

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 305 900**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5313 (2006.01)
C01B 13/32 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **04812199 .0**
96 Fecha de presentación: **24.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1694762**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Composiciones poliméricas retardantes de llama y métodos para prepararlas**

30 Prioridad:
25.11.2003 US 723812

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.11.2008**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **06.08.2012**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **06.08.2012**

73 Titular/es:
THE BOEING COMPANY
100 NORTH RIVERSIDE PLAZA
CHICAGO, IL 60606-1596, US

72 Inventor/es:
WARREN, Leslie, F., Jr. y
TAM, Yan, S.

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 305 900 T5

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas retardantes de llama y métodos para prepararlas

5 Campo técnico

La presente invención se refiere generalmente a composiciones poliméricas y, más particularmente, se refiere a composiciones poliméricas que presentan propiedades retardantes de llama.

10 Antecedentes

Los materiales retardantes de llama, también conocidos como materiales retardantes de fuego, son materiales que proporcionan una resistencia aumentada a la ignición. Por consiguiente, los materiales retardantes de llama pueden retrasar la propagación de una llama y/o reducir la posibilidad de iniciar o mantener un fuego. Son deseables materiales poliméricos retardantes de llama para muchas aplicaciones, incluyendo las industrias aeronáutica y aeroespacial, la industria automovilística y las industrias de la construcción residencial y comercial. Pueden usarse materiales poliméricos que presentan propiedades retardantes de llama para fabricar productos tales como aislamientos de aviones y aeroespaciales, partes de aviones, automóviles retardantes de fuego y partes de automóviles, materiales de viviendas y edificios, productos del interior del hogar, prendas de vestir y otros productos domésticos.

Un enfoque conocido para mejorar las propiedades retardantes de llama de polímeros incluye la adición a los polímeros de aditivos, tales como aditivos que contienen halógeno, fósforo y aluminio, que se sabe que aumentan la resistencia al fuego de los polímeros. Generalmente, estos aditivos convencionales están físicamente dispersos en el interior de la estructura polimérica pero sin llegar a ser parte de la estructura polimérica. Un problema con estos aditivos es que, típicamente, los aditivos se combinan con el polímero en cantidades relativamente grandes, es decir, no inferiores al quince por ciento (15%) en peso, para conferir propiedades retardantes de fuego al polímero. Dichas grandes cantidades de aditivos en los polímeros tienden a afectar desfavorablemente a las propiedades mecánicas de los polímeros. Otro problema con estos aditivos convencionales es que los aditivos pueden lixivarse del polímero. Esto no sólo reduce las propiedades retardantes de llama del polímero, sino que dicha lixiviación puede causar riesgos medioambientales. Por ejemplo, algunos aditivos, tales como ciertos aditivos bromados, pueden ser carcinógenos. Además, otros aditivos convencionales pueden causar un humo excesivo cuando se prende fuego al polímero. El humo excesivo puede ser particularmente indeseable en espacios cerrados, tales como cabinas de aviones.

Por consiguiente, es deseable proporcionar un proceso para preparar una composición polimérica retardante de fuego homogénea. Además, otros rasgos y características deseables de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción detallada posterior y de las reivindicaciones adjuntas, tomadas junto con los dibujos acompañantes y el campo técnico anterior y antecedentes.

40 Breve resumen

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama. El proceso comprende la etapa de poner en contacto a un precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfinato para formar un precursor de óxido metálico quelado con fosfinato. El precursor de óxido metálico quelado con fosfinato se hidroliza al menos parcialmente para formar monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado y se deja que los monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado se policondensen para formar un sol de óxido metálico que contiene fósforo. El proceso comprende además las etapas de poner en contacto al sol de óxido metálico que contiene fósforo con un material polimérico para formar una mezcla y al menos uno de polimerización y solidificación de la mezcla.

De acuerdo con otra realización ejemplar más de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama. El proceso comprende la etapa de poner en contacto a un precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfinato para formar un precursor de óxido metálico quelado con fosfinato. El precursor de óxido metálico quelado con fosfinato se pone en contacto con un material polimérico y se hidroliza al menos parcialmente para formar monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado. Se deja que los monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado se policondensen para formar un sol de óxido metálico que contiene fósforo. El proceso comprende además al menos uno de polimerización y solidificación del material polimérico.

Descripción detallada

La siguiente descripción detallada es de naturaleza simplemente ejemplar y no se pretende que limite la invención o la solicitud ni los usos de la invención. Además, no tiene la intención de ceñirse a ninguna teoría expresada o implicada presentada en el campo técnico precedente, antecedentes, breve resumen o en la siguiente descripción detallada.

Las diversas realizaciones de la presente invención se refieren a la fabricación de una composición polimérica retardante de fuego homogénea. La composición polimérica retardante de fuego homogénea puede prepararse usando un material polimérico y un sol de óxido metálico que contiene fósforo estable que confiere a la composición polimérica resultante propiedades retardantes de fuego. Un "sol", como se usa el término en la presente memoria, se refiere a una composición que comprende una dispersión coloidal de un líquido que contiene una fase líquida y una fase dispersa. El uso del sol de óxido metálico de las diversas realizaciones de la presente invención da como resultado partículas de tamaño nanométrico que contienen fósforo, que comprenden la fase dispersa del sol, que están uniformemente distribuidas por toda la composición polimérica. Sin ceñirse a una teoría, se piensa que la fase dispersa que contiene fósforo del sol de óxido metálico interacciona de un modo integral con el material polimérico para formar una red molecular estable. La fase dispersa que contiene fósforo del sol de óxido metálico también confiere propiedades retardantes de llama a la composición polimérica sin comprometer las propiedades mecánicas de la composición polimérica.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "material polimérico" de las diversas realizaciones de la presente invención puede comprender cualquier polímero o precursor de polímero convencional. El material polimérico puede ser cualquier material que comprenda o sea capaz de formar un material prepolimérico, un material parcialmente polimerizado o un polímero. El material polimérico puede ser monómeros, un polímero en fase B o un polímero. En una realización ejemplar de la presente invención, el material polimérico puede ser una resina curable, incluyendo una resina curable por luz o UV, tal como acrílicos, metacrilatos y poliésteres insaturados. En otra realización ejemplar de la presente invención, el material polimérico es al menos una resina termoestable que puede curarse por medio de una energía externa tal como calor, luz o un haz de electrones para formar al menos un producto curado parcialmente tridimensional. En otra realización, el material polimérico es al menos una resina termoplástica que puede solidificarse después de su transformación en un estado líquido o parcialmente líquido. En otra realización más, el material polimérico es una mezcla que contiene al menos una resina termoplástica y al menos una resina termoestable.

En otra realización ejemplar de la presente invención, el material polimérico es al menos uno de una resina acrílica, una resina de poliéster insaturado, una resina de poliéster saturado, una resina alquídica, una resina de éster vinílico, una resina de poliuretano, una resina epoxi, una resina de fenol, una resina de urea-aldehído, una resina polivinil aromática, una resina de maleimida, una resina de haluro polivinílico, una poliolefina, un poliorganosiloxano, una resina de amino, una poliamida, una poliimida, una polieterimida, una resina de sulfuro de polifenileno, una polisulfona aromática, una poliamidoimida, una poliesterimida, una poliesteramidoimida, un polivinil acetal, un polímero fluorado, un policarbonato y similares. Puede encontrarse una descripción de los materiales poliméricos anteriores en la patente de Estados Unidos N° 5.962.608 presentada el 5 de octubre de 1999 por Ryang et al.

Como se ha descrito anteriormente, las diversas realizaciones de la presente invención utilizan un sol de óxido metálico estable para fabricar una composición polimérica retardante de fuego homogénea. La fase líquida del sol de óxido metálico puede ser acuosa y/o orgánica y, en particular, puede ser agua y/o líquidos orgánicos tales como alcoholes, glicoles y otros disolventes orgánicos próticos. Los disolventes orgánicos incluyen, pero sin limitación, metanol, etanol, propanol, isopropanol, sec-butanol, t-butanol, metoxietanol, etoxietanol, etilenglicol y propilenglicol. La fase líquida también puede ser un líquido o una sustancia parcialmente líquida a la que puede añadirse un sol de óxido metálico, tal como monómeros de resina. Por ejemplo, en el que caso en el que se deseen incorporar soles de óxidos metálicos en una resina curable, la fase líquida de los soles de óxidos metálicos puede comprender una realización de un material polimérico tal como monómeros de resina curable en forma líquida.

La fase dispersa de la dispersión coloidal de un líquido comprende un producto de policondensación de un monómero de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado. El producto de policondensación de los monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado son agrupaciones de tamaño nanométrico ("nanoagrupaciones") que generalmente tienen una forma amorfa, aunque en algunas realizaciones se obtiene una forma algo simétrica. En una realización, las nanoagrupaciones de los monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado tienen un tamaño medio (el tamaño es el diámetro medio de una nanoagrupación) de menos de 1000 nm, preferiblemente, menor de 100 nm. Se entenderá que algunas nanoagrupaciones tienen un tamaño mayor de 1000 nm, puesto que el tamaño medio se refiere al cálculo de la media de una muestra aleatoria de diámetros de nanoagrupaciones, representando cada propio diámetro del que se va a calcular la media el diámetro medio de una nanoagrupación amorfa en general en la muestra aleatoria.

En general, puede producirse un sol de óxido metálico de acuerdo con la presente invención poniendo en contacto un precursor de óxido metálico con aniones organofosfinato. Los aniones organofosfinato contienen al menos un grupo funcional quelante monoaniónico que se coordina con el precursor de óxido metálico para formar un precursor de óxido metálico quelado con fosfinato. El precursor de óxido metálico quelado con fosfinato se hidroliza al menos parcialmente mediante un agente hidrolizante, por ejemplo, por contacto con agua, para proporcionar un sol de óxido metálico que contiene fósforo.

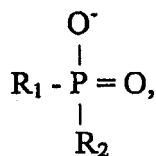
Los precursores de óxido metálico de la presente invención incluyen compuestos orgánicos metálicos y sales inorgánicas. Los compuestos orgánicos metálicos incluyen alcóxidos metálicos y carboxilatos metálicos. Los alcóxidos metálicos y carboxilatos metálicos incluyen metóxidos metálicos, etóxidos metálicos, isopropóxidos metálicos, propóxidos metálicos, butóxidos metálicos, etilhexóxidos metálicos, (trietanolamino)isopropóxidos metálicos, bis(amonio lacto)dihidróxidos metálicos, bis(etil acetoacetato)diisopropóxidos metálicos, bis(2,4-pentanodionato)diisopropóxidos metálicos, acetatos metálicos, etilhexanoatos metálicos, gluconatos metálicos, oxalatos metálicos, propionatos metálicos, pantotenatos metálicos, ciclohexanobutiratos metálicos, trifluoracetilacetatos metálicos, citratos metálicos y metacrilatos metálicos. Las sales inorgánicas incluyen haluros metálicos y nitratos metálicos.

Los metales de los precursores de óxidos metálicos incluyen metales de transición, metales alcalinotérreos y elementos metálicos de los Grupos 3A, 4A y 5A de la tabla periódica de los elementos, y combinaciones de los mismos. Los metales de transición incluyen Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Th, Pd, Ag, Cd, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg y Ac. Los metales alcalinotérreos incluyen Be, Mg, Ca, Sr y Ba. Los elementos metálicos del Grupo 3A incluyen B, Al, Ga, In y Tl. Los elementos metálicos del Grupo 4A incluyen Ge, Sn y Pb. Los elementos metálicos del Grupo 5A incluyen As, Sb y Bi. En una realización preferida de la invención, el metal de los precursores de óxidos metálicos es al menos uno de aluminio, antimonio, bismuto, calcio, cromo, magnesio, estaño, titanio, cinc y circonio.

Los precursores de óxidos metálicos incluyen al menos uno de alcóxidos de metales de transición, alcóxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinotérreos, alcóxidos de los Grupos 3A, 4A y 5A, carboxilatos de metales de transición, carboxilatos de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinotérreos, carboxilatos de los Grupos 3A, 4A y 5A, haluros de metales de transición, haluros de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, haluros de los Grupos 3A, 4A y 5A, nitratos de metales de transición, nitratos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinotérreos y nitratos de los Grupos 3A, 4A y 5A. Los precursores de óxidos metálicos preferidos incluyen compuestos orgánicos metálicos y sales inorgánicas de los Grupos 3A y 4B de la tabla periódica de los elementos, tales como alcóxidos de aluminio, haluros de aluminio, alcóxidos de titanio, haluros de titanio, alcóxidos de circonio y haluros de circonio. Sin embargo, se entenderá que el precursor de óxido metálico puede seleccionarse para una compatibilidad óptima con el material polimérico seleccionado para formar la composición polimérica retardante de fuego de la presente invención.

Los ejemplos específicos de precursores de óxidos metálicos incluyen trietóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio, tri-t-butóxido de aluminio, lactato de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, butóxido de antimonio, etóxido de antimonio, t-pentóxido de bismuto, etilhexanoato de calcio, metoxietóxido de calcio, metóxido de magnesio, etóxido de magnesio, bis(acetilacetato)dibromuro de estaño, bis(acetilacetato)dicloruro de estaño, metóxido de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, etóxido de estaño, metóxido de estaño, propóxido de titanio, butóxido de titanio, etilhexóxido de titanio, (trietanolamino)isopropóxido de titanio, bis(amonio lacto)dihidróxido de titanio, bis(etil acetoacetato)diisopropóxido de titanio, bis(2,4-pentanodionato)diisopropóxido de titanio, cloruro de titanio, bromuro de titanio, metoxietóxido de cinc, etóxido de circonio, isopropóxido de circonio, propóxido de circonio, sec-butóxido de circonio, t-butóxido de circonio, cloruro de circonio, bromuro de circonio y combinaciones de dos o más de los compuestos anteriores.

El anión organofosfinato puede ser cualquier anión fosfinato que tenga la fórmula general:



en la que R₁ y R₂ pueden ser cualquier resto alquilo, arilo, alcoxi o ariloxi. Las fuentes adecuadas de los aniones organofosfinato incluyen cualquier ácido fosfínico monoaniónico o sales fosfínicas monoaniónicas, preferiblemente cualquier ácido fosfínico monoaniónico. En una realización preferida de la invención, el ácido fosfínico monoaniónico es ácido difenilfosfínico. Los átomos de oxígeno que están unidos al átomo de fósforo del anión organofosfinato proporcionan el grupo funcional quelante que se coordina con (reacciona con) el metal del precursor de óxido metálico de un modo tal para formar un complejo de óxido metálico quelado o coordinado que puede evitar la gelificación del sol retardando, impidiendo o impidiendo parcialmente la hidrólisis y/o condensación.

Los grupos R₁ y R₂ del anión organofosfinato no interaccionan ni se unen sustancialmente con el precursor de óxido metálico. En su lugar, en una realización de la invención, los grupos R₁ y/o R₂ pueden comprender, o de otro modo unirse a o asociarse con, un constituyente o resto que también contribuya a las propiedades retardantes de llama del sol de óxido metálico resultante. Por ejemplo, la fuente de aniones organofosfinato puede ser un material tal como ácido (bis-4-bromofenil)fosfínico u otro ácido fosfínico que contiene bromo o boro similar u otro material que presente propiedades retardantes de llama. En otra realización de la invención, los grupos R₁ y/ o R₂ pueden interaccionar con un material polimerizable con el que posteriormente se combinen los soles de óxidos metálicos. En otras palabras, estos grupos pueden ser capaces de reaccionar, interaccionar o unirse con un material polimérico, un material polimerizable o un sustituyente polimérico para hacer que el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato sea más convenientemente compatible con el material polimérico, material polimerizable o sustituyente polimérico.

Por consiguiente, es posible que el átomo de fósforo del anión organofosfinato pueda interaccionar con el material polimerizable para hacer al precursor de óxido metálico quelado con fosfinato más convenientemente compatible con el material polimérico. Una buena compatibilidad del sol de óxido metálico y del material polimérico da como resultado un nanocompuesto polimérico en el que el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado está distribuido uniformemente en el polímero resultante a un nivel molecular.

El sol de óxido metálico puede prepararse de acuerdo con el siguiente procedimiento. Un precursor de óxido metálico se pone en contacto con al menos una fuente de aniones organofosfinato. En una realización preferida, el precursor de óxido metálico se proporciona en una cantidad apropiada de disolvente, preferiblemente en un disolvente orgánico tal como un disolvente de alcohol o glicol. En otra realización, el precursor de óxido metálico se proporciona en el material polimérico en el que se incorporará el sol de óxido metálico formado posteriormente. Por ejemplo, si los soles de óxidos metálicos se van a incorporar en un sistema de resina curable, el precursor de óxido metálico puede proporcionarse en los monómeros de la resina no curada.

El precursor de óxido metálico se pone en contacto con los aniones organofosfinato a una temperatura adecuada para permitir que los aniones organofosfinato se coordinen con el precursor de óxido metálico. En una realización, la temperatura es de 0°C a 100°C, pero preferiblemente de aproximadamente 50°C. El precursor de óxido metálico también puede ponerse en contacto con otros agentes quelantes que pueden contribuir a las propiedades retardantes de llama del sol de óxido metálico resultante. Dichos agentes quelantes pueden incluir, por ejemplo, dibromohidroquinona y otros compuestos similares.

Posteriormente al tratamiento con los aniones fosfinato, el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato se hidroliza al menos parcialmente por contacto con un agente hidrolizante. Es decir, los átomos, grupos o sitios no quelados que están directa o indirectamente unidos al átomo metálico del precursor de óxido metálico quelado se hidrolizan, proporcionando de este modo un monómero de un precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado. Generalmente, los átomos o grupos quelados no están hidrolizados, aunque una pequeña fracción de los grupos quelados puede estar hidrolizada en algunos casos. En una realización, la temperatura a la que el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato se hidroliza al menos parcialmente es de 0°C a 50°C, pero preferiblemente de aproximadamente la temperatura ambiente.

La hidrólisis puede llevarse a cabo poniendo en contacto el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato con un agente hidrolizante tal como agua y, preferiblemente, agua desionizada. El agente hidrolizante convierte los átomos o grupos no quelados en grupos hidroxilo. En una realización, la proporción molar del precursor de óxido metálico quelado con respecto al agua es de 1:0,1 a 1:3. En otra realización, el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato se pone en contacto con un agente hidrolizante en un disolvente y, preferiblemente, un disolvente orgánico. En una realización adicional, el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato se pone en contacto con un agente hidrolizante en monómeros de resina y/o otros ingredientes, tales como un disolvente. A este respecto, los soles de óxidos metálicos también pueden prepararse en monómeros de resina sin un disolvente, o en ausencia de un elemento no reactivo, tal como un diluyente no reactivo.

Los precursores de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado son monómeros reactivos. Una vez formados, los monómeros del precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado pasan a formar el sol de óxido metálico de la invención mediante policondensación limitada. Puesto que los monómeros están parcialmente quelados, se controla la policondensación por la que se forman nanoagrupaciones de varios monómeros. Es decir, puesto que la policondensación está controlada, las nanoagrupaciones no se aglomeran ni se agregan en forma de gel. La policondensación puede controlarse variando la cantidad de agente hidrolizante usado. Los soles de óxidos metálicos resultantes son estables. Por lo tanto, una vez preparados, los soles de óxidos metálicos pueden almacenarse como una dispersión coloidal durante un periodo prolongado de tiempo. Se piensa que esto es porque las nanoagrupaciones no tienden a aglomerarse.

La cantidad de sol de óxido metálico usada con un material polimérico en particular se determina por la

procesabilidad y el rendimiento de la mezcla prepolimérica y por los requerimientos de viscosidad y las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, y otros aspectos relacionados con el polímero resultante preparado con el sol de óxido metálico. Sin embargo, la cantidad máxima usada puede determinarse, en un sentido práctico, mediante los parámetros mecánicos y químicos deseados, tales como el retardo de llama deseado del polímero resultante. En una realización, la cantidad de material polimérico que puede combinarse con un sol de óxido metálico que contiene fósforo para preparar una mezcla prepolimérica es del 30% al 99,9% en peso. En otra realización, la cantidad de material polimerizable que puede combinarse con un sol de óxido metálico que contiene fósforo para preparar una mezcla prepolimérica es del 60% al 99,5% en peso. El sol de óxido metálico puede formarse después de que un precursor de sol de óxido metálico, tal como el precursor de óxido metálico, se haya puesto en contacto con un material polimérico adecuado.

En otra realización ejemplar de la presente invención, pueden añadirse ingredientes adicionales a la composición polimérica antes de o después de la polimerización y/o solidificación para mejorar o modificar sus propiedades físicas o químicas. Por ejemplo, aunque la composición polimérica descrita anteriormente se ha formulado para que presente propiedades retardantes de llama adecuadas, también puede añadirse al menos un aditivo retardante de llama a la composición polimérica. Pueden usarse aditivos retardantes de llama adecuados que están disponibles en el mercado. Preferiblemente, el aditivo retardante de llama es uno adecuado para una aplicación en particular y compatible con los otros componentes de una realización de la composición polimérica retardante de llama de la presente invención. La selección del aditivo retardante de llama para cualquier aplicación particular varía en equilibrio con las propiedades físicas, aspecto y coste del producto final formado. Los aditivos retardantes de llama adecuados para usar en las diversas realizaciones de la composición polimérica retardante de llama incluyen, pero sin limitación, composiciones retardantes de llama basadas en halógeno, basadas en fósforo, basadas en nitrógeno y basadas en azufre. Estas composiciones incluyen óxidos difenólicos bromados, éster de fosfato clorado, ésteres de triaril fosfato, antimoniatos de sodio y otras composiciones retardantes de llama adecuadas. Otros ingredientes que pueden añadirse para formular la composición polimérica incluyen agentes de soplado, materiales de refuerzo fibroso, pigmentos, agentes de liberación de molde, materiales poliméricos termoplásticos y elastoméricos, agentes de control de la contracción, agentes humectantes, agentes antiespumantes, agentes de tratamiento de superficies y espesantes.

Como se ha descrito anteriormente, el material polimérico puede ponerse en contacto con un precursor del sol de óxido metálico, tal como el precursor de óxido metálico, que después se procesa para formar las nanoagrupaciones de sol de óxido metálico *in situ* en el material polimérico, dando como resultado una mezcla prepolimérica. Después, la mezcla prepolimérica puede polimerizarse, curarse por calentamiento o enfriamiento para formar las composiciones poliméricas de la presente invención. En realizaciones que implican una resina termoestable, el sol de óxido metálico, o precursores del mismo y, opcionalmente, diversos otros ingredientes, se combinan con la resina termoestable antes del curado. La mezcla prepolimérica de la resina termoestable y el sol de óxido metálico formado se mezclan preferiblemente, seguido de curado (polimerización y/o reticulación). En algunas realizaciones, la resina termoestable puede estar en fase B (parcialmente curada) antes de combinarla con el sol de óxido metálico, o precursores del mismo, para formar una mezcla prepolimérica. El curado se efectúa de cualquier forma de acuerdo con las características particulares de la resina termoestable. Por ejemplo, el curado puede iniciarse por luz, tal como luz UV o luz visible, un cambio de temperatura, tal como calentamiento o enfriamiento, exposición a un iniciador de curado tal como oxígeno, o cualquier otro medio conocido por los especialistas en la técnica.

En cualquiera de estas realizaciones, la fase líquida del sol de óxido metálico que contiene fósforo puede eliminarse de una mezcla prepolimérica antes del curado. En otra realización más, la fase líquida del sol de óxido metálico puede eliminarse después del curado, polimerización o calentamiento de la mezcla prepolimérica.

En realizaciones en las que el material polimérico es una resina termoplástica, el sol de óxido metálico, o precursores del mismo, y opcionalmente otros ingredientes se combinan con la resina termoplástica antes de la polimerización o después de la polimerización de la resina, pero cuando la resina termoplástica está en condición de combinarse con el sol de óxido metálico, o precursores del mismo, para formar la mezcla prepolimérica. Por ejemplo, en realizaciones en las que se polimeriza una resina termoplástica, el sol de óxido metálico, o un precursor del mismo, puede combinarse con la resina después de que se caliente la resina termoplástica, de manera que esté en el estado fundido o en el estado líquido. En esta realización, una vez que se forma el sol de óxido metálico, *in situ* en el material polimérico, la composición polimérica de acuerdo con la presente invención se prepara simplemente enfriando o solidificando la mezcla prepolimérica de la resina termoplástica fundida o líquida y el sol de óxido metálico. En otra realización, el sol de óxido metálico, o un precursor del mismo, se combina con la resina termoplástica (antes de la polimerización) para formar una mezcla prepolimérica. Una vez que se forma el sol de óxido metálico *in situ* en el material polimérico, la mezcla prepolimérica se polimeriza para formar la composición polimérica de la presente invención. En cualquiera de estas realizaciones, la fase líquida del sol de óxido metálico puede eliminarse antes de la polimerización, calentamiento y/o enfriamiento (tal como mediante evaporación), antes de combinar el sol de óxido metálico y la resina termoplástica o después de la polimerización, calentamiento y/o enfriamiento.

Las mezclas prepoliméricas que contienen los materiales poliméricos y las nanoagrupaciones que contienen fósforo (preparadas con soles de óxidos metálicos que contienen fósforo) pueden procesarse usando técnicas convencionales asociadas con el procesamiento del material polimérico. Por ejemplo, cuando la mezcla prepolimérica es un sistema de resina curable particular, la mezcla prepolimérica se cura y se procesa de una forma convencional asociada con el sistema de resina curable particular.

El siguiente ejemplo ilustra un método, de acuerdo con una realización ejemplar de la invención, para preparar una composición polimérica retardante de llama de la presente invención, en particular, una composición epoxi retardante de llama. Se añade isopropóxido de titanio, un precursor de óxido metálico, a metoxietanol, un disolvente, y se mezcla durante un periodo adecuado, preferiblemente de aproximadamente diez minutos. Puede usarse cualquier método conveniente de mezcla para formular la composición polimérica retardante de llama de la presente invención, tal como, por ejemplo, batido rápido con una batidora mecánica o agitación con un agitador mecánico. Se añade ácido difenilfosfínico a la mezcla de metoxietanol y se mezcla durante un periodo adecuado, preferiblemente de aproximadamente treinta minutos, a una temperatura de aproximadamente 50°C para formar un precursor de óxido metálico quelado con fosfinato. Después, la mezcla se enfría a aproximadamente la temperatura ambiente. Después, se añade un precursor polimérico epoxi, Araldite MY720 producido por Vantico, Inc. de los Ángeles, California, junto con metoxietanol adicional, y la combinación se mezcla convenientemente para formar una solución homogénea. Se añade agua desionizada a la combinación, que se mezcla durante un periodo adecuado, preferiblemente de aproximadamente treinta minutos, a aproximadamente la temperatura ambiente para hidrolizar al menos parcialmente el precursor de óxido metálico quelado con fosfinato y completar la producción del sol de óxido metálico. Después, la mezcla prepolimérica de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado se combina con 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS), un agente de curado, y se mezcla hasta que el DDS se disuelve en la solución.

Después pueden eliminarse los materiales volátiles de la composición polimérica a una temperatura adecuada, preferiblemente de aproximadamente 60°C, usando una bomba de vacío hasta que dejan sustancialmente de liberarse burbujas de la mezcla. Además, la mezcla puede calentarse, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 90°C, para asegurar una adecuada eliminación de los materiales volátiles. Se entenderá que, en otra realización de la invención, los materiales volátiles pueden eliminarse de la mezcla antes de que se añada el DDS.

En una realización ejemplar de la composición polimérica retardante de llama de la presente invención, antes de la eliminación de los materiales volátiles, la mezcla de polímero/sol de óxido metálico, cuya formación se ha descrito anteriormente, puede tener la siguiente composición que se expone en la tabla 1, exponiéndose cada uno de los componentes en porcentaje en peso de la mezcla total de polímero/sol de óxido metálico.

TABLA 1

Componente	% en peso
Isopropóxido de titanio	3,0
Ácido difenilfosfínico	2,3
Metoxietanol	41,4
Agua DI	0,7
Araldite MY720	36,5
4,4'-diaminodifenil sulfona	16,1
Total	100%

Después de la eliminación de los materiales volátiles, la mezcla de polímero/sol de óxido metálico descrita anteriormente puede tener la siguiente composición que se expone en la Tabla 2, exponiéndose cada uno de los componentes en porcentaje en peso de la mezcla total de polímero/sol de óxido metálico.

TABLA 2

Componente	% en peso
Sol de óxido metálico	5,0%
Araldite MY720 y DDS	95,0%
Total	100%

Los ejemplos anteriores ilustran una composición polimérica retardante de llama que tiene una concentración de sol

de óxido metálico, después de que se hayan eliminado los materiales volátiles, de aproximadamente el 5,0% en peso. Sin embargo, se entenderá que la invención no se limita a esta concentración de sol de óxido metálico sino que puede comprender cualquier concentración adecuada de sol de óxido metálico. Por ejemplo, en una realización de la invención, la concentración de sol de óxido metálico, después de que se hayan eliminado los materiales volátiles, puede estar en el intervalo del 0,1% al 50,0% en peso. En una realización preferida de la invención, la concentración de sol de óxido metálico, después de que se hayan eliminado los materiales volátiles, puede estar en el intervalo del 0,5% al 30,0% en peso. En una realización más preferida de la invención, la concentración de sol de óxido metálico, después de que se hayan eliminado los materiales volátiles, puede estar en el intervalo del 1,0% al 10,0% en peso.

Aunque el ejemplo anterior ilustra la formulación de una composición polimérica epoxi retardante de llama de acuerdo con una realización de la presente invención, se entenderá que la presente invención no se limita a los componentes o a los porcentajes en peso de los componentes del ejemplo. En su lugar, puede formularse cualquier otra composición polimérica retardante de llama adecuada de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, aunque esta realización utilizaba un precursor de óxido metálico basado en titanio, pueden usarse precursores de óxidos metálicos diferentes para fabricar la composición polimérica. Esta realización también utiliza una mezcla de polímero/sol de óxido metálico que tiene el 3,0% en peso de precursor de óxido metálico. Sin embargo, se entenderá que puede usarse cualquier cantidad adecuada de precursor de óxido metálico. Además, puede usarse cualquier otro material polimerizable adecuado en cualquier cantidad adecuada. Además, aunque la composición polimérica epoxi comprendía aproximadamente el 5,0% de sol de óxido metálico (después de la eliminación de los materiales volátiles), las composiciones poliméricas de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención pueden formularse para que tengan más o menos sol de óxido metálico.

La tabla 3 ilustra los resultados de un ensayo de las propiedades retardantes de llama de la composición polimérica epoxi descrita anteriormente, formulada de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención. Se ensayaron tres muestras usando un ensayo de inflamabilidad vertical de sesenta segundos. De acuerdo con este ensayo, se utilizaron tres muestras de aproximadamente 2,54 cm (una pulgada) de ancho y 15,2 cm (seis pulgadas) de longitud. La primera muestra, la Muestra 1, era una muestra comparativa de polímero epoxi convencional formulada a partir de una resina epoxi y DDS. La segunda y tercera muestras, la Muestra 2 y la Muestra 3, se fabricaron usando la composición de sol de óxido de titanio/polímero epoxi descrita anteriormente y a la que se hace referencia en las Tablas 1 y 2. Cada muestra se colgó verticalmente sobre un quemador Bunsen, que se encendió y se ajustó para que tuviera una llama de 2,54 cm (una pulgada). Los bordes inferiores de las muestras se expusieron a la llama durante aproximadamente sesenta segundos, después de los cuales se apagó el quemador. Después, se analizaron las muestras para determinar durante cuánto tiempo ardían las muestras antes de autoapagarse, para determinar la longitud de la quemadura a lo largo de la muestra y para determinar durante cuánto tiempo ardían goterones de la muestra antes de apagarse. Para superar el ensayo, las muestras tenían que autoapagarse en no más de quince segundos, y los goterones de las muestras, si los había, tenían que apagarse en no más de tres segundos. Los resultados del ensayo de inflamabilidad se exponen en la Tabla 3:

TABLA 3

Muestra	Tiempo de apagado (s)	Longitud de quemadura (pulgadas)	Tiempo de apagado del goterón (s)	Resultado
Para superarlo	15	15,2 (6)	3	
Nº 1	167,8	15,2 (6)	6	No superado
Nº 2	0	3,0 (1,2)	Sin goterón	Superado
Nº 3	1,4	2,3 (0,9)	Sin goterón	Superado

Como se ha ilustrado anteriormente, las muestras preparadas usando una realización de la composición de sol de óxido metálico que contiene fósforo/polímero de la presente invención presentaban propiedades de resistencia a la llama superiores a las de la composición epoxi formulada sin el sol de óxido metálico que contiene fósforo. La composición de sol de óxido metálico/polímero presentaba las propiedades de resistencia a la llama superiores sin el uso de aditivos retardantes de llama convencionales, que, como se ha descrito anteriormente, pueden afectar desfavorablemente a las propiedades mecánicas de la composición polimérica resultante.

Aunque se ha presentado al menos una realización ejemplar en la descripción detalla anterior, se encenderá que existen un amplio número de variaciones. También se entenderá que la realización ejemplar o las realizaciones ejemplares son sólo ejemplos, y que no se pretende que limiten el alcance, la aplicabilidad o la configuración de la invención de ningún modo. En su lugar, la descripción detallada anterior proporcionará a los especialistas en la técnica una hoja de ruta conveniente para poner en práctica la realización ejemplar o las realizaciones ejemplares. Por ejemplo, aunque el método descrito anteriormente se usó para preparar un sol de óxido metálico en resina epoxi, puede usarse cualquier material polimérico adecuado. Además, aunque el sol de óxido metálico se preparó

con un precursor de óxido metálico basado en titanio, puede usarse cualquier precursor de óxido metálico adecuado. Además, aunque el sol de óxido metálico del método ejemplar se preparó *in situ* en el material polimérico, el sol de óxido metálico podría haberse preparado primero y después haberse combinado con el material polimérico, formando una mezcla prepolimérica que después podría polimerizarse o solidificarse de otra forma.

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama, comprendiendo el proceso:
 5 poner en contacto a un precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfinato para formar un precursor de óxido metálico quelado con fosfinato;
 poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato con un material polimérico;
 hidrolizar al menos parcialmente a dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato para formar monómeros
 de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado;
 10 permitir que dichos monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado se policondensen para formar un sol de óxido metálico que contiene fósforo; y
 al menos uno de polimerizar y solidificar dicho material polimérico.

2. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, en el que dicho sol
 de óxido metálico que contiene fósforo comprende un líquido y un producto de policondensación de dichos
 15 monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado, y el proceso comprende además la etapa de eliminar dicho líquido antes de la etapa de al menos uno de polimerizar y solidificar dicho material polimérico.

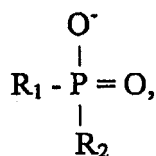
3. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, en el que dicho sol
 de óxido metálico que contiene fósforo comprende un líquido y un producto de policondensación de dichos
 20 monómeros de precursor de óxido metálico quelado con fosfinato al menos parcialmente hidrolizado, y el proceso comprende además la etapa de eliminar dicho líquido después de la etapa de al menos uno de polimerizar y solidificar dicho material polimérico.

4. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, en el que la etapa
 de poner en contacto a un precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfinato comprende la
 etapa de seleccionar dicho precursor de óxido metálico del grupo de precursores de óxidos metálicos compuesto por
 al menos uno de un metal de transición, un metal alcalinotérreo y un elemento metálico seleccionado del los Grupos
 3A, 4A y 5A de la tabla periódica de los elementos.

5. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 4, en el que la etapa
 de seleccionar dicho precursor de óxido metálico comprende seleccionar dicho precursor de óxido metálico del
 grupo de precursores de óxidos metálicos compuesto por al menos uno de aluminio, antimonio, bismuto, calcio,
 30 cromo, magnesio, estaño, titanio, cinc y circonio.

6. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, comprendiendo
 además el proceso la etapa de poner en contacto a dicho sol de óxido metálico que contiene fósforo con al menos
 un ingrediente seleccionado del grupo compuesto por un aditivo retardante de llama, un agente de soplado, un
 material de refuerzo fibroso, un pigmento, un agente de liberación de molde, un material polimérico termoplástico, un
 40 material polimérico elastomérico, un agente de control de la contracción, un agente humectante, un agente
 antiespumante, un agente de tratamiento de superficie y un espesante.

7. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, en el que la etapa
 de poner en contacto a un precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfínicos comprende la
 etapa de seleccionar dicha fuente de aniones organofosfínicos del grupo de materiales del que derivan aniones que
 45 tienen la fórmula:



en la que R₁ y R₂ se seleccionan del grupo de restos compuesto por un resto alquilo, un arilo, un alcoxi y un ariloxi.

8. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, en el que la etapa
 de poner en contacto a un precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfinato comprende la
 etapa de seleccionar dicha fuente de aniones organofosfinato del grupo compuesto por ácidos fosfínicos.

9. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 8, en el que la etapa
 de poner en contacto a un precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfinato comprende poner
 55 en contacto a dicho precursor de óxido metálico con ácido difenilfosfínico.

10. El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, en el que la

etapa de hidrolizar al menos parcialmente dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato comprende la etapa de poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato con un agente hidrolizante.

5 11.El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 10, en el que la etapa de poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato con un agente hidrolizante comprende poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato con agua desionizada.

10 12.El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, en el que la etapa de poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato con un material polimérico comprende poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico quelado con fosfinato con un material polimérico seleccionado del grupo compuesto por al menos uno de una resina alquídica, una resina de éster vinílico, una resina de poliuretano, una resina epoxi, una resina de fenol, una resina de urea-aldehído, una resina polivinil aromática, una resina de maleimida, una resina de haluro polivinílico, una poliolefina, un poliorganosiloxano, una resina de amino, una poliamida, una poliimida, una polieterimida, una resina de sulfuro de polifenileno, una polisulfona aromática, una poliamidoimida, una poliesterimida, una poliesteramidoimida, un polivinil acetal, un polímero fluorado y un policarbonato.

15 13.El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico con un disolvente antes de la etapa de poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico con una fuente de aniones organofosfinato.

20 14.El proceso para preparar una composición polimérica retardante de llama de la reivindicación 13, en el que la etapa de poner en contacto a dicho precursor de óxido metálico con un disolvente comprende la etapa de seleccionar dicho disolvente del grupo compuesto por agua, alcoholes y glicoles.

25