

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 872 099**

51 Int. Cl.:

C08L 79/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09J 179/02 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2013** **PCT/EP2013/066882**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014** **WO14032962**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2013** **E 13748053 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021** **EP 2890744**

54 Título: **Composición que contiene benzoxazina retardadora de la llama**

30 Prioridad:

31.08.2012 DE 102012215510

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

02.11.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BARRIAU, EMILIE;
KREILING, STEFAN;
SCHÖNFELD, RAINER y
DÖRING, MANFRED

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

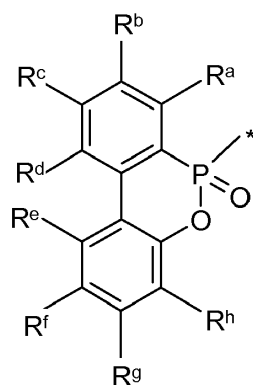
ES 2 872 099 T3

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

Composición que contiene benzoxazina retardadora de la llama

- 5 La presente invención se refiere a una composición polimerizable retardadora de la llama que contiene al menos un compuesto de benzoxazina y determinados polímeros que contienen fósforo. Otros objetos de la presente invención son pegamentos, selladores o agentes de recubrimiento que comprenden la composición polimerizable según la invención, así como productos de polimerización de dicha composición.
- 10 Para poder garantizar una protección contra incendios suficiente, es de crucial importancia en muchos campos de aplicación que los materiales plásticos utilizados presenten propiedades ignífugas.
- Debido a sus buenas propiedades de protección contra incendios inherentes, los materiales plásticos a base de compuestos de benzoxazina son particularmente adecuados para su utilización en campos de aplicación sensibles.
- 15 Sin embargo, puede ser necesario mejorar las propiedades ignífugas de los respectivos materiales a base de benzoxazina añadiendo retardadores de la llama adicionales para obtener de ese modo un perfil óptimo de propiedades.
- En este contexto la solicitud de patente estadounidense US 2011/0257347 A1, así como la publicación de Hwang *et al.* en Journal of Applied Polymer Science, vol. 110, 2413-2423 (2008) describen la utilización de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfa-fentren-10-óxido (DOPO) o sus derivados para mejorar las propiedades retardadoras de la llama de sistemas de resinas a base de benzoxazina.
- 20 Además de mejorar las propiedades de protección contra incendios, no obstante, es de crucial importancia que otras propiedades de los sistemas de resinas a base de benzoxazina no se vean influidas negativamente por el retardador de la llama respectivo. De ese modo, se conoce, por ejemplo, de los bisfenoles que disminuyen la temperatura de polimerización de las resinas de benzoxazina y pueden influir en o acelerar su reacción de polimerización de manera no deseada.
- 25 Por otra parte, muchos retardadores de la llama poliméricos conducen a que otras propiedades físicas de las resinas de benzoxazina curadas, tales como, por ejemplo, su resistencia a la temperatura y/o sus propiedades mecánicas de fractura, se vean significativamente perjudicadas.
- Por tanto, el objetivo de la presente invención era preparar una composición polimerizable retardadora de la llama a base de benzoxazina, cuyo comportamiento de polimerización no está significativamente influenciado por el retardador de la llama usado. Además, el retardador de la llama debería asegurar también una protección contra la llama eficaz incluso a bajas concentraciones y no debería perjudicar la resistencia a la temperatura y/o las propiedades mecánicas de fractura de la composición curada.
- 35 Se ha encontrado ahora que determinados polímeros que contienen fósforo a base de (tio)ésteres de poli(ácido carboxílico) y/o amidas de poli(ácido carboxílico) son capaces de impartir una protección contra la llama eficaz a una matriz de resina de benzoxazina, logrando buenas propiedades de protección contra incendios incluso con bajos contenidos de aditivos. A este respecto, los polímeros que contienen fósforo no influyen de manera esencial en el comportamiento de polimerización de las respectivas composiciones. Además, las propiedades mecánicas de fractura y/o la resistencia a la temperatura de la composición curada se conservan en su mayor parte o incluso se mejoran.
- 40 Por tanto, un primer objeto de la presente invención es una composición polimerizable que contiene
- a) al menos un compuesto de benzoxazina y
- 50 b) al menos un polímero que contiene fósforo seleccionado de (tio)ésteres de poli(ácido carboxílico) o amidas de poli(ácido carboxílico), en el que el polímero que contiene fósforo comprende al menos un elemento estructural de fórmula general (I),



Fórmula (I)

en la que R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, aralquilo, halógeno, cianuro, tiol, amina, carboxilo o acilo.

Las composiciones polimerizables de la presente invención sirven de manera especial para la producción de pegamentos, selladores o agentes de recubrimiento, así como para la producción de materiales compuestos que comprenden una capa o un haz de fibras, tales como por ejemplo fibras de carbono.

Por tanto, los pegamentos, selladores o agentes de recubrimiento que comprenden la composición polimerizable según la invención, también son objeto de la presente invención, como el producto de polimerización de la respectiva composición según la invención, en la que dicho producto de polimerización puede comprender una capa o un haz de fibras, tales como por ejemplo fibras de carbono.

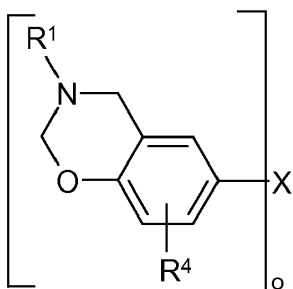
Otro objeto de la presente invención es un componente electrónico que comprende la composición polimerizable según la invención o su producto de polimerización.

Igualmente, un objeto de la presente invención es la utilización de uno o varios polímeros que contienen fósforo mencionados anteriormente como retardador de la llama para compuestos de benzoxazina o como retardador de la llama para sus productos de polimerización.

El compuesto de benzoxazina de la presente invención es un monómero, oligómero o polímero que comprende al menos un grupo benzoxazina. Los monómeros preferidos pueden presentar hasta cuatro grupos benzoxazina. Pueden utilizarse no sólo monómeros individuales sino también mezclas de dos o varios monómeros.

A continuación se representan algunos compuestos de benzoxazina que comprenden hasta cuatro grupos benzoxazina.

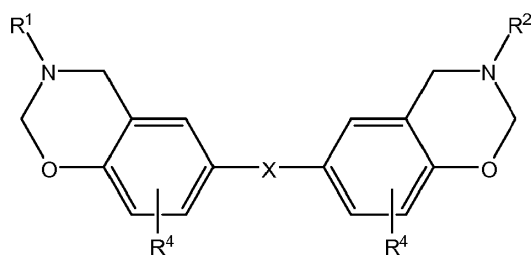
Los compuestos de benzoxazina adecuados se describen preferiblemente mediante la fórmula (B-I),



Fórmula (B-I)

en la que o es un número entero entre 1 y 4, X se selecciona del grupo que consiste en alquilo (para o = 1), alquilenilo (para o = 2 bis 4), oxígeno (para o = 2), tiol (para o = 1), azufre (para o = 2), sulfónico (para o = 2), sulfona (para o = 2) y un enlace covalente directo (para o = 2), R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquenilo y arilo y R⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R⁴ es un resto divalente que hace que la estructura de benzoxazina sea una estructura de naftoxazina correspondiente.

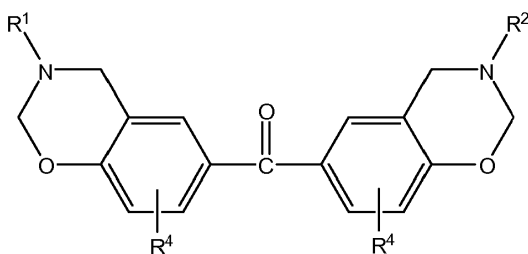
Las estructuras especialmente preferidas según la fórmula (B-I) se representan mediante la fórmula (B-II),



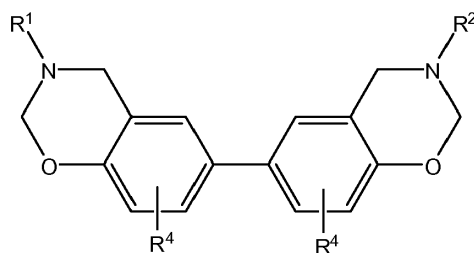
Fórmula (B-II)

en la que X se selecciona del grupo que consiste en CH₂, C(CH₃)₂, C=O, O, S, S=O, O=S=O y un enlace covalente directo, R¹ y R² son iguales o diferentes y en cada caso se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, en particular metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o i-butilo, alquenilo, en particular alilo y arilo y los sustituyentes R⁴ son iguales o diferentes y en cada caso se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R⁴ en cada caso es un resto divalente que hace que la estructura de benzoxazina sea una estructura de naftoxazina correspondiente.

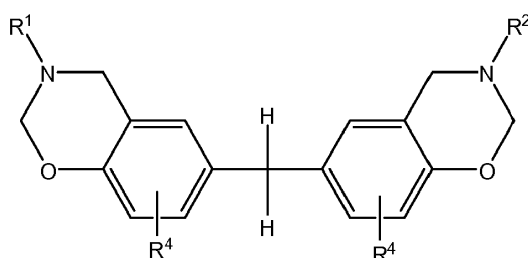
Por ejemplo, los compuestos de benzoxazina preferidos según la fórmula (B-II) son compuestos de benzoxazina según la fórmula (B-III) a (B-VI),



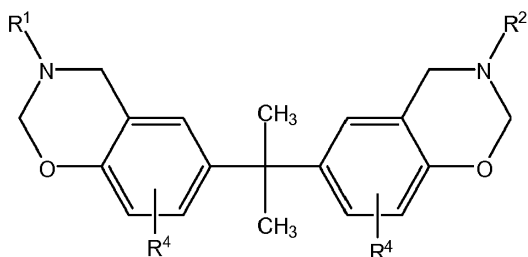
Fórmula (B-III)



Fórmula (B-IV)



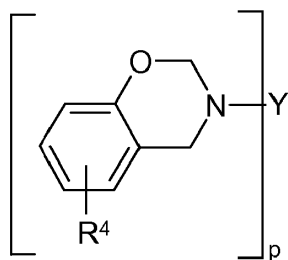
Fórmula (B-V)



Fórmula (B-VI)

en las que R¹, R² y R⁴ son tal como se describieron anteriormente.

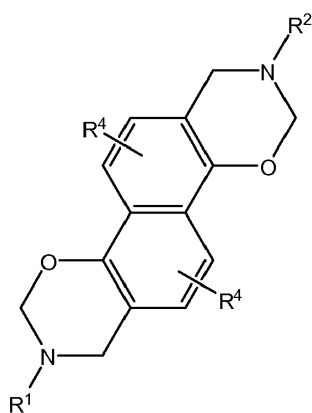
Además, los compuestos de benzoxazina preferidos son compuestos de fórmula general (B-VII),



Fórmula (B-VII)

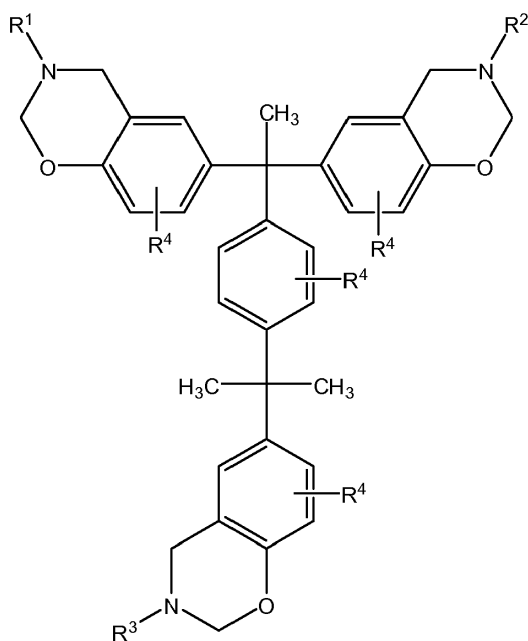
5 en la que $p = 2$ e Y se selecciona del grupo que consiste en bifenilo, difenilmetano, difenilisopropano, difenilsulfuro, difenilsulfóxido, difenilsulfona, difenilcetona y R^4 es tal como se definió anteriormente.

Igualmente, los compuestos de benzoxazina preferidos son además compuestos de fórmula general (B-VIII) a (B-X),

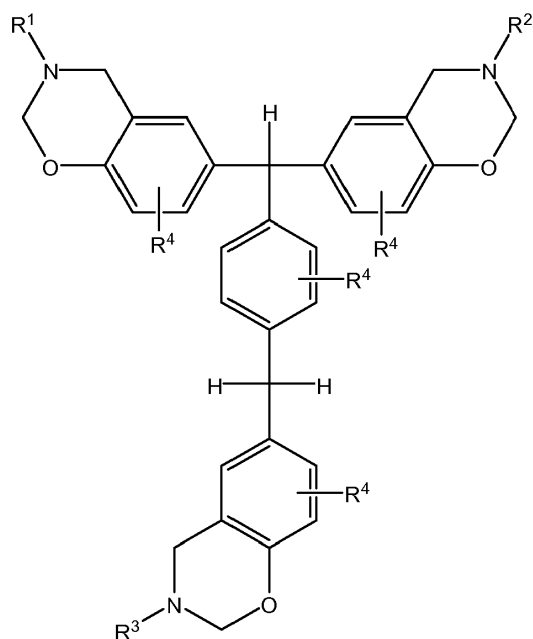


Fórmula (B-VIII)

10



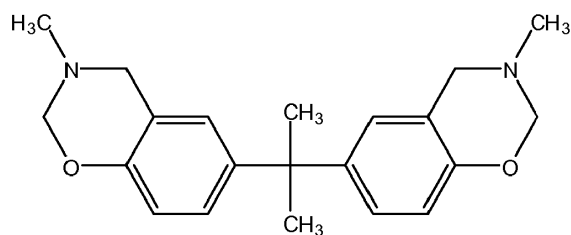
Fórmula (B-IX)



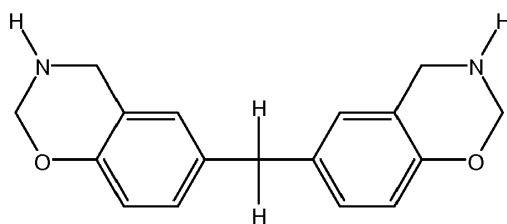
Fórmula (B-X)

en las que R^1 , R^2 y R^4 son tal como se definieron anteriormente y R^3 se define como R^1 o R^2 .

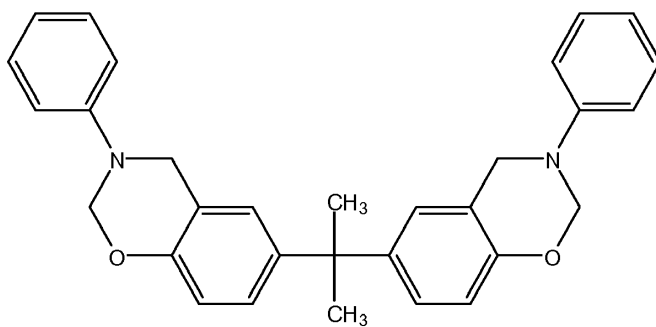
- 5 Por ejemplo, los compuestos de benzoxazina adecuados a efectos de la presente invención son los siguientes compuestos:



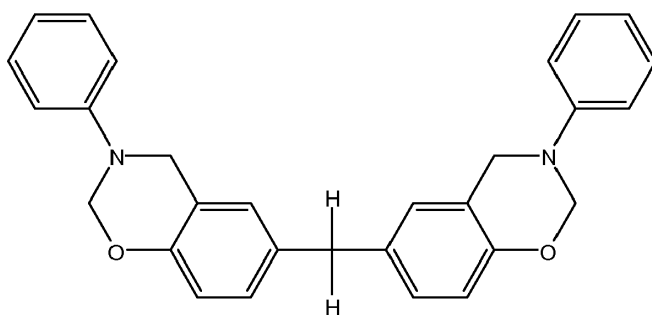
Fórmula (B-XI)



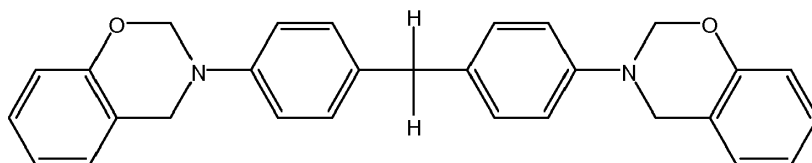
Fórmula (B-XII)



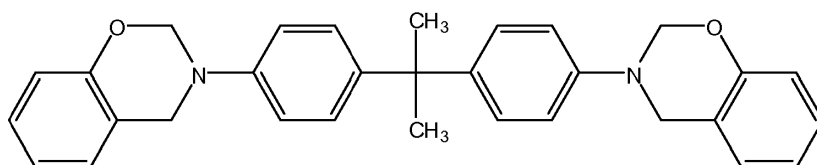
Fórmula (B-XIII)



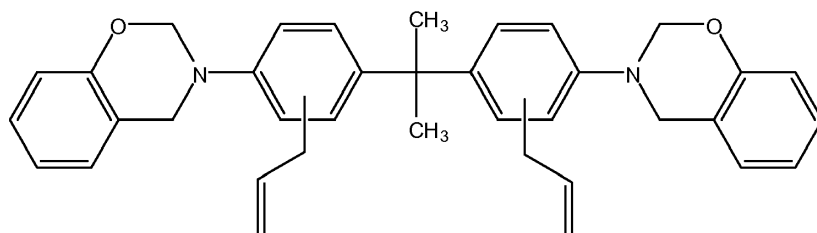
Fórmula (B-XIV)



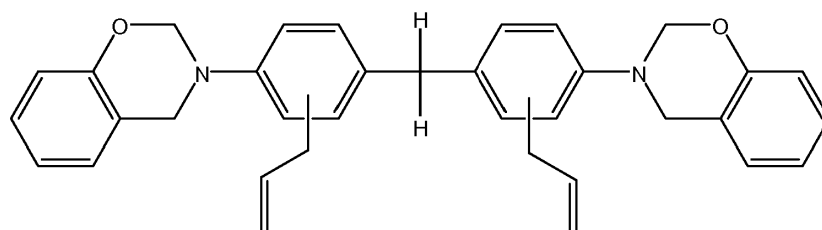
Fórmula (B-XV)



Fórmula (B-XVI)

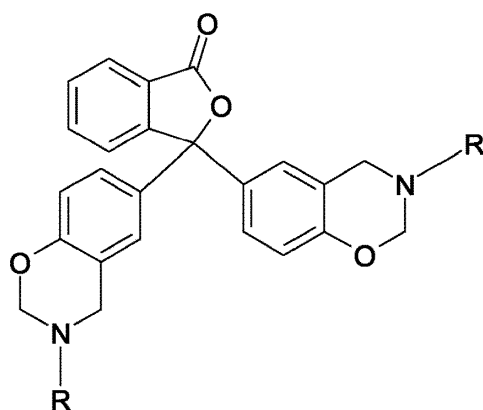


Fórmula (B-XVII)



Fórmula (B-XVIII)

Otro compuesto de benzoxazina que puede utilizarse en el contexto de la presente invención, se selecciona de los compuestos de fórmula (B-XIX),



(B-XIX)

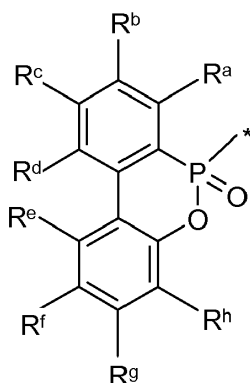
en la que cada R en la fórmula (B-XIX) se seleccionan independientemente entre sí de alilo, arilo, alquilo C₁-C₈ y cicloalquilo C₃-C₈. Los grupos mencionados anteriormente pueden estar sustituidos o no sustituidos, en los que los sustituyentes adecuados se seleccionan, por ejemplo, de amino, alilo y alquilo C₁-C₈. Preferiblemente todos los restos R en la fórmula (B-XIX) son idénticos, en la que R es en particular un grupo fenilo.

Los compuestos de benzoxazina a efectos de la presente invención están disponibles comercialmente y se comercializan entre otros por Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc. y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón.

Independientemente de esto, los compuestos de benzoxazina de la presente invención también pueden obtenerse mediante la reacción de un compuesto fenólico, por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o tiofenol con un aldehído, por ejemplo, formaldehído, en presencia de una alquilamina o arilamina primaria. Los procedimientos de producción adecuados se dan a conocer, por ejemplo, en la patente estadounidense US 5.543.516, en particular en los ejemplos 1 a 19 en las columnas 10 a 14, en los que el tiempo de reacción de la reacción correspondiente según la concentración, reactividad y temperatura de reacción puede durar desde algunos minutos hasta algunas horas. Otras posibilidades de producción de los compuestos de benzoxazina de la presente invención pueden extraerse de las patentes estadounidenses US 4.607.091, US 5.021.484 y US 5.200.452 y de la solicitud de patente internacional WO 2006/035021 A1.

La composición polimerizable según la invención puede contener sólo un compuesto de benzoxazina o una mezcla de diferentes compuestos de benzoxazina. El porcentaje del compuesto de benzoxazina en la cantidad total de la composición polimerizable según la invención asciende preferiblemente a del 20 al 99,5% en peso, de manera especialmente preferible del 30 al 90% en peso y muy preferiblemente del 60 al 80% en peso. Por el porcentaje mencionado anteriormente del compuesto de benzoxazina se entiende el porcentaje total de todos los compuestos de benzoxazina contenidos en la composición polimerizable según la invención.

La composición polimerizable según la invención contiene además al menos un polímero que contiene fósforo como retardador de la llama que se selecciona de (tio)ésteres de poli(ácido carboxílico) o amidas de poli(ácido carboxílico), en la que el polímero que contiene fósforo comprende al menos un elemento estructural de fórmula general (I),



Fórmula (I)

en la que R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, aralquilo, halógeno, cianuro, tiol, amina, carboxilo o acilo. En particular se prefiere que al menos seis de los restos R^a a R^h sean hidrógeno, en la que de manera especialmente preferible cada uno de los restos R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h sean hidrógeno.

A efectos de la presente invención, se entiende por "polímero que contiene fósforo" un compuesto que presenta al menos un átomo de fósforo y se construye de al menos dos unidades monoméricas, preferiblemente al menos diez unidades monoméricas y muy preferiblemente al menos veinte unidades monoméricas.

A efectos de la presente invención, bajo la designación "(tio)éster de poli(ácido carboxílico)" se entiende tanto un éster de poli(ácido carboxílico) como un tioéster de poli(ácido carboxílico).

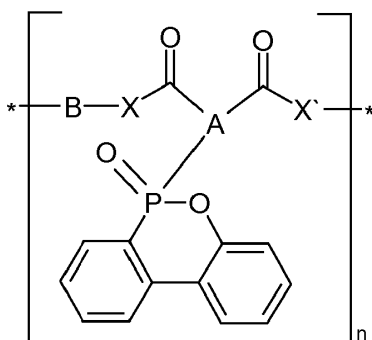
A efectos de la presente invención el término "éster de poli(ácido carboxílico)" designa un polímero con funciones éster en la cadena principal que puede obtenerse, por ejemplo, en una reacción de policondensación mediante la reacción de un poli(ácido carboxílico) con un poliol.

A efectos de la presente invención, el término "tioéster de poli(ácido carboxílico)" designa un polímero con funciones tioéster en la cadena principal que puede obtenerse, por ejemplo, en una reacción de policondensación mediante la reacción de un poli(ácido carboxílico) con un politiol.

A efectos de la presente invención, el término "amida de poli(ácido carboxílico)" designa un polímero con funciones amida en la cadena principal que puede obtenerse, por ejemplo, en una reacción de policondensación mediante la reacción de un poli(ácido carboxílico) con una poliamina.

Para optimizar el comportamiento de polimerización de la composición polimerizable según la invención y/o para mejorar las propiedades mecánicas de fractura del producto de polimerización según la invención puede ser ventajoso usar polímeros que contienen fósforo que disponen de grupos funcionales terminales que se seleccionan independientemente entre sí de grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos amina, grupos tiol, grupos ácido fosfínico o grupos ácido fosfónico. A efectos de la presente invención, se prefieren especialmente los polímeros que contienen fósforo que tienen uno o varios grupos funcionales terminales. Muy preferiblemente, son polímeros que contienen fósforo que como grupos funcionales terminales presentan exclusivamente grupos hidroxilo.

En una forma de realización de la presente invención el polímero que contiene fósforo comprende una o varias unidades estructurales de fórmula general (II),

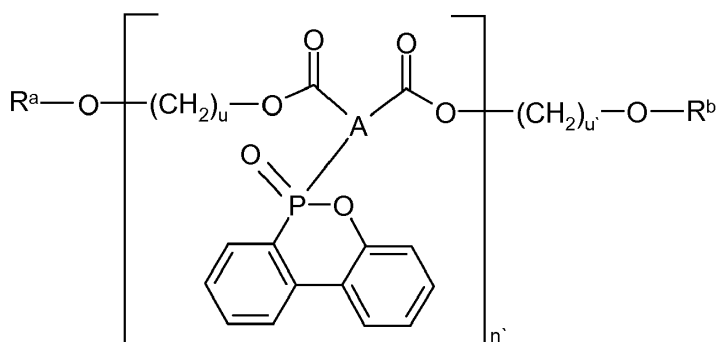


Fórmula (II)

en la que n es un número entero de 2 a 10000, X y X' se seleccionan independientemente entre sí de -O-, -S- o -NH-, A es un grupo de unión trivalente que comprende de 1 a 100 átomos de C y B es un grupo de unión divalente que comprende de 2 a 100 átomos de C.

El grupo de unión divalente B es preferiblemente un grupo lineal o ramificado que se selecciona de grupos alquilenos, grupos polioxialquilenos, grupos arilenos o de cualquier combinación de los mismos.

Los polímeros que contienen fósforo especialmente preferidos de la presente invención son compuestos de fórmula general (III),



Fórmula (III)

en la que n' es un número entero de 2 a 1000, u y u' son independientemente entre sí un número de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 4, A es un grupo de unión trivalente que comprende de 1 a 100 átomos de C y R^a y R^b se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, alquilo o acilo. De manera especialmente preferible R^a y R^b son hidrógeno.

El grupo de unión trivalente A de fórmulas (II) y (III) consiste en un grupo alifático ramificado que presenta preferiblemente de 2 a 5 átomos de C, en particular 3 átomos de C.

El peso molecular promedio en número (M_n) del polímero que contiene fósforo es preferiblemente mayor de aproximadamente 20000 g/mol, en el que se prefieren especialmente los polímeros que contienen fósforo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 25000 g/mol a 100000 g/mol debido a su buena compatibilidad y las propiedades retardadoras de la llama eficaces. Siempre que no se indique lo contrario, el peso molecular promedio en número se determina en el contexto de la presente invención por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) usando un patrón de poliestireno.

El contenido de fósforo del polímero que contiene fósforo utilizado según la invención puede variar en un amplio intervalo. Para conseguir las propiedades retardadoras de la llama óptimas el contenido de fósforo asciende a, con respecto a la cantidad total del polímero que contiene fósforo, preferiblemente del 5 al 12% en peso.

Debido a su alta eficacia el polímero que contiene fósforo utilizado según la invención pueden conseguirse muy buenas propiedades retardadoras de la llama incluso con contenidos de fósforo bajos, de modo que el contenido total de fósforo de la composición polimerizable según la invención es preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,5% en peso.

Para lograr además de una buena compatibilidad con la matriz de resinas de benzoxazina, también buenas propiedades mecánicas de fractura y/o una buena resistencia a la temperatura, es de crucial importancia para la presente invención que el polímero que contiene fósforo se seleccione de (tio)ésteres de poli(ácido carboxílico) o amidas de poli(ácido carboxílico). En particular es ventajoso que el polímero que contiene fósforo utilizado según la invención sea un éster de poli(ácido carboxílico) ya que con la ayuda de estos polímeros pueden conseguirse una especialmente buena resistencia a la temperatura y/o buenas propiedades mecánicas de fractura.

A efectos de la presente invención pueden determinarse las propiedades mecánicas de fractura mediante el cálculo del factor de intensidad de tensión K_{1c} (factor de intensidad de tensión crítico) y de la energía de fractura G_{1c} (tasa de liberación de energía crítica). El factor de intensidad de tensión crítico K_{1c} (factor de intensidad de tensión crítico) y la energía de fractura G_{1c} (tasa de liberación de energía crítica) puede determinarse según la norma ASTM D5045-96 utilizando el denominado "doblado con entalladura de grabado individual (SENB)", en el que en cada caso se usa una probeta de tamaño 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm.

Los polímeros que contienen fósforo adecuados están disponibles comercialmente y se comercializan, por ejemplo, por la empresa Schill+Seilacher AG con el nombre comercial Ukanol FR 80.

Los polímeros que contienen fósforo también pueden producirse mediante cualquier procedimiento adecuado. Un posible procedimiento de producción consiste en la reacción de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfa-fenantreno-10-óxido o sus derivados con compuestos insaturados del grupo de ácidos carboxílicos polivalentes o sus anhídridos. El producto de adición así formado puede reaccionar con los correspondientes polioles, poliaminas y/o politioles en una reacción de policondensación para dar los correspondientes (tio)ésteres de poli(ácido carboxílico) y/o amidas de poli(ácido carboxílico) que contienen fósforo de la presente invención. Por ejemplo, los polioles adecuados son dioles alifáticos que se seleccionan preferiblemente de monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, 1,10-decanodiol o de sus mezclas. Los ejemplos para procedimientos de producción adecuados pueden extraerse de la solicitud de patente europea EP 2 090 618 A2 en los párrafos de [0015] a [0020] y de la solicitud de patente internacional WO 2009/109347 A1.

La composición polimerizable según la invención puede contener un polímero que contiene fósforo o una mezcla de varios polímeros que contienen fósforo mencionados anteriormente.

El porcentaje del polímero que contiene fósforo en la cantidad total de la composición polimerizable según la invención asciende preferiblemente a del 0,01 al 20% en peso, de manera especialmente preferible del 0,1 al 10% en peso y muy preferiblemente del 1 al 7,5% en peso. Por el porcentaje mencionado anteriormente del polímero que contiene fósforo se entiende a efectos de la presente el porcentaje total de todos los polímeros que contienen fósforo contenidos en la composición polimerizable según la invención.

En una forma de realización la composición polimerizable comprende como componente de resina polimerizable sólo uno o varios compuestos de benzoxazina. Para determinados propósitos de aplicación puede ser ventajoso que la composición polimerizable comprenda de manera adicional otros componentes de resina polimerizables. Por ejemplo, los compuestos adecuados pueden seleccionarse del grupo de resinas epoxídicas, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas de poliamida o resinas de fenol o de cualquiera de sus mezclas.

En el contexto de la presente invención se entiende por "resina epoxídica" una composición de resina que se forma a base de compuestos epoxídicos o compuestos que contienen epóxido.

En una forma de realización preferida de la invención los compuestos epoxídicos o compuestos que contienen epóxido del sistema de resinas epoxídicas de la preparación polimerizable pueden comprender no sólo compuestos epoxídicos oligoméricos sino también compuestos epoxídicos monoméricos así como epóxidos de tipo polimérico y pueden representar compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. En el contexto de la presente invención, las resinas epoxídicas adecuadas se seleccionan preferiblemente de, por ejemplo, resinas epoxídicas de tipo bisfenol-A, resinas epoxídicas de tipo bisfenol-S, resinas epoxídicas de tipo bisfenol-F, resinas epoxídicas de tipo fenol-novolaca, resinas epoxídicas de tipo cresol-novolaca, productos epoxidados de numerosas resinas de fenol modificadas con dicitropentadieno, que pueden obtenerse mediante la reacción de dicitropentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados de 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, resinas epoxídicas aromáticas como resinas epoxídicas con estructura principal de naftaleno y resinas epoxídicas con estructura principal de fluoreno, resinas epoxídicas alifáticas, resinas epoxídicas alicíclicas como 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo) y resinas epoxídicas con al menos un heteroanillo.

En particular, las resinas epoxídicas comprenden óxido de octadecileno, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, dióxido de vinilciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexenocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, ciclohexenocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilo, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), bis(2,3-epoxi-ciclopentil) éter, dióxido de dipenteno alifático, polibutadieno epoxidado (por ejemplo productos Krasol de Sartomer), resina de silicona que contiene funcionalidad epoxi, resinas epoxídicas ignífugas (por ejemplo "DER-580", adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-spiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, monoóxido de vinilciclohexeno y 2-epoxihexadecano.

A efectos de la presente invención, las resinas epoxídicas especialmente preferidas son resinas epoxídicas cicloalifáticas que están disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial CY179 (Huntsman), ACHWL CER 4221 (Achiwell, LLC) o Cyacure 6105/6110 (DOW Chemical).

La composición polimerizable según la invención puede contener sólo una resina epoxídica o una mezcla de varias de las resinas epoxídicas mencionadas anteriormente.

Siempre que esté presente, el porcentaje de la resina epoxídica en la cantidad total de la composición polimerizable asciende preferiblemente a del 5 al 50% en peso, de manera especialmente preferible del 10 al 30% en peso y muy preferiblemente del 15 al 25% en peso. A efectos de la presente invención por el porcentaje mencionado anteriormente de resina epoxídica se entiende el porcentaje total de todas las resinas epoxídicas contenidas en la composición polimerizable según la invención.

La composición polimerizable según la invención puede contener también uno o varios aditivos además de los componentes descritos anteriormente que se seleccionan preferiblemente de cargas, plastificantes, diluyentes reactivos, modificadores de impacto, adyuvantes reológicos, agentes humectantes, agentes contra el envejecimiento, estabilizadores, pigmentos de color o sus mezclas.

Las composiciones según la invención preferidas comprenden o consisten en, con respecto a la cantidad total de la composición polimerizable:

- a) del 50 al 99,5% en peso al menos de un compuesto de benzoxazina,
- b) del 0,01 al 20% en peso al menos de un polímero que contiene fósforo de la presente invención,
- c) del 0 al 20% en peso al menos de una resina epoxídica, en particular al menos de una resina epoxídica cicloalifática y

d) del 0 al 20% en peso al menos de un aditivo.

En particular es ventajoso que la composición polimerizable según la invención esté esencialmente libre de halógenos. A efectos de la presente invención, el término "esencialmente libre de halógenos" significa que el porcentaje de átomos de halógenos en la cantidad total de la composición polimerizable según la invención asciende a menos de aproximadamente el 0,1% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente el 0,01% en peso y en particular menos de aproximadamente el 0,001% en peso. Pueden añadirse pequeñas cantidades residuales de compuestos que contienen halógenos, por ejemplo, mediante el disolvente usado o mediante el iniciador utilizado en la composición polimerizable. Aunque en estas composiciones están presentes cantidades residuales de halógenos, estas pequeñas cantidades residuales no influyen en las propiedades físicas de las composiciones terminadas, por ejemplo en cuanto a sus propiedades ignífugas, resistencia al pelado y propiedades dieléctricas. En particular, es ventajoso que la composición polimerizable de la presente invención esté totalmente libre de retardadores de la llama que contienen halógenos.

Otro objeto de la presente invención es el producto de polimerización de la composición polimerizable según la invención.

En el contexto de la polimerización de la composición polimerizable según la invención tiene lugar una polimerización de los compuestos de benzoxazina contenidos. Esto puede tener lugar a temperaturas elevadas según un mecanismo autoiniciado (polimerización térmica) o mediante la adición de iniciadores catiónicos.

Por ejemplo, los iniciadores catiónicos adecuados son ácidos de Lewis u otros iniciadores catiónicos, tales como por ejemplo halogenuros metálicos, reactivos organometálicos, tales como metaloporfirina, tosiloato de metilo, triflato de metilo o ácidos trifluorosulfónicos. Igualmente pueden usarse reactivos básicos para iniciar la polimerización del/de los compuesto(s) de benzoxazina contenido(s). Por ejemplo, los reactivos básicos adecuados pueden seleccionarse de imidazol o derivados de imidazol.

Preferiblemente la polimerización térmica de la composición polimerizable según la invención tiene lugar a temperaturas de 150 a 300°C, en particular a temperaturas de 160 a 220°C. Mediante el uso de los iniciadores mencionados anteriormente y/u otros reactivos la temperatura de reacción también puede ser menor.

En una forma de realización preferida de la invención el producto de polimerización según la invención rodea una capa o un haz de fibras, en el que las fibras antes del endurecimiento (polimerización) se obtienen con la composición polimerizable según la invención. Mediante el endurecimiento posterior se obtiene un material compuesto reforzado con fibras.

Por tanto, otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un producto de polimerización de la composición polimerizable según la invención, en el que dicha composición rodea una capa o un haz de fibras y las fibras antes del endurecimiento se obtienen con la composición polimerizable según la invención.

El procedimiento según la invención comprende las etapas de:

a) proporcionar una capa o un haz de fibras;

b) proporcionar la composición polimerizable según la invención;

c) generar un sistema de material compuesto mediante el tratamiento de una capa o un haz de fibras con la composición polimerizable según la invención;

d) dado el caso retirar una cantidad en exceso de la composición polimerizable del sistema de material compuesto; y

e) llevar a cabo una reacción de polimerización sometiendo el sistema de material compuesto a una temperatura aumentada y preferiblemente a una presión aumentada.

A efectos de la presente invención, se entiende por el término "temperatura aumentada" preferiblemente temperaturas de 40°C a 300°C, de manera especialmente preferible de 50°C a 280°C y muy preferiblemente de 80°C a 250°C.

Dichas fibras se seleccionan preferiblemente de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras de óxido de aluminio o fibras de carburo de silicio. Pueden usarse dos o más de estos tipos de fibras como mezcla. Para producir un producto con un peso más bajo y una mayor vida útil de almacenamiento el uso de fibras de carbono es especialmente preferible.

A efectos de la presente invención la capa o el haz de fibras no están fijadas de una determinada forma o disposición y así, pueden usarse, por ejemplo, fibras largas que están colocadas en una dirección paralela, toallas, tejido (tela), fieltros, tejido tricotado o ribetes.

Los materiales compuestos reforzados con fibras fabricados según dicho procedimiento pueden usarse en virtud de su bajo peso y alta resistencia estructural, por ejemplo, en la construcción de aeronaves o en la industria del automóvil.

- 5 En la producción de materiales compuestos reforzados con fibras de la presente invención, puede recurrirse generalmente a cualquier procedimiento de producción conocido en el estado de la técnica.

10 En un procedimiento ampliamente difundido para la producción de materiales compuestos reforzados con fibras, se producen prepregs o towpregs a partir de fibras (fibras de refuerzo) y composiciones polimerizables sin curar como producto intermedio, que luego se laminan a mano y se termoendurecen.

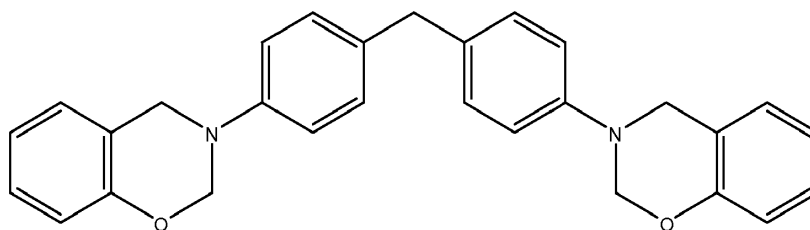
15 En el procedimiento de inyección de resina (RTM, moldeo por transferencia de resina), se inyecta una composición polimerizable termoendurecible líquida dado el caso bajo presión, en un sustrato de fibra de refuerzo ubicado en un molde, que luego se termoendurece para obtener un material compuesto reforzado con fibras. Alternativamente a ello, un sustrato de fibra de refuerzo ubicado en un molde abierto puede cubrirse con una bolsa de vacío de modo que pueda tener lugar la succión cuando se inyecta la composición polimerizable. Este último procedimiento también se denomina procedimiento de inyección de resina asistida por vacío (VaRTM).

20 Otro objeto de la presente invención es un pegamento, sellador o agente de recubrimiento que comprende la composición polimerizable según la invención.

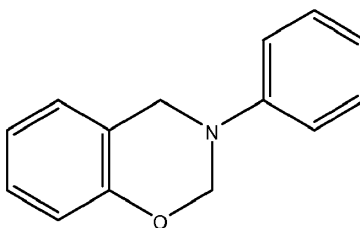
25 Debido a la combinación ventajosa de buenas propiedades de protección contra incendios con una baja tendencia a contraerse y una alta capacidad de carga térmica, la composición según la invención así como sus productos de polimerización pueden usarse de una manera especialmente ventajosa para la producción de componentes electrónicos. Por tanto, la presente invención también se refiere a un componente electrónico que comprende la composición polimerizable según la invención o su producto de polimerización. Los componentes electrónicos adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de circuitos integrados, unidades semiconductoras, células solares, módulos solares o diodos emisores de luz.

30 Ejemplos

Como compuesto de benzoxazina (Box) se usó una mezcla de dos compuestos de benzoxazina que con respecto a la cantidad total de la mezcla consistió en el 60% en peso de Box-I y el 40% en peso de Box-II.



Box-I



Box-II

40 La producción de la composición polimerizable tuvo lugar colocando los compuestos de benzoxazina Box-I y Box-II mostrados anteriormente y la resina epoxídica cicloalifática CER 4221 de la empresa Achiewell Inc. en un dispositivo adecuado. Se añadieron con agitación la cantidad correspondiente del poliéster que contiene fósforo Ukanol FR80 de la empresa Schill + Seilacher AG y, dado el caso otros aditivos o iniciadores. Se homogeneizó la mezcla con agitación a vacío (<10 mbar) a 80°C durante de 15 a 30 minutos y luego se almacenó en recipientes cerrados.

45 La tabla 1 muestra los porcentajes de los constituyentes individuales en las composiciones polimerizables, en cada caso con respecto a la cantidad total de la composición polimerizable.

Tabla 1: composiciones polimerizables

Composición polimerizable	Box-I+Box-II [% en peso]	CER 4221 [% en peso]	Ukanol FR80 [% en peso]
1 (Ref.)	75	25	-
2	73,12	24,38	2,50
3	71,25	23,75	5,00

Se curaron térmicamente las composiciones polimerizables en un autoclave a 180°C en el plazo de 90 minutos. Luego se enfriaron las muestras curadas (productos de polimerización) hasta 22°C y se caracterizaron con los siguientes métodos.

- 5 La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), obteniéndose la respectiva temperatura de transición vítrea a partir del valor máximo del módulo de pérdidas frente al diagrama de temperatura.
- 10 La determinación de la clase de protección contra incendios tuvo lugar según la prueba de combustión vertical UL-94 usando muestras endurecidas (productos de polimerización) con un grosor de 4 mm. En el contexto de la prueba de combustión vertical UL-94, a los materiales con propiedades de protección contra incendios particularmente buenas se les asigna la clasificación V0.
- 15 Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los productos de polimerización de las composiciones polimerizables y sus propiedades de protección contra incendios se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: temperatura de transición vítrea y comportamiento de protección contra incendios

Composición	T_g [°C]	Clasificación según UL-94
1 (Ref.)	202	>V1
2	205	V0-V1
3	204	V0

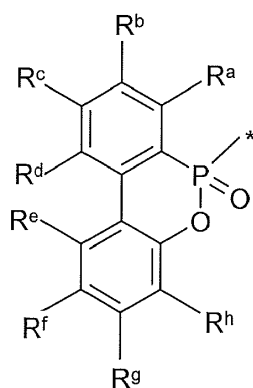
- 20 La tabla 2 muestra que puede lograrse una muy buena clasificación de protección contra incendios ya con contenidos extremadamente bajos (2,5% en peso) de polímeros que contienen fósforo. Además, los polímeros que contienen fósforo usados según la invención no provocan una disminución no deseada de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz de resina de benzoxazina curada. En resumen, puede afirmarse así que los polímeros que contienen fósforo de la presente invención representan retardadores de la llama eficaces para compuestos de benzoxazina que
- 25 no afectan negativamente a las propiedades físicas de los productos de polimerización curados.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable, que contiene

a) al menos un compuesto de benzoxazina y

b) al menos un polímero que contiene fósforo seleccionado de (tio)ésteres de poli(ácido carboxílico) o amidas de poli(ácido carboxílico), en la que el polímero que contiene fósforo comprende al menos un elemento estructural de fórmula general (I),

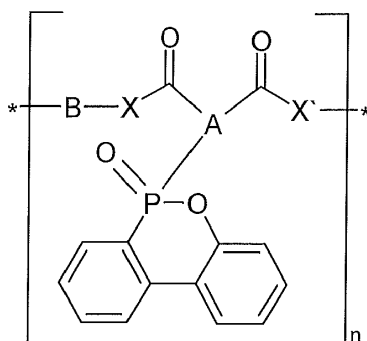


Fórmula (I)

en la que R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, aralquilo, halógeno, cianuro, tiol, amina, carboxilo o acilo.

2. Composición polimerizable según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero que contiene fósforo dispone de uno o varios grupos funcionales terminales, que se seleccionan independientemente entre sí de grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos amina, grupos tiol, grupos ácido fosfínico o grupos ácido fosfónico.

3. Composición polimerizable según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el polímero que contiene fósforo comprende uno o varias unidades estructurales de fórmula general (II),

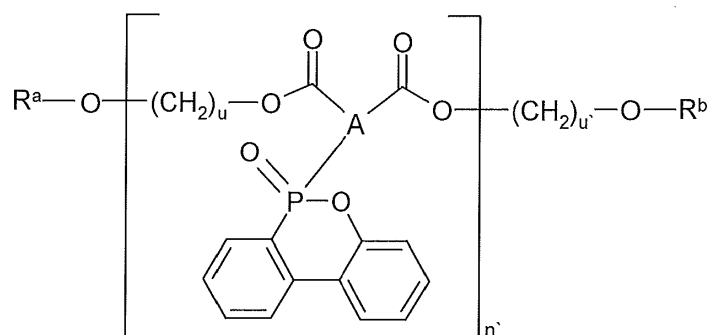


Fórmula (II)

en la que n es un número entero de 2 a 10000, X y X' se seleccionan independientemente entre sí de -O-, -S- o -NH-, A es un grupo de unión trivalente que comprende de 1 a 100 átomos de C y B es un grupo de unión divalente que comprende de 2 a 100 átomos de C.

4. Composición polimerizable según la reivindicación 3, caracterizada porque B en la fórmula (II) es un grupo de unión lineal o ramificado que se selecciona de grupos alquileo, grupos polioxilalquileo, grupos arileno o de cualquier combinación de los mismos.

5. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el polímero que contiene fósforo es un compuesto de fórmula general (III),



Fórmula (III)

en la que n' es un número entero de 2 a 1000, u y u' representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 10, A es un grupo de unión trivalente que comprende de 1 a 100 átomos de C y R^a y R^b se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, alquilo o acilo.

6. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el polímero que contiene fósforo presenta un peso molecular promedio en número (M_n) de 25000 g/mol a 100000 g/mol.
7. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el contenido de fósforo del polímero que contiene fósforo asciende a del 5 al 12% en peso.
8. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el contenido total de fósforo de la composición polimerizable se encuentra entre el 0,01 y el 1,5% en peso.
9. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el polímero que contiene fósforo es un éster de poli(ácido carboxílico).
10. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque, en cada caso con respecto a la cantidad total de la composición polimerizable,
 - el porcentaje del compuesto de benzoxazina polimerizable asciende a del 20 al 99,5% en peso y/o
 - el porcentaje del polímero que contiene fósforo asciende a del 0,1 al 10% en peso.
11. Producto de polimerización de la composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Producto de polimerización según la reivindicación 11, caracterizado porque el producto de polimerización rodea una capa o un haz de fibras, en el que la capa o el haz de fibras se tratan antes del endurecimiento con una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.
13. Procedimiento para la producción de un producto de polimerización según la reivindicación 12, que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una capa o un haz de fibras;
 - b) proporcionar una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10;
 - c) generar un sistema de material compuesto mediante el tratamiento de una capa o un haz de fibras con la composición polimerizable;
 - d) dado el caso retirar una cantidad en exceso de la composición polimerizable del sistema de material compuesto; y
 - e) llevar a cabo una reacción de polimerización sometiendo el sistema de material compuesto a una temperatura aumentada y preferiblemente a una presión aumentada.
14. Pegamento, sellador o agente de recubrimiento que comprende una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.
15. Componente electrónico que comprende una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 o un producto de polimerización según la reivindicación 11.