato adecuados son fosgeno o bromuro de carbonilo. Ésteres de carbonato adecuados son carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dimetilo o dietilo, carbonato de difenilo, carbonato de fenil-alquilfenilo, tal como carbonato de fenil-tolilo, carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dimetilo o dietilo, carbonatos de di-(halofenilo), tales como carbonato de di-(clorofenilo), carbonato de di-(bromofenilo), carbonato de di-(triclorofenilo) o carbonato de di-(triclorofenilo), carbonatos de di-(alquilfenilo), tales como carbonato de di-tolilo, carbonato de naftilo, carbonato de dicloronaftilo y otros.

El sustrato polimérico mencionado anteriormente, que comprende policarbonatos o combinaciones de policarbonato es un copolímero de policarbonato, en el que están presentes segmentos de isoftalato/tereftalato-resorcinol. Tales policarbonatos están disponibles comercialmente, por ejemplo Lexan® SLX (General Electrics Co. EE. UU.). Otros sustratos poliméricos del componente b) pueden contener adicionalmente en forma de aditivos o como copolímeros una amplia variedad de polímeros sintéticos incluyendo poliolefinas, poliestirenos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliuretanos termoplásticos, polisulfonas, poliacetales y PVC, incluyendo agentes de compatibilización adecuados. Por ejemplo, el sustrato polimérico puede contener adicionalmente polímeros termoplásticos seleccionados del grupo de resinas que consisten en poliolefinas, poliuretanos termoplásticos, polímeros de estireno y copolímeros de los mismos. Las realizaciones específicas incluyen polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamida (PA), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de ciclohexilenmetileno) modificado con glicol (PCTG), polisulfona (PSU), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliuretano termoplástico (TPU), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitriloestireno-éster acrílico (ASA), acrilonitrilo-etileno-propileno-estireno (AES), estireno-anhídrido maleico (SMA) o poliestireno de alto impacto (HIPS).

Una realización preferida de la invención se refiere al uso de las composiciones inventivas en polímeros termoplásticos. Los polímeros termoplásticos preferidos incluyen poliamidas, poliésteres y policarbonatos.

Otra realización preferida de la invención se refiere a una composición, en la que el componente c) es un sustrato polimérico duroplástico del tipo poliepóxido.

Una realización altamente preferida de la invención se refiere al uso de las composiciones inventivas para inducir capacidad de retardo de la llama en polímeros.

La combinación del compuesto NOR-HALS (I) y los retardadores de la llama adicionales definidos anteriormente está contenida preferiblemente en las composiciones retardadoras de la llama según el uso definido anteriormente en una

cantidad de desde aproximadamente el 0,005 - 90,0% en peso, de manera preferible aproximadamente el 0,02-20,0% en peso, lo más preferiblemente entre el 0,10 - 15,0% en peso, basado en el peso total de la composición.

La presente invención re refiere además al uso de las composiciones definidas anteriormente que comprenden, además de los componentes definidos anteriormente, componentes opcionales, tales como retardadores de la llama adicionales y/o aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en aditivos de tetraalquilpiperidina, supresores de humo, estabilizadores de polímero, cargas, agentes de refuerzo y los denominados agentes antigoteo que reducen el flujo del fundido de polímeros termoplásticos y reducen la formación de gotas a temperaturas superiores.

Tales retardadores de la llama adicionales son retardadores de la llama que contienen fósforo, seleccionados por ejemplo del grupo que consiste en retardadores de la llama que contienen fósforo y/o nitrógeno, retardadores de la llama que contienen organohalógeno y retardadores de la llama inorgánicos.

Los retardadores de la llama que contienen fósforo son, por ejemplo, oligómero de fenilfosfato de resorcinol (Fyrolflex® RDP, Akzo Nobel), fosfato de trifenilo, oligómero de fenilfosfato de bisfenol A (Fyrolflex® BDP), fosfato de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfato de etilendiamina (EDAP), difosfato de tetra(2,6-dimetilfenil)resorcinol, fosfonato de dietil-N,N-bis(2-hidroxietil)-aminometilo, ésteres de hidroxialquilo de ácidos fosfóricos, sales de ácido hipofosfórico (H_3PO_2), particularmente las sales de Ca^{2+}, Zn^{2+} o Al^{3+}, sulfuro de tetrakis(hidroximetil)fosfonio, trifenilfosfina, óxido de trifenilfosfina, monóxido de tetrafenildifosfina, fosfazenos y 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno (DOPO) y sus derivados, tales como 2-(10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno)-1,4-bencenodiol.

Los retardadores de la llama que contienen nitrógeno son, por ejemplo, retardadores de la llama de isocianurato, tales como poliisocianurato, ésteres de ácido isocianúrico o isocianuratos. Ejemplos representativos son isocianuratos de hidroxialquilo, tales como isocianurato de tris-(2-hidroxietilo), isocianurato de tris(hidroximetilo), isocianurato de tris(3-hidroxi-n-proilo) o isocianurato de triglicidilo.

Los retardadores de la llama que contienen nitrógeno incluyen además retardadores de la llama basados en melamina. Ejemplos representativos son: cianurato de melamina, borato de melamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de amonio y melamina, pirofosfato de amonio y melamina, fosfato de dimelamina y pirofosfato dimelamina.

Ejemplos adicionales son: benzoguanamina, alantoína, glicolurilo, cianurato de urea, polifosfato de amonio, y un producto de condensación de melamina de la serie melem, melam, melon y/o un compuesto consensado superior o un producto de reacción de melamina con ácido fosfórico o una mezcla de los mismos.

Los retardadores de la llama de organohalógeno representativos son, por ejemplo: óxido de difenilo polibromado (DE-60F, Chemtura Corp.), óxido de decabromodifenilo (DBDPO; Saytex® 102E), fosfato de tris[3-bromo-2,2-bis(bromometil)propilo] (PB 370®, FMC Corp.), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de tris(2,3-dicloropropilo), ácido cloréndico, ácido tetracloroftálico, ácido tetrabromoftálico, mezcla de poli(trifosfonato de cloroetilo), tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil éter) (PE68), resina epoxídica bromada, etilen-bis(tetrabromoftalimida) (Saytex® BT-93), bis(hexaclorociclopentadieno)ciclooctano (Declorane Plus®), parafinas cloradas, octabromodifenil éter, 1,2-bis(tribromofenoxi)etano (FF680), tetrabromo-bisfenol A (Saytex® RB100), etilen-bis-(dibromo-norbornanodicarboximida) (Saytex® BN-451), bis-(hexaclorociclopentadieno)ciclooctano, PTFE, isocianurato de tris-(2,3-dibromopropilo) y etilen-bis-tetrabromoftalimida.

Los retardadores de la llama de organohalógeno mencionados anteriormente se combinan de manera rutinaria con un sinergista de óxido inorgánico. Los más comunes para este uso son los óxidos de cinc o antimonio, por ejemplo Sb_2O_3 o Sb_2O_5. También son adecuados compuestos de boro.

Los retardadores de la llama inorgánicos representativos incluyen, por ejemplo, trihidróxido de aluminio (ATH), boehmita (AlOOH), dihidróxido de magnesio (MDH), hidrotalcita, boratos de cinc, $CaCO_3$, silicatos en capas (modificados orgánicamente), hidróxidos dobles en capas (modificados orgánicamente), y mezclas de los mismos.

Las clases adicionales de retardador de la llama mencionadas anteriormente están contenidas ventajosamente en la composición de la invención en una cantidad de desde aproximadamente el 0,5% hasta aproximadamente el 75,0% en peso del sustrato polimérico orgánico; por ejemplo de aproximadamente el 10,0% a aproximadamente el 70,0%; por ejemplo de aproximadamente el 25,0% a aproximadamente el 65,0% en peso, basado en el peso total de la composición.

Según otra realización, la invención se refiere a composiciones que comprenden adicionalmente como componente adicional los denominados agentes antigoteo.

Estos agentes antigoteo reducen el flujo del fundido del polímero termoplástico e inhiben la formación de gotas a altas temperaturas. Diversas referencias, tales como la memoria descriptiva de patente estadounidense n.º 4.263.201, describen la adición de agentes antigoteo a composiciones retardadoras de la llama.

Los aditivos adecuados que inhiben la formación de gotas a altas temperaturas incluyen fibras de vidrio, politetrafluoroetileno (PTFE), elastómeros de alta temperatura, fibras de carbono, esferas de vidrio.

Se ha propuesto la adición de polisiloxanos de diferentes estructuras en diversas referencias; véanse las memorias descriptivas de patente estadounidense n.os 6.660.787, 6.727.302 o 6.730.720.

Según una realización adicional, la invención se refiere a composiciones que comprenden adicionalmente como componentes adicionales cargas y agentes de refuerzo. Las cargas adecuadas son, por ejemplo, polvo de vidrio, microesferas de vidrio, sílice, mica, wollastonita y talco.

Los estabilizadores están preferiblemente libres de halógeno y se seleccionan del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo, estabilizadores de nitrona, estabilizadores de óxido de amina, estabilizadores de benzofuranona, estabilizadores de fosfito y fosfonito, estabilizadores de metida de quinona y estabilizadores de ésteres de monoacrilato de 2,2'-alquilidenbisfenol.

Tal como se mencionó anteriormente, la composición según la invención puede contener adicionalmente uno o más aditivos convencionales, por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, colorantes, plastificantes, antioxidantes, agentes tixotrópicos, asistentes de nivelación, coestabilizadores básicos, pasivadores metálicos, óxidos metálicos, compuestos de organofósforo, compuestos absorbentes de UV y estabilizadores frente a la luz adicionales y mezclas de los mismos, especialmente pigmentos, antioxidantes fenólicos, estearato de calcio, estearato de cinc y absorbedores de UV de los grupos 2-hidroxi-benzofenona, 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazol y/o 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina y benzoato, tales como 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo (TINUVIN 120) o 3,5-bis-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo (Cytec Cyasorb®UV 2908).

Aditivos adicionales preferidos para las composiciones tal como se definieron anteriormente son estabilizadores de procesamiento, tales como los fosfitos y antioxidantes fenólicos mencionados anteriormente, y estabilizadores frente a la luz, tales como benzotriazoles. Los antioxidantes específicos preferidos incluyen 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo (IRGANOX 1076), tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (IRGANOX 1010), isocianurato de tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) (IRGANOX 3114), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno (IRGANOX 1330), bis[3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] de trietilenglicol (IRGANOX 245) y N,N'-hexano-1,6-diil-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionamida] (IRGANOX 1098). Los estabilizadores de procesamiento específicos incluyen fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) (IRGAFOS 168), 3,9-bis(2,4-di-terc-butilfenoxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro[5.5]undecane (IRGAFOS 126), fosfito de 2,2',2"-nitrilo[trietil-tris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo)] (IRGAFOS 12) y 4,4'-diilbifosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)-[1,1-bifenilo] (IRGAFOS P-EPQ). Los estabilizadores frente a la luz específicos incluyen 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol (TINUVIN 234), 2-(5-cloro(2H)-benzotriazol-2-il)-4-(metil)-6-(terc-butil)fenol (TINUVIN 326), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (TINUVIN 329), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(terc-butil)-6-(sec-butil)fenol (TINUVIN 350), 2,2'-metilenbis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol) (TINUVIN 360) y 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol (TINUVIN 1577), 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol (TINUVIN P), 2-hidroxi-4-(octiloxi)benzofenona (CHI-MASSORB 81), 1,3-bis-[(2'-ciano-3',3'-difenilacriloil)oxi]-2,2-bis-{[(2'-ciano-3',3'-difenilacriloil)oxi]metil}-propano (UVINUL 3030, BASF), 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo (UVINUL 3035, BASF) y 2-ciano-3,3-difenilacrilato de (2-etilhexilo) (UVINUL 3039, BASF).

Según una realización adicional, las composiciones comprenden como componente opcional los retardadores de la llama adicionales definidos anteriormente y aditivos seleccionados del grupo que consiste en estabilizadores de polímero y derivados de tetraalquilpiperidina.

Ejemplos representativos de derivados de tetraalquilpiperidina se seleccionan del grupo que consiste en

1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-octadecilaminopiperidina,

sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-6-(2-hidroxietilamino-s-triazina,

adipato de bis(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina,

1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

sebacato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

adipato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

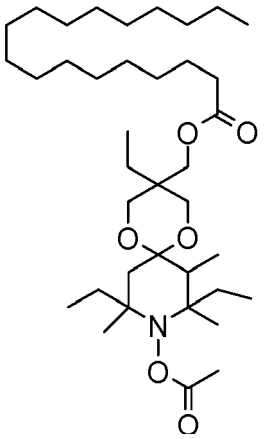
2,4-bis{N-[1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-N-butilamino}-6-(2-hidroxietilamino)-s-triazina,

El producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina),

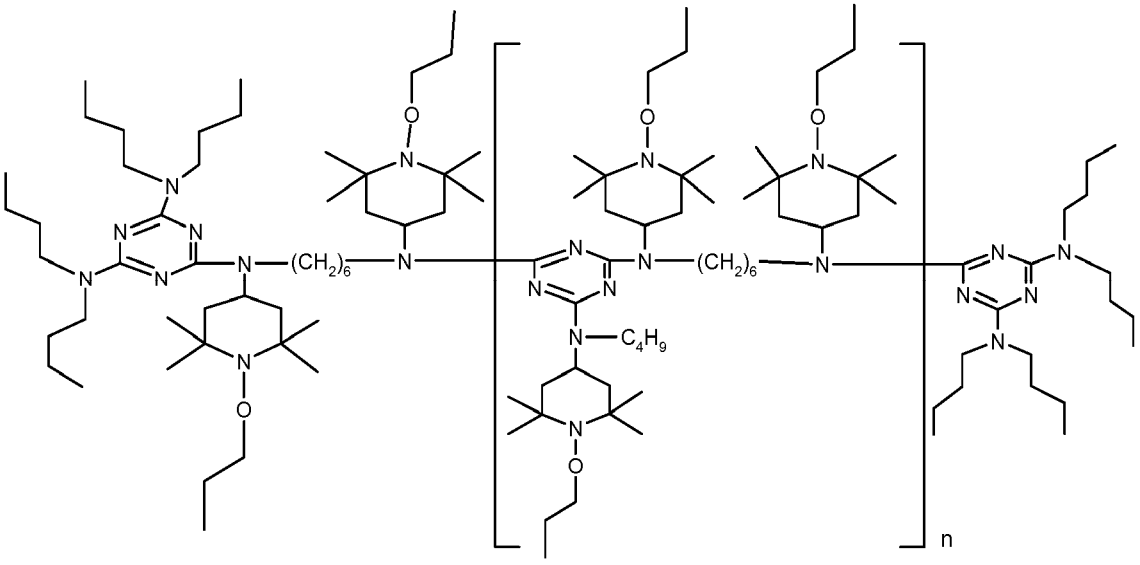
2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-6-(2-hidroxietilamino)-s-triazina,

El compuesto oligomérico que es el producto de condensación de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina con extremos ocupados con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,

El compuesto de fórmula



y el compuesto de fórmula



en que el n es un número desde el 1 hasta el 15.

Los aditivos mencionados anteriormente están contenidos preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 10,0%, especialmente del 0,05 al 5,0%, en relación con el peso del sustrato polimérico del componente c).

La incorporación de los componentes definidos anteriormente en el componente polimérico se lleva a cabo mediante métodos conocidos tales como combinación en seco en forma de un polvo, o mezclado en húmedo en forma de disoluciones, dispersiones o suspensiones por ejemplo en un disolvente inerte, agua o aceite. Los componentes aditivos pueden incorporarse, por ejemplo, antes o después de moldear o también mediante la aplicación del aditivo disuelto o disperso o la mezcla de aditivos al material polimérico, con o sin evaporación posterior del disolvente o el agente de suspensión/dispersión. Pueden añadirse directamente al aparato de procesamiento (por ejemplo, prensas extrusoras, mezcladoras internas, etc.), por ejemplo como una mezcla o polvo en seco, o como una disolución o dispersión o suspensión o masa fundida.

La adición de los componentes aditivos al sustrato polimérico puede llevarse a cabo en máquinas de mezclado habituales en las que el polímero se funde y se mezcla con los aditivos. Los expertos en la técnica conocen máquinas adecuadas. Son predominantemente mezcladoras, amasadoras y prensas extrusoras.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en una prensa extrusora introduciendo el aditivo durante el procesamiento.

Máquinas de procesamiento particularmente preferidas son prensas extrusoras de un solo husillo, prensas extrusoras de doble husillo contrarrotatorias y corrotatorias, prensas extrusoras de engranaje planetario, prensas extrusoras de anillo o coamasadoras. Pueden usarse máquinas de procesamiento dotadas de al menos un compartimento de retirada de gas al que puede aplicarse vacío.

Se describen prensas extrusoras y amasadoras adecuadas, por ejemplo, en Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, págs. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 *(*Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7*).*

Por ejemplo, la longitud del husillo es de 1 - 60 diámetros de husillo, preferiblemente de 35-48 diámetros de husillo. La velocidad de rotación del husillo es preferiblemente de 10 - 600 rotaciones por minuto (rpm), preferiblemente de 25 – 300 rpm.

El rendimiento máximo depende del diámetro del husillo, de la velocidad de rotación y de la fuerza de accionamiento. El procedimiento de la presente invención también puede llevarse a cabo a un nivel inferior al rendimiento máximo variando los parámetros mencionados o empleando básculas que suministran cantidades de dosificación.

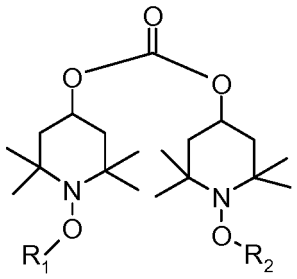
Si se añade una pluralidad de componentes, estos pueden premezclarse o añadirse individualmente.

Los componentes aditivos y los aditivos adicionales opcionales también pueden añadirse al polímero en forma de una mezcla madre (“concentrado”) que contiene los componentes en una concentración de, por ejemplo, aproximadamente el 1,0% a aproximadamente el 80,0% y preferiblemente del 2,0% a aproximadamente el 60,0% en peso incorporado en un polímero. El polímero no es necesariamente de estructura idéntica a la del polímero donde los aditivos se añaden finalmente. En tales operaciones, los polímeros pueden usarse en forma de polvo, gránulos, disoluciones y suspensiones o en forma de estructuras reticulares.

La incorporación puede tener lugar antes de o durante la operación de conformación. Los materiales que contienen los aditivos de la invención descritos en el presente documento se usan preferiblemente para la producción de artículos moldeados, por ejemplo artículos moldeados por inyección o rotomoldeados, artículos moldeados por inyección, perfiles y fibras, materiales textiles no tejidos hilados por fusión, películas o espumas.

Una realización preferida se refiere a un procedimiento para inducir la capacidad de retardo de la llama en polímeros, que comprende añadir a un sustrato polimérico una combinación de

a) al menos un compuesto NOR-HALS de fórmula



(I),

en la que

R_1 y R_2 representan n-undecilo; con

b) al menos un compuesto retardador de la llama seleccionado del grupo que consiste en fosfato de tris(tribromoneopentilo), bis-difenilfosfato de resorcinol, dimetilfosfonato de pentaeritritol, fenilfosfonato de guanidina y fenilfosfonato de melamina.

El sustrato polimérico adecuado para inducir capacidad de retardo de la llama se ha descrito anteriormente.

El siguiente ejemplo ilustra la invención:

A) Métodos

Los siguientes métodos de prueba convencionales se usan para evaluar el rendimiento como retardador de la llama:

Norma DIN 4102-Parte 1

Se coloca la muestra en vertical y se aplica la llama de encendido en el borde inferior de la muestra (prueba de encendido de borde).

La clasificación se basa en el tiempo para que las llamas se propaguen 150 mm de la muestra.

Si la llama no alcanza la marca de referencia de 150 mm en el plazo de 20 segundos, la película sometida a prueba pasa la prueba y se clasifica como B2.

Normas UL 94-VTM y UL 94-V

Se aplica una llama dos veces en el extremo inferior de la muestra de prueba colocada en vertical.

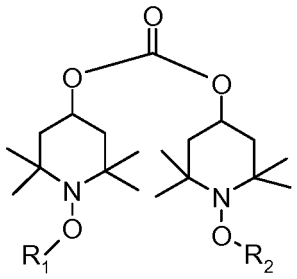
La norma UL 94-VTM es una prueba bien conocida para clasificar la capacidad de retardo de la llama de un material muy fino en 3 clases VTM-0, VTM-1 y VTM-2. La mejor clasificación es VTM-0.

Norma UL 94, *test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances* (Pruebas de inflamabilidad de materiales plásticos para piezas de dispositivos y artefactos), 5ª edición, 29 de octubre de 1996. Las clasificaciones según la prueba de la norma UL 94 V se recopilan en la siguiente tabla (se indican los periodos de tiempo para una muestra):

Tabla

Clasificación	Tiempo tras la llama [s]	Gotas en combustión	Combustión hasta la pinza de sujeción
V-0	<10	No	No
V-1	<30	No	No
V-2	<30	Sí	No
n.c.	<30		Sí
n.c.	>30		No
n.c.: no clasificado			

FR-1



(I),

R_1, R_2: n-undecilo

B) Ejemplo de aplicación

Ejemplo 1

Capacidad de retardo de la llama de polipropileno de calidad para moldeo por inyección (MFI 25) que contiene el componente polimérico FR-1: MOPLEN HP 552 R (Lyondell Basell (PP))

Componentes del retardador de la llama:

ADK STAB LA-81 (ADEKA): carbonato de bis(1-undecaniloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) (FR-1)

Aflammit ®TL 1260 (THOR GROUP LIMITED): Dimetilfosfonato de pentaeritritol (FR-2)

Se premezclaron PP, FR-1 y FR-2 en las cantidades indicadas y se combinaron en estado fundido para dar lugar a gránulos en una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria Berstorff 32D (prensa extrusora de doble husillo de tamaño de laboratorio, diámetro del husillo 25 mm) una temperatura máxima $T_{máx}$ de 230ºC.

Se prepara una muestra de prueba según la norma UL94-V de 1,6 mm de grosor mediante moldeo por inyección (Engel EK 65).

Tabla 1

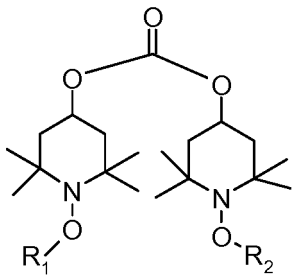
	Ref. 1	Ref. 2	Inv. 1
PP	100	84	84
FR-1			1
FR-2		16	15
UL 94 V a 1,6 mm	n.c.	V-2	V-0

Ref. (composiciones de referencia) 1, 2; Inv. (composición inventiva) 1: La adición de FR-1 aumenta significativamente el rendimiento de FR de la composición en comparación con las composiciones de referencia 1, 2. La eficacia de FR-1 como retardador de la llama se demuestra mediante la clasificación V-0.

REIVINDICACIONES

1. Composición, que comprende

a) al menos un compuesto NOR-HALS de fórmula



(I),

en la que

R_1 y R_2 representan n-undecilo;

b) al menos un compuesto retardador de la llama seleccionado del grupo que consiste en fosfato de tris(tribromoneopentilo), bis-difenilfosfato de resorcinol, dimetilfosfonato de pentaeritritol, fenilfosfonato de guanidina y fenilfosfonato de melamina; y

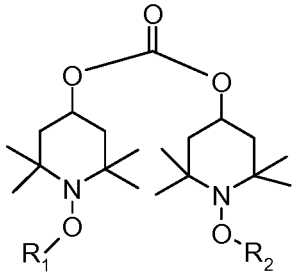
c) un sustrato polimérico.

2. Composición según la reivindicación 1, que comprende como componente opcional retardadores de la llama y aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en aditivos de tetraalquilpiperidina, estabilizadores de polímero, cargas, agentes de refuerzo y los denominados agentes antigoteo que reducen el flujo del fundido de polímeros termoplásticos y reducen la formación de gotas a temperaturas superiores.

3. Composición según la reivindicación 2, que comprende como retardador de la llama adicional un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en polifosfato de melamina, polifosfato de amonio, fosfato de amonio y melamina, polifosfato de amonio y melamina, pirofosfato de amonio y melamina, un producto de condensación de melamina con ácido fosfórico y otros productos de reacción de melamina con ácido fosfórico y mezclas de los mismos.

4. Procedimiento para inducir la capacidad de retardo de la llama en polímeros, que comprende añadir a un sustrato polimérico una combinación de

a) al menos un compuesto NOR-HALS de fórmula



(I),

en la que

R_1 y R_2 representan n-undecilo; con

b) al menos un compuesto retardador de la llama seleccionado del grupo que consiste en fosfato de tris(tribromoneopentilo), bis-difenilfosfato de resorcinol, dimetilfosfonato de pentaeritritol, fenilfosfonato de guanidina y fenilfosfonato de melamina.

5. Uso de la composición según la reivindicación 1 para inducir la capacidad de retardo de la llama en polímeros.