



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 327 680**

(51) Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/32 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08G 79/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07005115 .6**

(96) Fecha de presentación : **13.03.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1837338**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.09.2007**

(54) Título: **Mezclas que contienen fósforo, un procedimiento para su preparación y su utilización.**

(30) Prioridad: **21.03.2006 DE 10 2006 012 878**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2009

(73) Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

(72) Inventor/es: **Bauer, Harald;**
Dietz, Mathias y
Schacker, Ottmar

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

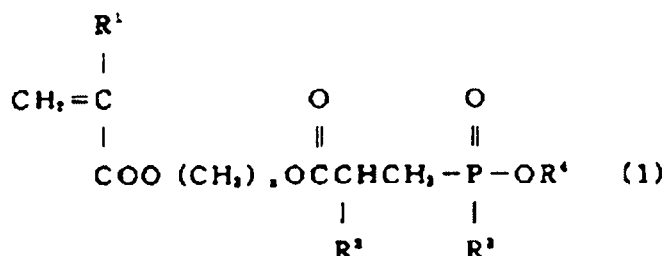
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

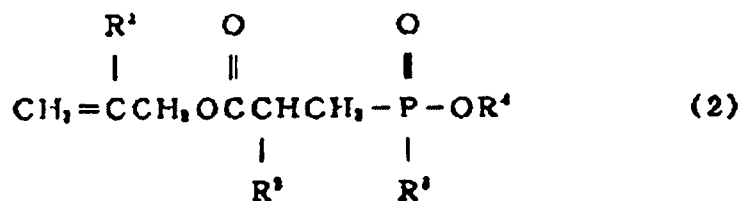
Mezclas que contienen fósforo, un procedimiento para su preparación y su utilización.

El invento refiere a mezclas que contienen fósforo, a un procedimiento para su preparación y a su utilización.

El documento de solicitud de patente japonesa JP-A-09/124668 describe monómeros etilénicamente insaturados que contienen fósforo, de las fórmulas



y



pudiendo ser R^1 y R^2 átomos de hidrógeno y grupos metilo y R^3 un grupo alquilo, bencilo o fenilo de 1 a 18 átomos de carbono, R^4 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono y m puede ser un número entero de 2 a 4.

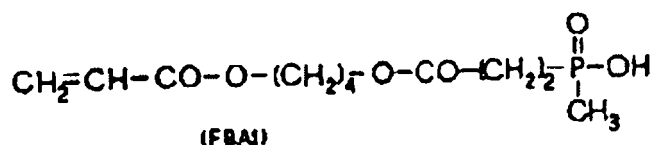
Aquí se describen unos copolímeros, que contienen estos monómeros, en particular un monómero etilénicamente insaturado que contiene fósforo, con $\text{R}^4 = \text{H}$ y $\text{R}^4 = \text{Me}$ en las relaciones molares de 8 por 2.

El monómero antes mencionado se prepara haciendo reaccionar el fenil-dicloro-fosfano primeramente con ácido acrílico y metanol y luego con metacrilato de 2-hidroxi-etilo. Puesto que no está prevista ninguna etapa de purificación, el producto resultante contiene considerables cantidades de componentes halogenados. Tales productos secundarios son indeseados en el caso de utilizaciones muy valiosas de materiales sintéticos, puesto que ellos, entre otras cosas, provocan la corrosión de los metales. Los agentes ignífugantes halogenados forman, en el caso de un incendio, además halogenuros de hidrógeno. Éstos son corrosivos y perjudiciales para la salud.

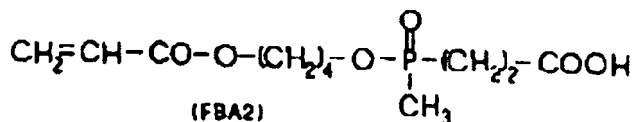
El grupo R^3 no contribuye activamente a la ignifugación. Él es mantenido preferiblemente con el tamaño más pequeño que sea posible. Los grupos fenilo están desfavorecidos frente a los grupos metilo. Ellos disminuyen el contenido activo de fósforo en el agente ignífugante.

Este estado en la técnica enseña a un experto en la especialidad que unos monómeros del tipo (1) con un grupo de ácido fosfínico libre o respectivamente con un grupo de ácido fosfínico esterificado con metilo (no incorporable en la reacción), son apropiados para utilizaciones en ignifugación.

Priola (Priola, A.; Gozzelino, G.; Ferrero, F.; Special Publication - Royal Society of Chemistry 64(1987)143-160) describe un procedimiento para la preparación de compuestos del tipo



y



en el que se hace reaccionar el acrilato de 2-hidroxi-etilo con un oxafosfolano a 10 hasta 20°C para formar el FBA1 y a 50 hasta 60°C para formar el FBA2. Estos productos encuentran utilización entonces como agentes promotores de la adhesión para revestimientos epoxiacrílicos endurecibles por rayos UV (ultravioletas) sobre acero.

El procedimiento de acuerdo con Priola prevé una reacción a 10 hasta 60°C. En este intervalo de temperaturas, la mayor parte de los componentes olefínicos conformes al invento son líquidos y el oxafosfolano es sólido. El procedimiento de acuerdo con Priola tiene numerosas desventajas: En el estado no desmenuzado, la velocidad de reacción del oxafosfolano es pequeña. Esto es compensado por un período de tiempo de reacción más largo. Es desventajoso en este caso el pequeño rendimiento de espacio y tiempo, desfavorable en cuanto a la técnica de procedimientos, mediante un tratamiento térmico demasiado largo el monómero se puede autopolimerizar y puede experimentar indeseadas modificaciones del color. Este último puede ser medido por un aumento del índice de Hazen.

Hasta ahora faltan apropiados compuestos que contengan fósforo, que tengan también unas cadenas de carbono más largas, sean fáciles de preparar, sean incorporables reactivamente a través de dobles enlaces (olefínicos) en el polímero y sean apropiados como agentes ignífugantes efectivos.

El invento se basa por lo tanto en la misión de poner a disposición un agente ignífugante reactivo, exento de halógenos, que evite las desventajas arriba mencionadas, se pueda preparar con facilidad y tenga solamente unos muy bajos contenidos de halógenos.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante unas mezclas que contienen compuestos de las fórmulas



en las que

A significa metilo, etilo, propilo o butilo,

R significa (D,E)C=C(B, R⁵), significando

D H o metilo,

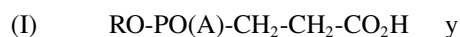
E H o metilo,

B H o metilo

R⁵ -CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-) o -CO-propoxi (-CO-O-C₃H₆-)

De manera preferida, las mezclas contienen de 99,9 a 20% en peso de compuestos de la fórmula (I) y de 0,1 a 80% en peso de compuestos de la fórmula (II) siendo la suma de los componentes siempre de 100% en peso.

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unas mezclas conformes al invento, que contienen unos compuestos de las fórmulas



en las que

A significa metilo, etilo, propilo o butilo,

R significa (D,E)C=C(B, R⁵),

B, D, E son iguales o diferentes y significan en cada caso H o metilo,

ES 2 327 680 T3

R⁵ significa -CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-) o -CO-propoxi- (-CO-O-C₃H₆-),

caracterizado porque se hace reaccionar un oxafosfolano con un componente olefínico.

5

De manera preferida, en el caso del procedimiento conforme al invento, las mezclas contienen de 99,9 a 20% en peso de compuestos de la fórmula (I) y de 0,1 a 80% en peso de compuestos de la fórmula (II), siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

10 El invento se refiere también a las utilizaciones de unas mezclas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 como agentes ignifugantes o para la producción de composiciones de agentes ignifugantes.

15 El invento se refiere por consiguiente también a unas composiciones de agentes ignifugantes, que están caracterizadas porque ellas contienen de 99,9 a 40% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3 y de 0,1 a 60% en peso de unos componentes olefínicos, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

20 El invento se refiere también a una masa de moldeo polimérica ignifugada, caracterizada porque ella contiene

de 0,5 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, de 1 a 99,5% en peso de un polímero termoplástico o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga,

25 siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

30 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de un poliestireno-HI (acrónimo de High-Impact = de alta resistencia al impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas (en inglés blends) o mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (= acrilonitrilo, butadieno y estireno) o de PC/ABS (de policarbonato/acrilonitrilo, butadieno y estireno).

35 El invento se refiere también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, que contienen de 0,5 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3 o de una masa de moldeo polimérica ignifugada de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9.

De manera preferida, en el caso del polímero de los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se trata de un polímero termoplástico o termoestable.

40 De manera preferida, en el caso del polímero termoplástico se trata de un poliestireno-HI (High-Impact), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (acrilonitrilo, butadieno y estireno) o de PC/ABS (de policarbonato/acrilonitrilo, butadieno y estireno), poliamidas, poliésteres y/o ABS.

45 De manera preferida, en el caso del polímero termoestable se trata de polímeros de resinas fenólicas y de formaldehído, epóxido o melamina, y/o de poliuretanos.

50 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen

de 0,5 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo,

55 de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

60 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen

de 1 a 40% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo,

65 de 0,5 a 60% en peso de unos aditivos y de 0,5 a 60% en peso de un material de carga, y/o de un material de refuerzo, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

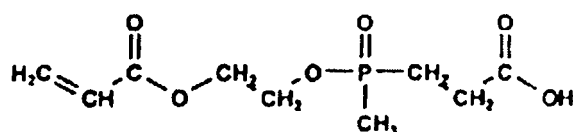
De manera preferida los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros encuentran utilización en piezas de interruptores y conmutadores eléctricos, piezas componentes en la construcción de automóviles, la electrotecnia, la electrónica, placas de circuitos, materiales preimpregnados (en inglés prepregs), masas de colada para piezas componentes electrónicas, en la construcción de embarcaciones y paletas de rotores, en aplicaciones externas de GFK (acrónimo de Glas Faserverstärkter Kunststoffe = materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio), en aplicaciones domésticas y sanitarias, en materiales de ingeniería y otros productos.

De manera preferida, las mezclas contienen de 99 a 30% en peso de compuestos de la fórmula (I) y de 1 a 70% en peso de compuestos de la fórmula (II), siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

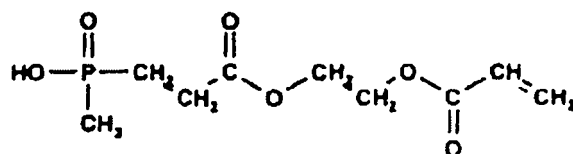
De manera preferida, las mezclas conformes al invento están exentas de ésteres metílicos.

De manera preferida, las mezclas conformes al invento tienen un contenido de cloruro de como máximo 0,005% en peso.

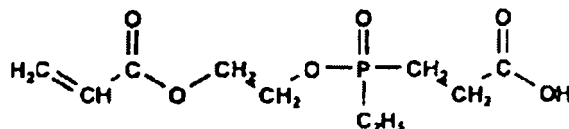
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa metilo, R⁵ significa-CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-) y B, D y E significan en cada caso H:



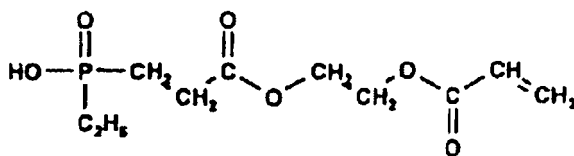
y



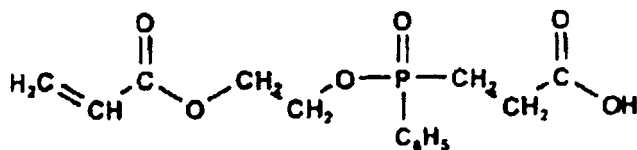
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen también unos compuestos, en los cuales A significa etilo, R⁵ significa-CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-) y B, D y E significan en cada caso H:



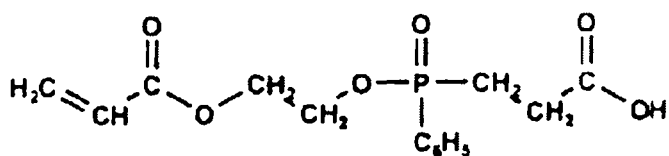
y



De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa fenilo, R⁵ significa-CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-) B, D y E significan en cada caso H:



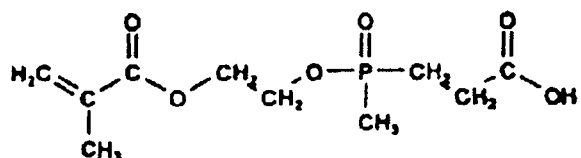
y



5

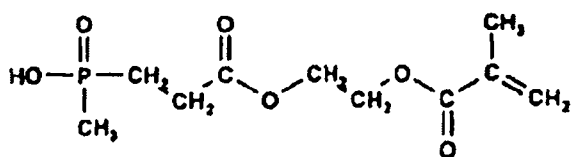
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa metilo, R⁵ significa -CO-etoxi-(-CO-O-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:

10



15

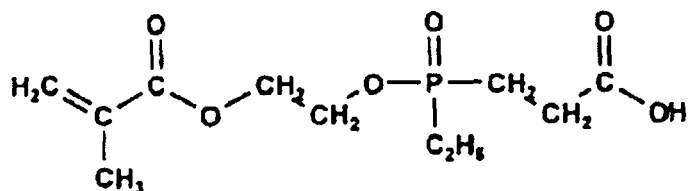
20 y



25

De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa etilo, R⁵ significa -CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:

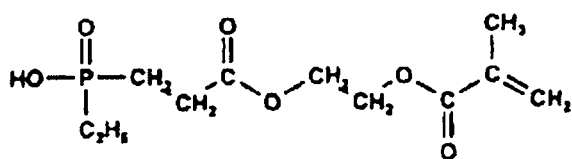
30



35

40

y

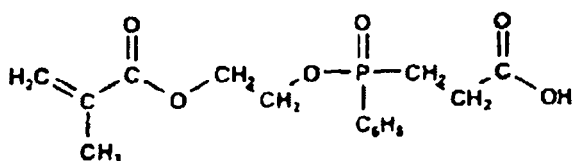


45

50

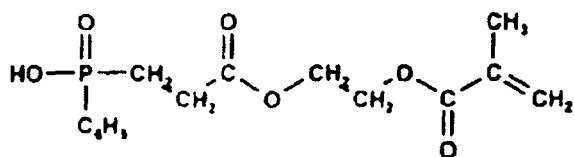
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa fenilo, R⁵ significa -CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:

55

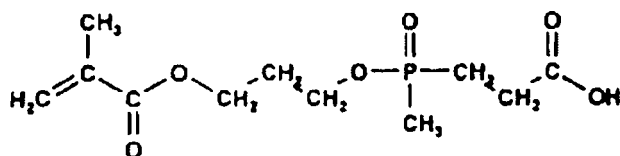


60

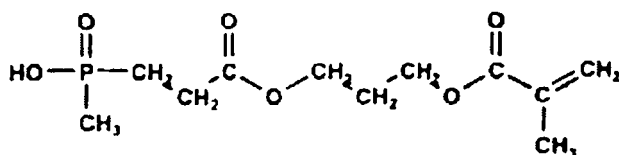
65 y



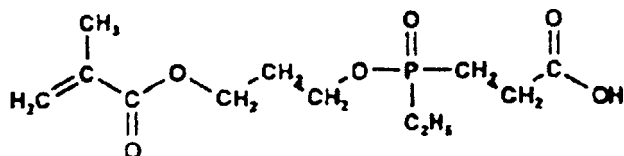
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa metilo, R⁵ significa -CO-n-propoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:



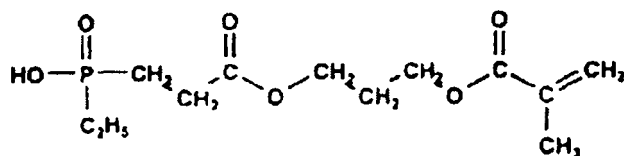
y



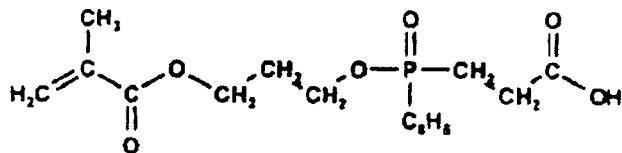
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa etilo, R⁵ significa -CO-n-propoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:



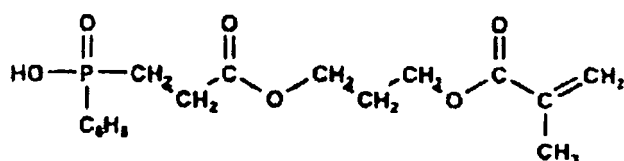
y



De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa fenilo, R⁵ significa -CO-n-propoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:

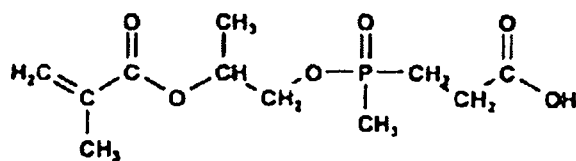


y

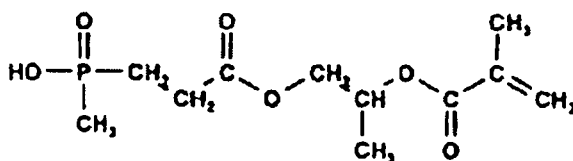


ES 2 327 680 T3

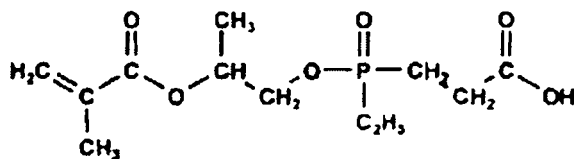
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa metilo, R⁵ significa -CO-i-propoxi- (p. ej. -CO-O-CH(CH₃)-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:



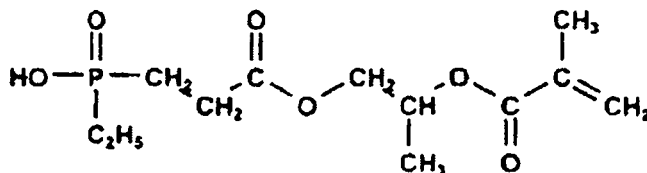
y



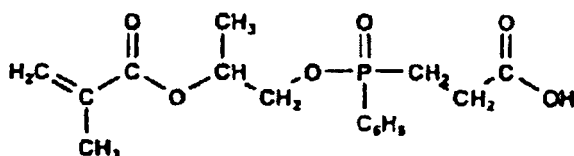
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa etilo, R⁵ significa -CO-i-propoxi- (p.ej. -CO-O-CH(CH₃)-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:



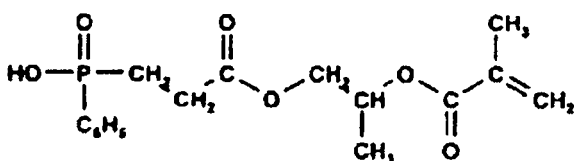
y



De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen unos compuestos, en los cuales A significa fenilo, R⁵ significa -CO-i-propoxi- (p.ej. -CO-O-CH(CH₃)-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:

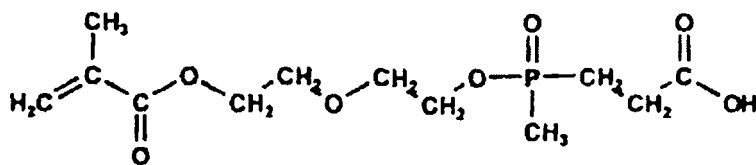


y

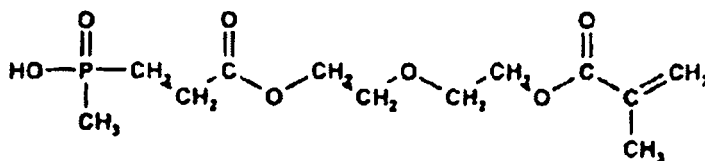


ES 2 327 680 T3

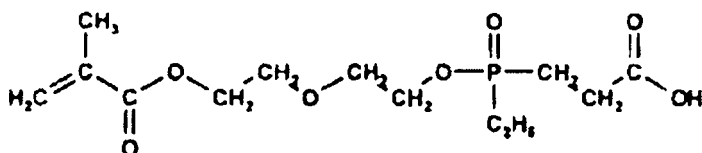
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen también unos compuestos, en los cuales A significa metilo, R⁵ significa -CO-(etoxi)₂- (-CO-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:



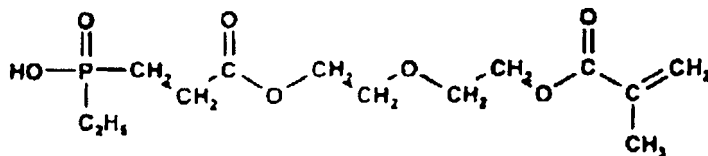
y



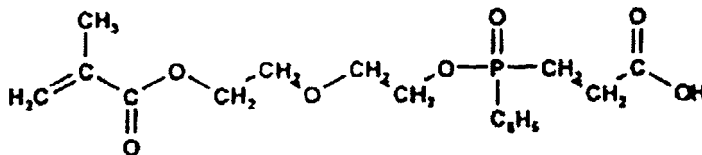
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen también unos compuestos, en los cuales A significa etilo, R⁵ significa -CO-(etoxi)₂- (-CO-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:



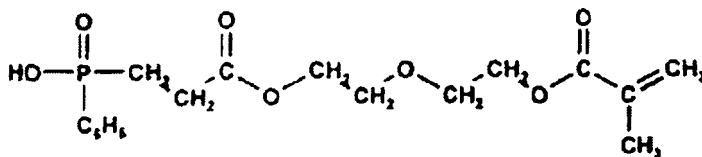
y



De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen también unos compuestos, en los cuales A significa fenilo, R⁵ significa -CO-(etoxi)₂- (-CO-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), D y E significan en cada caso H y B significa metilo:



y



Tal como se ha reivindicado ya más arriba, A, R⁵, D, E y B se pueden hacer variar dentro de amplios límites. Por lo tanto, son objeto del presente invento no solamente las mezclas precedentemente descritas, sino también todas las que

ES 2 327 680 T3

no se reproducen mediante la representación de esquemas moleculares individuales, hasta llegar a partes con cadenas más largas en el respectivo compuesto.

5 Fundamentalmente, las mezclas conformes al invento pueden contener también unas ciertas proporciones de compuestos de la fórmula $\text{RO-PO(A)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}$, teniendo A y R los significados mencionados al comienzo.

De manera preferida, las mezclas conformes al invento pueden contener también de 0,1 a 80% en peso de compuestos de la fórmula $\text{RO-PO(A)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}$, teniendo A y R los significados mencionados al comienzo.

10 Las mezclas conformes al invento presentan, a pesar de tener en parte unos contenidos de fósforo solamente muy pequeños, un buen efecto ignífugante. Ellas se preparan mediante una reacción de un oxafosfolano y de un componente olefínico. Para esto, se puede disponer previamente el componente olefínico y añadir el oxafosfolano o, en un orden de sucesión inverso, se puede disponer previamente el oxafosfolano y luego añadir el componente olefínico.

15 De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento, el oxafosfolano corresponde a la fórmula (III)



en la que A significa alquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$, alquil-arilo de $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ o aralquilo o arilo de $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$.

30 De manera preferida, A significa alquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_6$.

De manera especialmente preferida, A significa metilo, etilo o propilo,

De manera preferida, el componente olefínico corresponde a la fórmula (IV) $(\text{D,E})\text{C}=\text{C}(\text{B})-\text{R}^5\text{-OH}$

35 en la que B, D, E significan en cada caso H o alquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ y R^5 significa $-\text{CO}-\text{alcanoxi}$.

De manera preferida, B, D y E son iguales o diferentes y significan en cada caso H o metilo.

40 De manera preferida, R^5 significa un $-\text{CO}-(\text{alcanoxi de } \text{C}_1 - \text{C}_{20})$ saturado, insaturado o múltiples veces insaturado.

De manera especialmente preferida, R^5 significa un $-\text{CO}-(\text{alcanoxi de } \text{C}_1 - \text{C}_6)$ -saturado.

En particular R^5 significa $-\text{CO}-\text{etoxi-}$ ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) o $-\text{CO}-\text{propoxi-}$ ($-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-$).

45 De manera especialmente preferida, en el caso del procedimiento conforme al invento las mezclas contienen de 99 a 30% en peso de compuestos de la fórmula (I) y de 1 a 70% en peso de compuestos (II), siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

50 De manera preferida, el oxafosfolano se hace reaccionar en forma de un polvo o de una masa fundida.

De manera preferida, en el caso del oxafosfolano, se trata de 2-metil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano, 2-etil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano, 2-n-butil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano, 2-hexil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano, 2-octil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano o 2-fenil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano.

55 De manera preferida, en el caso del componente olefínico se trata de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo o metacrilato de poli(etilenglicol).

60 De manera preferida, el oxafosfolano se añade como un polvo, de manera preferida el tamaño medio de partículas del oxafosfolano es de 0,1 a $1.000 \mu\text{m}$, en particular de 10 a $300 \mu\text{m}$.

Sin embargo, el oxafosfolano se puede añadir también como una masa fundida. Entonces, de manera preferida, el oxafosfolano se añade como una masa fundida con una temperatura de 100 a 200°C , de manera especialmente preferida de 110 a 130°C .

65 De manera preferida, el componente olefínico se dispone previamente a 10 hasta 100°C y la solución de reacción resultante se atempera asimismo a 10 hasta 100°C .

ES 2 327 680 T3

De manera preferida, la reacción se realiza en recipientes con sistemas de agitación o mezcladores estáticos.

De manera preferida, como órganos mezcladores se emplean agitadores de ancla, de paletas planas, de MIG (acrónimo de Mehrstufen - Impuls - Gegenstrom = de múltiples etapas, de impulsos en contracorriente), de propulsor de hélice, de impulsor, de turbina o de cruz, discos dispersadores, mezcladores de rotor y estator, mezcladores estáticos, toberas de Venturi y/o bombas de mamut.

De manera preferida, la solución de reacción experimenta una intensidad de mezcla, que corresponde a un número de Reynolds en rotación de 1 a 1.000.000, de manera preferida de 100 a 100.000.

De manera preferida, la solución de reacción experimenta una entrada de energía de 0,083 a 10 kW/m³, de manera preferida de 0,33 - 1,65 kW/m³.

De manera preferida, en el caso del componente olefínico se trata de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo o metacrilato de poli(etilenglicol).

Los compuestos (I) RO-P(=O)(A) - CH₂-CH₂-CO₂H y (II) H-OP(=O)(A) - CH₂-CH₂-CO₂-R antes mencionados se pueden emplear directamente de modo fundamental como agentes ignifugantes reactivos. Con frecuencia, las utilidades condicionan sin embargo unas propiedades físicas, que no tienen los compuestos. Una magnitud característica importante es la viscosidad. Ésta determina la sencillez de la incorporación en los polímeros.

Las mezclas conformes al invento muestran la viscosidad deseada y necesaria, pero los compuestos (I) y (II) individuales con frecuencia no la muestran, de manera tal que en el caso de los últimos se deben de añadir unos agentes auxiliares para la incorporación en los polímeros. En las composiciones de agentes ignifugantes de acuerdo con el invento, como agentes auxiliares se emplean unos excesos de los componentes olefínicos.

La viscosidad preferida de las mezclas conformes al invento es de 50 a 1.000 cP.

Las mezclas conformes al invento encuentran utilización preferentemente como agentes ignifugantes. La fijación de las mezclas conformes al invento al polímero se efectúa de manera preferida mediante la reacción del grupo olefínico en los respectivos compuestos.

De manera preferida, las composiciones de agentes ignifugantes contienen de 90 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3 y de 10 a 50% en peso del componente olefínico, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

Conforme al invento, también los grupos de ácidos fosfínicos o respectivamente los grupos de ácidos carboxílicos de los respectivos compuestos se pueden condensar con apropiados grupos funcionales de la matriz polimérica o respectivamente de los comonomeros. Unos grupos funcionales preferidos son grupos hidroxilo.

De manera preferida la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 1 a 40% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3,

de 5 a 90% en peso de un polímero termoplástico o de unas mezclas de tales polímeros,

de 5 a 40% en peso de unos aditivos y de 5 a 40% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de una poliamida, de un poliéster o de un ABS.

Un procedimiento para la preparación de masas de moldeo ignifugadas conformes al invento, consiste en que las mezclas conformes al invento

a) se hacen reaccionar en común con otros/adicionales comonomeros para dar polímeros ignifugados, o

b) se polimerizan por sí solas para dar un homopolímero y luego se mezclan con polímeros de acuerdo con el estado de la técnica mediante extrusión, composición, etc., o

c) se hacen reaccionar con otros/adicionales comonomeros para dar un copolímero y luego se mezclan con polímeros de acuerdo con el estado de la técnica por extrusión, composición, etc.

ES 2 327 680 T3

- Un procedimiento para la preparación de masas de moldeo poliméricas ignifugadas está caracterizado porque un polímero que contiene unas mezclas conformes al invento se reúne con el granulado de polímero y eventualmente con unos aditivos, y se incorpora en un extrusor de doble husillo (ZSK 25 WLE, 14,5 kg/h, 200 rpm (revoluciones por minuto), L/D: 4) a unas temperaturas de 170°C (un poliestireno), de aproximadamente 270°C (un PET = poli(tereftalato de etileno)), de 230 a 260°C (un poli(tereftalato de butileno) = PBT), de 260°C (una PA6 = poliamida 6) o respectivamente de 260 a 280°C (una PA 66 = poliamida 66). El cordón polimérico homogeneizado se retira, se enfría en un baño de agua, a continuación se granula y se seca hasta llegar a un contenido de humedad residual de 0,05 a 5%, de manera preferida de 0,1 a 1% en peso.
- El invento se refiere también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, que contienen de 0,5 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 11 o de una masa de moldeo polimérica ignifugada, que entonces contiene las mezclas conformes al invento.
- De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen
- de 1 a 40% en peso de unas mezclas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3,
 - de 1 a 99% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo,
 - de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.
- Unos comonomeros preferidos conformes al invento son acrilato de metilo, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de laurilo y/o metacrilato de metilo, metacrilamida, metacrilonitrilo, ácido metacrílico, acrilato de n-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de sec.-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-propilo, acrilato de terc.-butilo, metacrilato de terc.-butilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, propionato de vinilo, (met)acrilatos de octilo, (met)acrilatos de isooctilo, (met)acrilatos de decilo, (met)acrilatos de dodecilo, ácido itacónico, ácido maleico, (met)acrilatos de ciano-alquilo, acrilamidas sustituidas tales como N,N'-dimetil-acrilamida, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-caprolactama, N-vinil-piperidina y acrilonitrilo, (met)acrilatos de triclododecilo, (met)acrilatos de isobornilo, hidroxi(met)acrilatos, estireno, p-metil-estireno, vinil-tolueno, alfa-metil-estireno.
- Las masas de moldeo y/o los cuerpos moldeados termoplásticas/os ignifugadas/os conformes al invento se pueden basar en un poli(metacrilato de metilo).
- Preferidos poli(metacrilatos de metilo) son unos homo- o copolímeros de uno o varios de los siguientes monómeros: un monómero de ácido (met)acrílico con un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de C, p.ej. un (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de sec.-butilo, (met)acrilato de terc.-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etil-hexilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de triclododecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de bornilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de mentilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de 1-naftilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de ciano-alquilo, acrilamida, acrilamidas sustituidas, p.ej. N,N'-dimetil-acrilamida y N-vinil-pirrolidona, N-vinil-caprolactama, N-vinil-piperidina, y acrilonitrilo.
- Utilizaciones preferidas para masas de moldeo y/o cuerpos moldeados termoplásticas/os ignifugadas/os conformes al invento, que se basan en un poli(metacrilato de metilo), son la iluminación de automóviles y barcos, linternas de luz intermitente, semáforos de tráfico, cúpulas luminosas, acristalamientos de construcción, anuncios luminosos, conductores eléctricos para KFZ (acrónimo de KraftFahrZeuge = vehículos automóviles), conductores de luz (= de fibra óptica), sistemas ópticos de proyectores luminosos o faros, griferías sanitarias, aplicaciones electrónicas, lunas antepuestas de pantallas de imagen y de presentadores visuales (displays), piezas en la tecnología de precisión, construcción de aparatos, aparatos de medición, dibujo y escritura, cristales de vidrio de lentes y gafas, medios de memoria y soportes de datos ópticos, aplicaciones en medicina, envases de alimentos y medicamentos.
- De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros de mono- y di-olefinas, por ejemplo los de polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-(4-metil-penteno-1), poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, tales como p.ej. los de ciclopenteno o norborneno; además polímeros de polietileno (que eventualmente pueden estar reticulados), p.ej. un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de alta densidad y alta masa molecular (HDPE-HMW), un polietileno de alta densidad y ultraalta masa molecular (HDPE-UHMW), un polietileno de media densidad (MDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE), así como mezclas de los mismos.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros de mono- y di-olefinas unas con otras o con otros monómeros vinílicos, tales como p.ej. copolímeros de etileno y propileno, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas del mismo con un polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno y buteno-1, copolímeros de propileno e isobutileno, copolímeros de etileno y buteno-1, copolímeros de etileno y hexeno, copolímeros de etileno y metil-penteno, copolímeros de etileno y hepteno, copolímeros de etileno y octeno, copolímeros de propileno y butadieno, copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros de etileno y acrilatos de alquilo, copolímeros de etileno y metacrilatos de alquilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno y ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitropentadieno o etiliden-norborneno; además mezclas de tales copolímeros unos con otros, p.ej. mezclas de polipropilenos y de copolímeros de etileno y propileno, de LDPE y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, de LDPE y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, de LLDPE y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, de LLDPE y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, y de copolímeros de polialquilenos y monóxido de carbono constituidos de manera alternante o estadística y sus mezclas con otros polímeros tales como p.ej. poliamidas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de resinas de hidrocarburos (p.ej. de C₅-C₉) incluyendo a modificaciones hidrogenadas de las mismas (p.ej. resinas conferidoras de pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidones.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de los de poliestireno (poliestireno 143E (de BASF), un poli (p-metil-estireno), un poli(alfa-metil-estireno).

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros de estireno o alfa-metil-estireno con dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. copolímeros de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y un acrilato o metacrilato de alquilo, de estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; mezclas con alta tenacidad a los golpes a base de copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tal como p.ej. de un poliacrilato, de un polímero de un dieno o de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, los de estireno - isopreno - estireno, los de estireno - etileno/butileno - estireno o los de estireno -etileno/propileno - estireno.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metil-estireno, tal como p.ej. los de estireno sobre un polibutadieno, los de estireno sobre copolímeros de un polibutadieno y estireno o de un polibutadieno y acrilonitrilo, los de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; los de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), los de estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato y butadieno, así como sus mezclas, tal como son conocidas p.ej. en forma de los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros halogenados, tales como p.ej. un policloropreno, un caucho clorado, un copolímero clorado y bromado a base de isobutileno e isopreno (caucho halobutílico), un polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y de un etileno clorado, homo- y copolímeros de epilorhidrina, en particular polímeros a base de compuestos vinílicos halogenados, tales como p.ej. los de poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno); así como sus copolímeros, tales como los de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, los de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o los de cloruro de vinilideno y acetato de vinilo.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros, que se derivan de ácidos insaturados en alfa, beta y sus derivados, tales como poliácridatos y polimetacrilatos, poli(metacrilatos de metilo) modificados con acrilato de butilo para ser tenaces a los golpes, poliácridamidas y poliácridonitrilos y copolímeros de los monómeros mencionados unos con otros o con otros monómeros insaturados, tales como p.ej. copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alcoxilalquilo, copolímeros de acrilonitrilo y halogenuros de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo, metacrilatos de alquilo y butadieno.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros, que se derivan de alcoholes y aminas insaturados/as o respectivamente de sus derivados acíclicos o acetales, tales como un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato, estearato, benzoato o maleato de vinilo), un poli(vinil-butiral), un poli(ftalato de alilo), una poli(alil-melamina) así como sus copolímeros con olefinas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos homo- y copolímeros de éteres cíclicos, tales como poli(alquilenglicoles), un poli(óxido de etileno), un poli(óxido de propileno) o sus copolímeros con bis-glicidil-éteres.

ES 2 327 680 T3

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliacetales, tales como un poli(oximetileno), así como los poli(oximetilenos), que contienen comonómeros, tales como p.ej. óxido de etileno; de unos poliacetales, que han sido modificados con poliuretanos, acrilatos o MBS termoplásticos.

5 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poli(óxidos y sulfuros de fenileno) y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliuretanos que se derivan de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo situados en los extremos, por un lado, y de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otro lado, así como sus productos precursores.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2/12, una poliamida 4 (un poli(ácido 4-amino-butírico), [®]Nylon 4, de la entidad DuPont), una poliamida 4/6 (una poli(tetrametilen-adipamida), una poli(tetrametilen-diamida de ácido adípico), [®]Nylon 4/6, de la entidad DuPont), una poliamida 6 (una policaprolactama, un poli(ácido 6-amino-hexanoico), [®]Nylon 6, de la entidad DuPont, [®]Akulon K122, de la entidad DSM; [®]Zytel 7301, de la entidad DuPont; [®]Durethan B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6/6 (una poli-(N,N'-hexametilen-diamida de ácido adípico), [®]Nylon 6/6, de la entidad DuPont, [®]Zytel 101, de la entidad DuPont; [®]Durethan A30, [®]Durethan AKV, [®]Durethan AM, de la entidad Bayer; [®]Ultramid A3, de la entidad BASF), una poliamida 6/9 (una poli(hexametilen-nonanodiamida), [®]Nylon 6/9, de la entidad DuPont), una poliamida 6/10 (una poli(hexametilen-sebacamida), [®]Nylon 6/10, de la entidad DuPont), una poliamida 6/12 (una poli(hexametilen-dodecanodiamida), [®]Nylon 6/12, de la entidad DuPont), una poliamida 6/66 (una poli(hexametilenadipamida-co-caprolactama), [®]Nylon 6/66, de la entidad DuPont), una poliamida 7 (un poli(ácido 7-amino-heptanoico), [®]Nylon 7, de la entidad DuPont), una poliamida 7,7 (una poli(heptametilen-pimelamida), [®]Nylon 7,7, de la entidad DuPont), una poliamida 8 (un poli(ácido 8-amino-octanoico), [®]Nylon 8, de la entidad DuPont), una poliamida 8,8 (una poli(octametilen-suberamida), [®]Nylon 8,8, de la entidad DuPont), una poliamida 9 (un poli(ácido 9-amino-nonanoico), Nylon 9, de la entidad DuPont), una poliamida 9,9 (una poli(nonametilen-azelamida), [®]Nylon 9,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10 (un poli(ácido 10-amino-decanoico), [®]Nylon 10, de la entidad DuPont), una poliamida 10,9 (una poli(decametilen-azelamida), [®]Nylon 10,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10,10 (una poli(decametilen-sebacamida), [®]Nylon 10,10, de la entidad DuPont), una poliamida 11 (un poli(ácido 11-amino-undecanoico), [®]Nylon 11, de la entidad DuPont), una poliamida 12 (una poli(lauril-lactama), [®]Nylon 12, de la entidad DuPont, [®]Grillamid L20, de la entidad Ems Chemie), poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; poliamidas, preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido iso- y/o tereftálico (poli(hexametilen-isoftalamida), poli(hexametilen-tereftalamida) y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida o poli-m-fenilen-isoftalamida. Unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) o poli(tetrametilenglicol). Además poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas RIM").

Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de poliureas, poliimidias, poli(amido-imidas), poli(éter-imidas), poli(éster-imidas), poli(hidantoínas) y poli(bencimidazoles).

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas, tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) ([®]Celanex 2500, [®]Celanex 2002, de la entidad Celanese; [®]Ultratur, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), poli(hidroxibenzoatos), así como poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de poliéteres con grupos extremos hidroxilo, además poliésteres modificados con policarbonatos o con un MBS.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de policarbonatos y poli(éster-carbonatos).

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de polisulfonas, poli(éter-sulfonas) y poli(éter-cetonas).

Es preferido un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados de polímeros ignifugados, que está caracterizado porque unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento se elaboran mediante moldeo por inyección (p.ej. en una máquina de moldeo por inyección del tipo Aarburg Allrounder) y prensado, moldeo por inyección de espuma, moldeo por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado, moldeo por colada de láminas, calandrado, laminación (estratificación) o revestimiento a más altas temperaturas para formar el cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

Un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, que está caracterizado porque la masa de moldeo ignifugada conforme al invento se elabora a unas temperaturas de las masas conformes al invento para dar cuerpos moldeados poliméricos.

ES 2 327 680 T3

Temperaturas preferidas de las masas conformes al invento son

en el caso de un poliestireno de 200 a 250°C,

en el caso de un polipropileno de 200 a 300°C,

en el caso de un poli(tereftalato de etileno) (PET) de 250 a 290°C,

en el caso de un poli(tereftalato de butileno) (PBT) de 230 a 270°C,

en el caso de una poliamida 6 (PA 6) de 260 a 290°C,

en el caso de una poliamida 6.6 (PA 6.6) de 260 a 290°C,

en el caso de un policarbonato de 280 a 320°C.

El invento se refiere también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras termoestables ignifugados/as, que contienen las mezclas conformes al invento y/o las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conforme al invento.

De manera preferida, en el caso del polímero termoestable en los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se trata de resinas de poliésteres insaturados, poliésteres insaturados modificados con dicitlopentadienilo, poli(fenilen-éteres) o polímeros de butadieno.

De manera preferida, en el caso del polímero termoestable en los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se trata de unos copolímeros de bloques con un bloque de polibutadieno o poliisopreno y un bloque de estireno o alfa-metil-estireno.

De manera preferida, en el caso del polímero termoestable en los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se trata de unos copolímeros de bloques con un primer bloque de un polibutadieno y un segundo bloque de un polietileno o un bloque de etileno y propileno.

De manera preferida, en el caso del polímero termoestable en los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se trata también de copolímeros de bloques con un primer bloque de un poliisopreno y un segundo bloque de un polietileno o un bloque de etileno y propileno.

De manera preferida, en el caso del polímero termoestable en los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se trata de uno que se basa en aceites vegetales epoxidados (aceite de haba de soja/semilla de lino epoxidado), derivados de ácido acrílico (ácido acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido metacrílico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido metil-metacrílico) y acrilatos de hidroxialquilo y/o metacrilatos de hidroxialquilo (metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, un metacrilato de poli(etilenglicol)).

Un procedimiento para la producción de masas de moldeo termoestables está caracterizado porque las mezclas conformes al invento

a) se hacen reaccionar en común con otros/adicionales monómeros para formar polímeros ignifugados, o

b) se polimerizan por sí solas para dar un homopolímero y luego se mezclan con polímeros de acuerdo con el estado de la técnica, por extrusión, composición, etc., o

c) se hacen reaccionar con otros/adicionales monómeros para dar un copolímero y luego se reticulan con otros monómeros adicionales, o

d) se injertan sobre un copolímero previamente establecido.

La fijación se efectúa de manera preferida mediante la reacción de los grupos olefínicos del respectivo compuesto en las mezclas conformes al invento. Es conforme al invento también condensar el grupo de ácido fosfínico o respectivamente los grupos de ácidos carboxílicos del respectivo compuesto con grupos funcionales apropiados de la matriz polimérica. Preferidos grupos funcionales son grupos hidroxilo.

El invento se refiere también a masas de moldeo poliméricas termoestables ignifugadas que contienen las mezclas conformes al invento.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoestables se trata de unas resinas de poliésteres insaturados (resinas de UP), que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados, plurivalentes, en

ES 2 327 680 T3

particular dicarboxílicos o sus anhídridos con alcoholes plurivalentes, así como compuestos vinílicos como agentes de reticulación.

Las resinas de UP son endurecidas mediante una polimerización por radicales con agentes iniciadores (p.ej. peróxidos) y agentes aceleradores.

Los poliésteres insaturados pueden contener el grupo de éster como miembro de unión en la cadena polimérica.

Ácidos dicarboxílicos insaturados y sus derivados, preferidos, para la preparación de los poliésteres, son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico.

Éstos pueden haber sido mezclados con hasta 200% en moles, referido a los componentes ácidos insaturados, de por lo menos un ácido dicarboxílico alifático saturado o cicloalifático.

Ácidos dicarboxílicos saturados preferidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido dihidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido endometilen-tetrahidroftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido metil-glutárico, ácido pimélico.

Preferidos alcoholes plurivalentes, en particular divalentes, eventualmente insaturados, son los usuales alcanodíoles y oxa-alcanodíoles que tienen grupos acíclicos o cíclicos.

Preferidos alcoholes divalentes son etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, di(etilenglicol), di(propilenglicol), 2,2-dimetil-propanodiol-1,3, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, perhidro-bisfenol y otros.

Se prefieren especialmente etilenglicol, propanodiol-1,2, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), un poli(etilenglicol), y di(propilenglicol), ciclohexanodiol-1,2, 2,2-bis-(hidroxiciclohexil)-propano, éter monoalílico de trimetilolpropano, bisfenol A, bisfenol F, un maleato de dialquilo, un bisfenol A bis-oxialquilado, un bisfenol A etoxilado o propoxilado.

Además, se pueden utilizar conjuntamente alcoholes monovalentes, trivalentes o de mayor valencia: metanol, etanol, butanol, alcohol alílico, alcohol bencílico, ciclohexanol y alcohol tetrahidrofurfurílico, trimetilolpropano, etilhexanol, alcoholes grasos, alcoholes bencílicos, 1,2-di(aliloxi)-propanol-(3), glicerol y pentaeritritol, de mono-, di- y tri-alil-éteres y bencil-éteres de alcoholes tri- y plurivalentes con 3-6 átomos de carbono, p.ej. éter dialílico de trimetilolpropano, así como por incorporación de ácidos monobásicos tales como ácido benzoico o ácido acrílico.

Los preferidos monómeros insaturados copolimerizables con poliésteres insaturados llevan de manera preferida grupos vinilo, vinilideno o alilo, p.ej. de manera preferida estireno, pero también por ejemplo estirenos alquilados o respectivamente alquienilados en el núcleo, pudiendo contener los grupos alquilo 1-4 átomos de carbono, p.ej. vinil-tolueno, divinil-benceno, alfa-metil-estireno, terc.-butil-estireno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 2-6 átomos de carbono, de manera preferida acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo, vinil-piridina, vinil-naftaleno, vinil-ciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/o sus ésteres (de manera preferida los ésteres vinílicos, alílicos y metalílicos) con 1-4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, el anhídrido, semiésteres y diésteres de ácido maleico con 1-4 átomos de carbono en el componente alcohol, semiamidas y diamidas o imidas cíclicas de ácido maleico, tales como acrilato de butilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, N-metil-maleimida o N-ciclohexil-maleinimida; compuestos alílicos, tales como alil-benceno y ésteres alílicos tales como acetato de alilo, ésteres dialílicos de ácido ftálico, ésteres dialílicos de ácido isoftálico, ésteres dialílicos de ácido fumárico, carbonatos de alilo, ftalatos de dialilo, carbonatos de dialilo, fosfatos de trialilo y cianurato de trialilo.

Un compuesto vinílico preferido para la reticulación es estireno.

Unos preferidos poliésteres insaturados pueden llevar el grupo éster también en la cadena lateral, tales como p.ej. poli(ésteres acrílicos) y poli(ésteres metacrílicos).

Preferidos sistemas endurecedores son peróxidos y agentes aceleradores.

Preferidos agentes aceleradores son agentes iniciadores concomitantes metálicos y aminas aromáticas y/o estabilizadores frente a la luz UV y fotosensibilizadores, p.ej. éteres de benzoína.

Preferidos peróxidos son peroxiácidos inorgánicos y/u orgánicos, hidroperóxidos, ozónidos, di-terc.-butil-peróxido, peroctoato de terc.-butilo, per-pivalato de terc.-butilo, per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, maleato de terc.-butilo, perisobutirato de terc.-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, peróxido de p-clorobenzoílo, peróxido-dicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de acetil-acetona, peróxidos de metil-etil-cetona, peróxidos de ciclohexano, hidroperóxidos de dicumilo, hidroperóxidos de butilo, hidroperóxidos de cumeno, hidroperóxidos de pineno, ozónidos de terpeneol.

De manera preferida los agentes iniciadores se emplean en unas proporciones de 0,1 a 20% en peso, de manera preferida de 0,2 a 15% en peso, calculadas con relación a la masa de todos los comonomeros.

ES 2 327 680 T3

Preferidos agentes iniciadores concomitantes metálicos son unos compuestos de cobalto, manganeso, hierro, vanadio, níquel o plomo, p.ej. octanoato de cobalto, bis(2-etil-hexanoato) de cobalto-(II), naftenato de cobalto, acetilacetato de vanadio.

- 5 Preferiblemente, los agentes iniciadores concomitantes metálicos se emplean en unas proporciones de 0,05 a 1% en peso, calculadas con respecto a la masa de todos los comonómeros.

Preferidos agentes aceleradores son unas aminas aromáticas tales como dimetil-anilina, dimetil-p-tolueno, dietil-anilina, fenil-dietanol-amina, etil-amina, t-butil-amina, dietil-anilina, dimetil-p-toluidina.

10

Preferidos agentes aceleradores son unos catalizadores azoicos tales como azo-isobutironitrilo, mercaptanos tales como lauril-mercaptano, sulfuro de bis-(2-etil-hexilo) y sulfuro de bis-(2-mercapto-etilo).

- 15 Un procedimiento para la preparación de copolímeros ignifugados está caracterizado porque se copolimerizan (A) por lo menos un anhídrido de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, que se deriva de por lo menos un ácido dicarboxílico de C₄-C₈, (B) por lo menos un compuesto vinil-aromático y/o (C) por lo menos un poliol, y (D) se hacen reaccionar con ciertas mezclas conformes al invento.

- 20 Se pueden emplear de manera preferida unos poliésteres insaturados modificados con dicitropentadieno, que se obtienen por reacción de dicitropentadieno, anhídrido de ácido maleico, agua, un alcohol saturado y eventualmente un ácido plurivalente adicional. El poliéster se reticula con un monómero polimerizable por radicales, tal como estireno, para formar la resina.

- 25 Alcoholes saturados preferidos son etilenglicol, di(etilenglicol), 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, di(propilenglicol), 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilol-ciclohexano, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,4-pentanodiol, 2,2-dietil-1,3-butanodiol, 4,5-nonanodiol, tri(etilenglicol), tetra(etilenglicol), glicerol, trimetilol-propano, pentaeritritol, di(pentaeritritol), etc.

- 30 Ácidos plurivalentes preferidos son ácido maleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido succínico, ácido metil-succínico, ácido 2,2-dimetil-succínico, ácido 2,3-dimetil-succínico, ácido hexil-succínico, ácido glutárico, ácido 2-metil-glutárico, ácido 3-metil-glutárico, ácido 2,2-dimetil-glutárico, ácido 3,3-dimetil-glutárico, ácido 3,3-dietil-glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, etc.

- 35 La relación molar de ácido maleico a dicitropentadieno es preferiblemente mayor que 1,5.

- 40 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros reticulados, que se derivan por un lado de aldehídos y por otro lado de fenoles, urea o melamina, tales como unas resinas de fenol y formaldehído, de urea y formaldehído y de melamina y formaldehído.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas alquídicas secantes y no secantes.

- 45 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas acrílicas reticulables, que se derivan de ésteres de ácidos acrílicos sustituidos, tal como p.ej. de epoxi-acrilatos, uretano-acrilatos o poliéster-acrilatos.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas alquídicas, resinas de poliésteres y resinas de acrilatos, que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.

- 50 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicídicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. productos de diglicidil-éteres de bisfenol A, diglicidil-éteres de bisfenol F, que están reticulados mediante agentes endurecedores usuales, tales como p.ej. anhídridos o aminas con o sin agentes aceleradores.

- 55 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas mezclas, (polimezclas) de los polímeros antes mencionados, tales como p.ej. las de un PP y un EPDM, de una poliamida y un EPDM o ABS, de un PVC y un EVA, de un PVC y un ABS, de un PVC y un MBS, de un PC y un ABS, de un PBTP y un ABS, de un PC y un ASA, de un PC y un PBT, de un PVC y un CPE, de un PVC y un acrilato, de un POM y un PUR termoplástico, de un PC y un PUR termoplástico, de un POM y un acrilato, de un POM y un MBS, de un PPO y un HIPS, de un PPO y una PA 6.6 y copolímeros, de una PA y un HDPE, de una PA y un PP, de una PA y un PPO, de un PBT, un PC y un ABS o de un PBT, un PET y un PC.

- 60 Poli(fenilen-éteres) preferidos son unos homopolímeros de 2,6-dimetil-fenol (2,6-dimetil-1,4-fenilen-éter), un copolímero de injerto en estireno de 2,6-dimetil-1,4-fenilen-éter, un copolímero de 6-dimetil-fenol y 2-metil-6-fenil-fenilen-éter y el copolímero de 2,6-dimetil-fenol y 2,3,6-trimetil-fenol.

ES 2 327 680 T3

Preferidos agentes modificadores de la tenacidad a los golpes para poli(fenilen-éteres) son unos comonómeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, compuestos alquénil-aromáticos tales como estireno y alfa-metil-estireno, dienos conjugados tales como butadieno, isopreno, y ácidos vinil-carboxílicos y sus derivados tales como acetato de vinilo, ácido acrílico, un ácido alquil-acrílico, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo.

5

Preferidos materiales termoestables son unos polímeros de la clase de los ésteres cianatos, copolímeros de ésteres cianatos/bis-maleimida, mezclas preparadas de bis-maleimida, triazina y un compuesto epoxídico, y polímeros de butadieno, p.ej. un terpolímero de injerto de butadieno, estireno y divinil-benceno (Ricon RXBK 250 Serie).

10 Preferidos polímeros de butadieno son unos copolímeros de bloques, que contienen 70-95% en peso de uno o varios compuestos de hidrocarburos aromáticos monosustituídos con vinilo, con 8-18 átomos de C, y 30-5% en peso de uno o varios dienos conjugados con 4-12 átomos de carbono, y facultativamente agentes reticulantes.

15 Preferidos compuestos de hidrocarburos aromáticos monosustituídos con vinilo son estireno, 3-metil-estireno, 4-n-propil-estireno, 4-ciclohexil-estireno, 4-dodecil-estireno, 2-etil-4-bencil-estireno, 4-p-tolil-estireno, 4-(4-fenil-N-butil)estireno, 1-vinil-naftalol y 2-vinil-naftalol.

20 Preferidos dienos conjugados son 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,4-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, etil-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno y fenil-1,3-butadieno.

Agentes reticulantes preferidos son divinil-benceno, 1,2,4-trivinil-benceno, 1,3-divinil-naftaleno, 1,8-divinil-naftaleno, 1,3,5-trivinil-naftaleno, 2,4-divinil-bifenilo, 3,5,4'-trivinil-bifenilo, 1,2-divinil-3,4-dimetil-benceno, 1,5,6-trivinil-3,7-dietil-naftaleno, 1,3-vinil-4,5,8-tributil-naftaleno, 2,2'-divinil-4-etil-4'-propil-bifenilo.

25 Es preferida la utilización de unas mezclas conformes al invento en un material compuesto dieléctrico.

Un material compuesto dieléctrico preferido contiene:

30 40-60% en peso de un polímero termoestable,

60-40% en peso de un material de carga inorgánico en forma de partículas,

35 20-60% en peso de un agente de refuerzo de vidrio,

0,1-20% en peso de unas mezclas conformes al invento.

Un material compuesto dieléctrico especialmente preferido contiene:

40 40-60% en peso de un terpolímero de injerto de butadieno, estireno y divinil-benceno,

60-40% en peso de un material de carga inorgánico en forma de partículas,

45 20-60% en peso de un agente de refuerzo de vidrio,

0,1-20% en peso de unas mezclas conformes al invento.

50 Se prefiere la utilización de unas mezclas conformes al invento en una matriz termoestable ignifugada.

La matriz termoestable ignifugada preferida contiene:

55 25-50% en peso de un sistema de resina,

10-40% en peso de un agente de refuerzo de vidrio,

5-50% en peso de un material de carga,

60 0,1-20% en peso de unas mezclas conformes al invento.

65 De manera preferida, las mezclas conformes al invento se utilizan también en sistemas de resinas, que se componen de resinas de polibutadieno o poliisopreno, o de mezclas de las mismas con polímeros insaturados que contienen butadieno o isopreno, los cuales pueden participar en una reticulación.

Una resina preferida de polibutadieno o poliisopreno es la resina ®B3000 (de la entidad Nippon Soda).

Polímeros insaturados que contienen butadieno o isopreno, preferidos, son p.ej. unos copolímeros de bloques injertados con un bloque de polibutadieno o poliisopreno con por lo menos 50% en peso de adición en 1,2 y con un bloque termoplástico a base de estireno o alfa-metil-estireno, p.ej. [®]Kraton DX1300 (de Shell Chem. Corp).

5 Preferidos polímeros insaturados que contienen butadieno o isopreno son p.ej. unos copolímeros de bloques injertados con un primer bloque de un polibutadieno y un segundo bloque de un polietileno o un bloque de etileno y propileno, p.ej. [®]Kraton GX1855 (de Shell Chem. Corp).

10 Polímeros insaturados que contienen butadieno o isopreno, preferidos, son unos copolímeros de bloques injertados con un primer bloque de poliisopreno y un segundo bloque de un polietileno o un bloque de etileno y propileno.

De manera preferida, se puede añadir de 1 a 50% en peso del contenido total de polímeros, de otros copolímeros concomitantemente endurecibles, p.ej. copolímeros de butadieno o isopreno con estireno, alfa-metil-estireno, un acrilato o un metacrilato, monómeros de acrilonitrilo, polímeros de etileno, copolímeros de etileno y propileno, y ter-
15 polímeros de etileno, propileno y un dieno, copolímeros de etileno y óxido de etileno, un caucho natural, polímeros de norborneno, tales como un poli(ciclopentadieno), copolímeros de estireno - isopreno - estireno hidrogenados y copolímeros de butadieno y acrilonitrilo.

Unos aditivos, que se pueden emplear de manera preferente, para las mezclas conformes al invento son agentes
20 ignífugos concomitantes, agentes estabilizadores frente al calor, mezclas de agentes modificadores de la tenacidad a los golpes y coadyuvantes de elaboración, agentes de deslizamiento, agentes fotoprotectores, agentes contra el goteo, compatibilizadores, materiales de carga, materiales de refuerzo, agentes de formación de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para la marcación por rayos láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes prolongadores de las cadenas, pigmentos cromáticos, plastificantes y agentes de plastificación de acuerdo con el estado de la técnica.

25 El procedimiento para la producción de las masas de moldeo termoestables ininflamables está caracterizado porque una resina termoestable se reúne con las mezclas conformes al invento o con una composición de agente ignífugante, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 20 a 60°C (prensado en frío).

30 Un procedimiento adicional para la producción de masas de moldeo termoestables ininflamables está caracterizado porque una resina termoestable se reúne con unas mezclas conformes al invento o con una composición de agente ignífugante, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 80 a 150°C (prensado a una temperatura templada o caliente).

35 Materiales termoestables especialmente preferidos son también los que están constituidos sobre una base natural, es decir los que se basan en aceites vegetales epoxidados (aceite de haba de soja/semilla de lino epoxidado), derivados de ácidos acrílicos (ácido acrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido metacrílico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido metil-metacrílico) y acrilatos de hidroxialquilo y/o metacrilatos de hidroxialquilo (metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, un metacrilato de poli(etilenglicol)).

Utilizaciones preferidas para cuerpos moldeados termoestables ignífugados son las de piezas de interruptores y
45 conmutadores eléctricos, piezas componentes en la construcción de automóviles, la electrotecnia, la electrónica, placas de circuitos, materiales preimpregnados, masas de colada para piezas componentes electrónicas, en la construcción de embarcaciones y paletas de rotores, en aplicaciones externas de GFK, en aplicaciones domésticas y sanitarias, en materiales de ingeniería y otros productos.

El invento es explicado mediante los siguientes Ejemplos. En estos casos se emplean las siguientes sustancias:

50	HEMA	metacrilato de hidroxietilo
	HPMA	metacrilato de hidroxipropilo
	HBMA	éster hidroxibutílico de ácido metacrílico
55	PEGMA	metacrilato de poli(etilenglicol)
	HEA	éster 2-hidroxietílico de ácido acrílico
60	AAL	alcohol alílico
	MAL	isobutenol
	OAL	alcohol olefílico
65	Oxa	oxafosfolano [®] Exolit PE110

ES 2 327 680 T3

En los Ejemplos, las mezclas conformes al invento se designan también como un agente ignifugante reactivo conforme al invento.

5 Ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo de cinco bocas, provisto de un termómetro, un embudo de goteo, un agitador de KPG (acrónimo de Kalibrierter Präzisions Glas= vidrio calibrado de precisión) y un refrigerante intensivo se disponen previamente 49,3 g de HEMA y en el transcurso de 0,1 h se añaden dosificadamente 50,8 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 50°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1. El agente ignifugante reactivo tiene un índice de Hazen de 25.

15 Ejemplo 2

(De comparación)

En un matraz de fondo redondo de cinco bocas provisto de un termómetro, un embudo de goteo, un agitador de KPG y un refrigerante intensivo se disponen previamente 49,3 g de HEMA y 50,8 g de un polvo de Oxa con un diámetro medio de partículas de 3 mm. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 60°C. Transcurren 4 h hasta que todo el material sólido se haya disuelto. El agente ignifugante reactivo tiene un índice de Hazen (indeseablemente alto) de 80, lo cual indica unas reacciones secundarias manifestamente indeseadas.

25 Ejemplo 3

(Comparación)

De acuerdo con el documento JP 9124668 se obtiene un monómero etilénicamente insaturado que contiene fósforo, que tiene la siguiente composición:

80% en moles (correspondiente a 79% en peso) de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ y 20% en moles (correspondiente a 21% en peso) de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.

Ejemplo 4

Tal como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 51,8 g de HPMA y en el transcurso de 0,04 h se añaden dosificadamente 48,2 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 90°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1.

45 Ejemplo 5

Tal como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 54,1 g de HBMA y en el transcurso de 1 h se añaden dosificadamente 45,9 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 30°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Tal como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 72,9 g de PEGMA y en el transcurso de 0,2 h se añaden dosificadamente 27,1 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 60°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1.

60 Ejemplo 7

Tal como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 46,4 g de HEA y en el transcurso de 0,3 h se añaden dosificadamente 53,6 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 60°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1.

ES 2 327 680 T3

Ejemplo 8

Tal como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 30,2 g de AAL y en el transcurso de 0,3 h se añaden dosificadamente 69,8 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 60°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Tal como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 35 g de MAL y en el transcurso de 0,1 h se añaden dosificadamente 65 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 50°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1.

Ejemplo 10

Tal como en el Ejemplo 1 se disponen previamente 66,7 g de MAL y en el transcurso de 0,1 h se añaden dosificadamente 33 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento, la solución de reacción se atempera a 60°C. Se obtiene un agente ignifugante reactivo conforme al invento, cuyos datos analíticos están enumerados en la Tabla 1.

Ejemplo 11

En un matraz de fondo redondo de cinco bocas provisto de un termómetro, un embudo de goteo, un agitador de KPG y un agitador intensivo se disponen previamente 51,6 g de HEMA y en el transcurso de 0,1 h se añaden dosificadamente 48,4 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento se atempera la solución de reacción a 50°C. Se obtiene una composición de agente ignifugante conforme al invento, cuyos datos analíticos se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo 12

En un matraz de fondo redondo de cinco bocas provisto de un termómetro, un embudo de goteo, un agitador de KPG y un agitador intensivo se disponen previamente 74,4 g de HEMA y en el transcurso de 0,1 h se añaden dosificadamente 25,6 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento se atempera la solución de reacción a 50°C. Se obtiene una composición de agente ignifugante conforme al invento, cuyos datos analíticos se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo 13

En un matraz de fondo redondo de cinco bocas provisto de un termómetro, un embudo de goteo, un agitador de KPG y un agitador intensivo se disponen previamente 56,4 g de HPMA y en el transcurso de 0,04 h se añaden dosificadamente 25,6 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento se atempera la solución de reacción a 90°C. Se obtiene una composición de agente ignifugante conforme al invento, cuyos datos analíticos se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo 14

En un matraz de fondo redondo de cinco bocas provisto de un termómetro, un embudo de goteo, un agitador de KPG y un agitador intensivo se disponen previamente 49,5 g de MAL y en el transcurso de 0,1 h se añaden dosificadamente 50,6 g de una masa fundida de Oxa caliente a 130°C. Con un baño de atemperamiento se atempera la solución de reacción a 50°C. Se obtiene una composición de agente ignifugante conforme al invento, cuyos datos analíticos se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo 15

Se dispusieron previamente 13,3 g del agente ignifugante reactivo del Ejemplo 1 y se mezclaron con otros 120 g de metacrilato de metilo y 60 mg de 2,2'-azo-diisobutironitrilo (AIBN). Luego se agita durante 10 min a la temperatura ambiente. La mezcla se introduce en el espacio existente entre dos planchas de vidrio y se polimeriza durante 48 h a 60°C. Después de esto, las planchas de vidrio se polimerizan a fondo durante 3 h a 100°C en un armario de desecación hasta llegar aproximadamente a un grado de conversión de 100%. Las planchas de vidrio se retiran, la plancha transparente (con un espesor de 3,2 mm) se corta para formar una tira de 12,7 mm de anchura y 10 cm de

ES 2 327 680 T3

longitud. Estos cuerpos de muestra tienen el contenido de agente ignifugante que se expone en la Tabla 3 y consiguen el LOI expuesto en la Tabla 3.

5 Ejemplo 16

(De comparación)

10 Tal como en el Ejemplo 15 se produjeron unos cuerpos de muestra con el agente ignifugante reactivo del Ejemplo 3 y en ellos se determinó el LOI. El contenido de agente ignifugante y el LOI se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 17

15 Una resina de poliéster insaturado se preparó policondensando 415 partes en peso de anhídrido de ácido maleico, 419 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 774 partes en peso de neopentilglicol y 159 partes en peso de n-tetradecanol. Además se añadieron 654 partes del agente ignifugante reactivo del Ejemplo 4. Sesenta partes en peso del poliéster se disolvieron en 40 partes en peso de versatato de vinilo - 10. A 25 g de la resina se les añadieron 0,25 ml de una solución de octanoato de cobalto en ftalato de dioctilo (1% en peso de Co) y 1 ml de una solución al 50%
20 de peróxido de metil-etil-cetona en ftalato de dimetilo. Se moldean por colada unas planchas con un espesor de 3 mm y se recortan unos cuerpos de muestra. El contenido de agente ignifugante y el LOI conseguido se exponen en la Tabla 3.

25 Ejemplo 18

(De comparación)

30 Igual que en el Ejemplo 17 se producen unos cuerpos de muestra con el agente ignifugante reactivo del Ejemplo 3. El contenido de agente ignifugante y el LOI conseguido se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 19

35 Se homogeneizan 100 partes en peso de una resina de dicitopentadienilo previamente acelerada (Norpol 507-504), 37 partes en peso del agente ignifugante reactivo del Ejemplo 9, 2 partes en peso de un agente endurecedor del tipo de peróxido (Butanox M 50), 0,5 partes en peso de un agente acelerador (bis(2-etil-hexanoato) de cobalto-(II)), NL 49P), se moldearon por colada unas planchas con un espesor de 3 mm y se recortaron para formar cuerpos de muestra. El contenido de agente ignifugante y el LOI conseguido se exponen en la Tabla 3.
40

Ejemplo 20

(De comparación)

45 Como en el Ejemplo 19 se producen unos cuerpos de muestra con el agente ignifugante reactivo del Ejemplo 3. El contenido de agente ignifugante y el LOI conseguido se exponen en la Tabla 3.

50 Ejemplo 21

60 60 partes en peso de una solución de una resina de poliéster, que se había preparado a partir de anhídrido de ácido maleico y propilenglicol-1,2 en la relación molar de 1:1 y se había disuelto en estireno para dar una solución al 65% y se había estabilizado con 120 ppm (partes por millón) de hidroquinona, así como 40 partes en peso de una solución en estireno al 36% de un poli(metacrilato de metilo), que se había estabilizado con 100 ppm de hidroquinona y con 1.200 ppm de 2,6-dimetil-quinona, se emplean junto con 3 partes en peso de hidróxido de magnesio, 3 partes de perbenzoato de terc.-butilo (al 50% en ftalato de dioctilo), 2 partes en peso de una solución de octanoato de cobalto en ftalato de dioctilo (1% en peso de Co), 150 partes en peso de greda, 4,5 partes en peso de estearato de zinc y 32,9 partes en peso del agente ignifugante reactivo del Ejemplo 2.
55

60 Con esta mezcla de resinas se impregnaron 96 partes de una esterilla de fibras de vidrio, obtenida a partir de mechas (en inglés rovings) con una longitud de 2,6 cm, y se almacenaron para el espesamiento durante 14 días a 23°C entre láminas de polietileno. Las masas de moldeo espesadas se prensaron, después de la retirada de las láminas de cubrimiento, en una herramienta de acero pulimentada durante 3 min a 145°C con una presión de 7,45 N/mm².
65 Se recortan unos cuerpos de muestra. El contenido de agente ignifugante y el LOI conseguido se exponen en la Tabla 3.

ES 2 327 680 T3

Ejemplo 22

(De comparación)

- 5 Como en el Ejemplo 21 se producen unos cuerpos de muestra con el agente ignifugante reactivo del Ejemplo 3. El contenido de agente ignifugante y el LOI conseguido se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 23

10

- Se produjo una resina a base de 60 partes en peso de un poli(fenilen-éter) arilado, 46 partes en peso de isocianurato de triarilo, 25 partes en peso del agente ignifugante reactivo del Ejemplo 1, 15 partes en peso de HU-119 (silicona, de Dow Corning Toray Silicone, Inc.), 4 partes en peso de un agente acelerador, que había sido disuelto en tolueno ([®]Par butyl P, de Nippon Oil & Fats Co., Ltd.). A partir de la resina, por inmersión de un tejido de vidrio, se produjo un material preimpregnado con un grosor de 100 μm , que tenía una proporción de resina de 50%. Ocho de estos materiales preimpregnados se estratificaron unos sobre otros. Sobre las caras inferior y superior se añadió una lámina de cobre con un espesor de 35 μm y esta pila se prensó en caliente durante 100 min a una presión de 4 MPa y 170°C. Se estableció un estratificado con un espesor de 1 mm. Se recortan unos cuerpos de muestra. El contenido de agente ignifugante, la Tg conseguida y la clasificación UL-94 conseguida se exponen en la Tabla 3.

20

Ejemplo 24

- 25 Como en el Ejemplo 23 se producen unos cuerpos de muestra con el agente ignifugante reactivo del Ejemplo 3. El contenido de agente ignifugante, la Tg conseguida y la clasificación de UL-94 conseguida se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 25

- 30 Se disuelven 1 kg de un terpolímero de estireno, polibutadieno y divinilbenceno Ricon XBK 250 (de Ricon Resins, Inc., Grand Junction, CO) en 1 kg de tolueno y se separan por filtración las impurezas mediante un tamiz de 300 μm . A esto se le añade dosificadamente una solución de 45 g de peróxido de dicumeno, disueltos en 100 g de tolueno. Se añaden a la mezcla lentamente 1 kg de un silicato de magnesio y aluminio sintético (de INCOR Corporation, HC-II, 400 μm) y 1.150 g del agente ignifugante reactivo del Ejemplo 4. Adicionalmente se añaden 600 g de tolueno, con el fin de facilitar la homogeneización de la mezcla. El contenido de materiales sólidos de la solución está situado en 50-60%. La mezcla se filtra todavía una vez más a través de un tamiz de 50 μm . Un tejido de vidrio E (E-Glas) es revestido con la solución de una manera tal que se establece la siguiente composición: 20% en peso del tejido de vidrio, 40% del polímero y 40% del material de carga. El tejido revestido se endurece a 300°C. Seis capas y una capa de lámina de cobre se prensaron para dar un material estratificado. Se recortan unos cuerpos de muestra. El contenido del agente ignifugante y la clasificación UL-94 conseguida se exponen en la Tabla 3.

40

Ejemplo 26

- 45 Como en el Ejemplo 25 se producen unos cuerpos de muestra con el agente ignifugante reactivo del Ejemplo 3. El contenido del agente ignifugante y la clasificación UL-94 conseguida se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 27

50

- 14,6 partes en peso de una resina B3000 (de Nippon Soda), 3,8 partes en peso de un caucho Kraton Rubber (de Shell Chemicals), 0,6 partes en peso de Luperox 500R (de Elf Atochem), 51 partes en peso de ácido silícico pirógeno Aerosil 200 (de Degussa), que había sido revestido con 0,5 partes en peso del silano A176 Silan (OSi) y 7,4 partes en peso del agente ignifugante reactivo de acuerdo con el Ejemplo 8, se mezclan homogéneamente para dar una suspensión espesa (en inglés slurry). El tejido de vidrio se impregna con la suspensión espesa y de esta manera se forma un material preimpregnado. 5 materiales preimpregnados se prensan con una o dos capas de chapa de cobre a 165-218°C para dar una plancha. Se recortan unos cuerpos de muestra. El contenido del agente ignifugante y la clasificación UL-94 conseguida se exponen en la Tabla 3.

55

Ejemplo 28

- 60 Como en el Ejemplo 27 se producen unos cuerpos de muestra con el agente ignifugante reactivo del Ejemplo 3. El contenido del agente ignifugante y la clasificación UL-94 conseguida se exponen en la Tabla 3.

65

Tabla 1: Agentes ignifugantes

Ejemplo	Materiales de partida		Análisis del agente ignifugante							
	Oxa	Tipo	Componente olefinico (OK)	OK/ Oxa	Contenido de P	Contenido de (I)	Contenido de (II)	Contenido De (III)	Contenido de OK	Contenido de cloruro
	[g]		[g]	[mol/ mol]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[%]
1	50,8	HEMA	49,3	1	11,7	99,0	1,0	21	0,0	0,0008
3					9,4	0	79	0,0	0,0	
4	48,2	HPMA	51,8	1	11,1	98,9	1,1	0	0,0	0,0009
5	45,9	HBMA	54,1	1	10,6	96,6	3,4	0	0,0	0,0007
6	27,1	PEGMA	72,9	1	6,3	95,7	4,3	0	0,0	0,0004
7	53,6	HEA	46,4	1	12,4	92,1	7,9	0	0,0	0,0009
8	69,8	AAL	30,2	1	16,1	97,4	2,6	0	0,0	0,0011
9	65,0	MAL	35,0	1	15,0	82,1	17,9	0	0,0	0,0010
10	33,3	OAL	66,7	1	7,7	98,3	1,7	0	0,0	0,0005

OK: Componente olefinico

Tabla 2: Composiciones de agentes ignifugantes

Ejemplo	Materiales de partida		Análisis del agente ignifugante – Composición							
	Oxa	Tipo	Componente olefinico (OK)	OK/ Oxa	Contenido de P	Contenido de (I)	Contenido de (II)	Contenido de (III)	Contenido de OK	Contenido de cloruro
	[g]		[g]	[mol/ mol]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[%]
1										Viscosidad [cP]
11	48,4	HEMA	51,6	1,1	11,2	94,4	0,9	0	4,6	0,0008
12	25,6	HEMA	74,4	3	5,9	49,9	0,5	0	49,6	0,0004
4										16950
13	43,7	HPMA	56,4	1,2	10,1	89,6	1,0	0	9,4	0,0008
14	49,5	MAL	50,6	1,9	11,4	62,4	13,6	0	23,9	0,0007

- I: R-P(CH3;Ph)(O)CH2CH2CO2H via 31P-RMN
II: HO-P(CH3;Ph)(O)CH2CH2CO2R via 31P-RMN:
III: H3C-O-P(CH3;Ph)(O)CH2CH2CO2

ES 2 327 680 T3

TABLA 3

Datos acerca de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados

Ejemplo	FSM del Ej.	Contenido de FSM	Contenido de P	LOI	Tg	Factor de pérdidas	Clasificación UL-94
		[%]	[%]	[% O ₂]	[°C]		
15	1	10	1,2	31	-	-	-
16	3	10	0,9	27,0	-	-	-
17	4	26,9	3	30	-	-	-
18	3	26,9	2,5	28	-	-	-
19	9	27,0	4,1	30	-	-	-
20	3	27,0	2,5	25	-	-	-
21	7	24,2	3,0	27	-	-	-
22	3	24,2	2,3	23	-	-	-
23	1	16,7	2,0	-	180	0,0025	V-0
24	3	20,8	2,0	-	160	0,0035	V-0
25	4	36	4,0	-	-	0,002	V-0
26	3	42,6	4,0	-	-	0,004	V-0
27	8	9,4	1,5	-	-	0,002	V-0
28	3	6,5	1,5	-	-	0,0035	V-0

El factor de pérdidas se mide a 1 GHz

Clasificación UL-94: de acuerdo con la prescripción de los Underwriter Laboratories

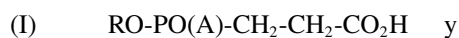
LOI acrónimo de Limiting Oxygen Index = Índice de oxígeno límite

Tg temperatura de transición vítrea

FSM: Agente ignifugante

REIVINDICACIONES

1. Mezclas, **caracterizadas** porque contienen compuestos de las fórmulas



en las que

A significa metilo, etilo, propilo o butilo,

R significa (D,E)C=C(B, R⁵), significando

D H o metilo,

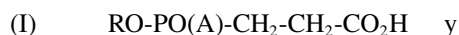
E H o metilo,

B H o metilo,

R⁵ -CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-) o -CO-propoxi (-CO-O-C₃H₆-).

2. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas** porque ellas contienen de 99,9 a 20% en peso de compuestos de la fórmula (I) y de 0,1 a 80% en peso de compuestos de la fórmula (II), siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

3. Procedimiento para la preparación de unas mezclas, que contienen unos compuestos de las fórmulas



en las que

A significa metilo, etilo, propilo o butilo,

R significa (D,E)C=C(B, R⁵)

D H o metilo,

E H o metilo,

B H o metilo,

R⁵ -CO-etoxi- (-CO-O-CH₂-CH₂-) o -CO-propoxi (-CO-O-C₃H₆-),

caracterizado porque se hace reaccionar un oxafosfolano con un componente olefínico.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque las mezclas contienen de 99,9 a 20% en peso de compuestos de la fórmula (I) y de 0,1 a 80% en peso de compuestos de la fórmula (II), siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

5. Utilización de unas mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 como agentes ignifugantes o para la producción de composiciones de agentes ignifugantes.

6. Composiciones de agentes ignifugantes, **caracterizadas** porque ellas contienen de 99,9 a 40% en peso de unas mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 y de 0,1 a 60% en peso de componentes olefínicos.

7. Masa de moldeo polimérica ignifugada, **caracterizada** porque ella contiene

de 0,5 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

de 1 a 99% en peso de un polímero termoplástico o de unas mezclas de polímeros de este tipo,

de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

ES 2 327 680 T3

8. Masa de moldeo polimérica ignifugada de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada** porque en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de un poliestireno-HI (de alto impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o de PC/ABS (de policarbonato/acrilonitrilo, butadieno y estireno).

9. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, que contienen de 0,5 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 o una masa de moldeo polimérica ignifugada de acuerdo con la reivindicación 7 u 8.

10. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizados/as** porque en el caso del polímero se trata de un polímero termoplástico o termoestable.

11. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, **caracterizados/as** porque en el caso del polímero termoplástico se trata un poliestireno-HI (de alto impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o de PC/ABS (de policarbonato/acrilonitrilo, butadieno y estireno), poliamidas, poliésteres y/o ABS.

12. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, **caracterizados/as** porque en el caso de los polímeros termoestables se trata de polímeros de resinas fenólicas y de formaldehído, epóxido o melamina, y/o de poliuretanos.

13. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizados/as** porque contienen

de 0,5 a 50% en peso de unas mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo,

de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

14. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizados/as** porque contienen

de 1 a 40% en peso de unas mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

de 1 a 99% en peso de un polímero termoestable o de unas mezclas de polímeros de este tipo,

de 0,5 a 60% en peso de unos aditivos y de 0,5 a 60% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

15. Cuerpos moldeados, películas hilos y fibras de polímeros de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizados/as** porque encuentran utilización en piezas de interruptores y conmutadores eléctricos, piezas componentes en la construcción de automóviles, la electrotecnia, la electrónica, placas de circuitos, materiales preimpregnados, masas de colada para piezas componentes electrónicas, en la construcción de embarcaciones y paletas de rotores, en aplicaciones externas de materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio, en aplicaciones domésticas y sanitarias, en materiales de ingeniería y otros productos.