



11 Número de publicación: 2 369 748

(51) Int. Cl.: C08L 61/00 (2006.01) C08K 5/353 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)

$\frown$	,
12	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
	INADUCCION DE PATEINTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 09737968 .9
- 96 Fecha de presentación: 02.04.2009
- Número de publicación de la solicitud: 2271709

  Fecha de publicación de la solicitud: 12.01.2011
- (54) Título: COMPOSICIÓN POLÍMERA QUE PRESENTA UNA RESINA FENÓLICA.
- ③ Prioridad: 30.04.2008 DE 102008001475

73 Titular/es:

Evonik Degussa GmbH Rellinghauser Straße 1- 11 45128 Essen, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 05.12.2011

72 Inventor/es:

OMEIS, Marianne; SALWICZEK, Kathrin y BAUER, Frank

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente: 05.12.2011

(74) Agente: Lehmann Novo, Isabel

ES 2 369 748 T3

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

#### **DESCRIPCIÓN**

Composición polímera que presenta una resina fenólica

10

15

20

25

30

35

50

55

60

5 La presente invención describe una composición polímera que presenta una resina fenólica.

E. A. Boulter et al. describen en Electrical Insulation Conference, 1997, y Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference Proceedings, tomo 22-25 (septiembre de 1997), páginas 249-253 las propiedades de resinas fenólicas modificadas con oxazolina tales como, por ejemplo, la adherencia a fibras de carbono, fibras de vidrio y metales, la estabilidad frente a la degradación termo-oxidativa, el escaso desprendimiento de humo en el caso de incendio, la escasa capacidad de inflamación y la elevada tenacidad al impacto. Particularmente debido a la escasa capacidad de inflamación, estos polímeros se adecuan para la fabricación de piezas componentes para la industria aeronáutica. Otras aplicaciones se han de encontrar en el sector del aislamiento eléctrico en el sector electrónico. Conforme a E. A. Boulter, estos precursores o prepolímeros se adecuan, entre otros, también para la colada por inyección, el moldeo por transferencia de resina (RTM – siglas en inglés) y de materiales en láminas pre-impregnadas (Prepregs).

Tiba et al. en el documento US. 4.699.970 describen un procedimiento discontinuo para la producción de resinas fenólicas modificadas con oxazolina. En este caso, oxazolinas y resinas fenólicas se hacen reaccionar en presencia de fosfitos en calidad de catalizadores y, a continuación, se endurecen. Goel et al. en el documento EP 0 284 880 A2 describen el empleo de fosfinas en calidad de catalizadores.

Otro procedimiento discontinuo para la producción de resinas fenólicas modificadas con oxazolina lo describen Culbertson et al. en el documento US 5.302.687. En calidad de catalizadores se describen en este caso sales de tetraalquil- o tetraaril- amonio y -fosfonio, empleándose en calidad de co-catalizadores haluros de alquilo.

Asimismo, Culbertson et al. describen en el documento US 4.806.267 un procedimiento para la preparación de una mezcla de bajo punto de fusión (un punto de fusión de menos de 100°C) consistente en bisoxazolinas y bisoxazinas aromáticas, estando contenida la unidad estructural de las oxazolinas u oxazinas en una molécula. En el documento US. 5.644.006 Deviney et al. describen la reacción de una resina fenólica con bisoxazolinas modificadas.

En Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 579-626, Culbertson describe la polimerización escalonada de iminoéteres cíclicos, entre otros también la reacción de oxazolinas con compuestos con contenido en fenol. También aquí se describe un procedimiento discontinuo.

Las propiedades de polímeros preparados a partir de bisoxazolinas y resinas fenólicas las describe la publicación Mat. Tech. 11.6:215-229.

40 El documento EP 0 758 351 B1 describe una composición polimerizable mediante energía, homopolímeros y copolímeros a base de oxazolinas, que presentan como iniciador un compuesto organometálico. Estas composiciones pueden presentar preferiblemente compuestos fenólicos con dos o más grupos hidroxi fenólicos.

Deviney et al. describen en el documento US 5.616.659 una novolaca reticulada con bisoxazolinas, estando unidos grupos ésteres del ácido fosfórico a la cadena polímera con el fin de mejorar la protección frente a la llama del polímero.

Con el fin de aumentar la estabilidad termo-oxidativa, Deviney et al. describen en el documento WO 98/05699 la preparación de un polímero a base de una resina fenólica y bisoxazolinas en ausencia de un catalizador. Con el fin de conseguir una aportación uniforme de energía en la composición a base de resina fenólica y bisoxazolina, la composición se expone a un campo electromagnético.

Era misión de la presente invención proporcionar una composición polímera con contenido en resina fenólica que fuese adecuada para fabricar a partir de ella materiales con una estabilidad termo-oxidativa mejorada.

Sorprendentemente, se encontró que es adecuada una composición polímera con contenido en resina fenólica que presenta estabilizadores, en particular en forma de compuestos HALS, para proporcionar polímeros reactivos también como materiales con una estabilidad a largo plazo mejorada. Mediante la adición de compuestos HALS se puede inhibir la fragilidad por la influencia de la luz y del calor de los materiales que se pueden fabricar a partir de la composición polímera de acuerdo con la invención. De esta forma, se puede conseguir un alargamiento a la tracción y un alargamiento al desgarre casi constantes de estos materiales.

La composición polímera de acuerdo con la invención puede servir, por ejemplo, para producir, por medio de una extrusora, un polímero reactivo que, a continuación, puede continuar siendo empleado para la producción de materiales compuestos. Además, esta composición polímera puede también hacerse reaccionar en un procedimiento discontinuo conforme al estado conocido de la técnica para formar un material.

Objeto de la invención es una composición polímera, caracterizada porque esta composición polímera presenta - una mezcla (A), que comprende

uno o varios compuestos conforme a la estructura (A1)

 $R_3$  N  $R_1$ 

5

10

15

20

25

30

con R<sub>1</sub> = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C no sustituido, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>n</sub> = hidrógeno y/o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C no sustituidos, n = 0, 1, 2, 3,

(A1)

uno o varios compuestos conforme a la estructura (A2)

con A = alquileno con 1 a 6 átomos de C no sustituido o fenileno no sustituido, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>m</sub>, R<sub>o</sub> = hidrógeno y/o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C no sustituidos,

m, o, = 0, 1, 2, 3,

o mezclas a base de uno o varios compuestos conforme a las estructuras (A1) y (A2), en donde los sustituyentes del tipo  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_n$ ,  $R_m$  y  $R_0$  pueden ser iguales o diferentes así como estar sustituidos o no sustituidos, y m y o pueden ser iguales o diferentes,

- al menos una resina fenólica (B) y

- al menos un estabilizador (C), seleccionado de compuestos conforme a las siguientes estructuras

con R<sup>VII</sup> = hidrógeno, grupo alquilo o alcoxi,

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & &$$

q = 2 a 10

0

10

con  $R^{VIII}$  = hidrógeno o grupo alquilo,

0

un compuesto HALS unido a polímero conforme a la siguiente estructura

15

$$\begin{array}{c|c}
 & R^{IX} \\
 & S \\
 & O \\
 & O \\
 & H \\
 & (5)
\end{array}$$

con  $R^{IX}$  = hidrógeno o grupo alquilo r, s  $\geq$  10 y antioxidantes conforme a la estructura (7)

20

con p = 1 a 5.

15

30

35

40

Preferiblemente, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta al menos 5% en peso de compuestos conforme a la estructura (A1) y/o (A2) no unidos químicamente, referido a la composición polímera. Compuestos no unidos químicamente significa que los compuestos conformes a la estructura (A1) y/o (A2) no han reaccionado con la resina fenólica y, por consiguiente, se presentan libres en la composición polímera de acuerdo con la invención.

La proporción de compuestos conforme a la estructura (A1) y/o (A2) no unidos químicamente se determina como sigue (por ejemplo, para 1,3-fenilenbisoxazolina):

15 g de la muestra (composición polímera, por ejemplo conforme al Ejemplo 1) se disponen en una cápsula de extracción y se extraen durante 18 h con metanol a reflujo. 1 ml de esta disolución metanólica se mezcla con 10 ml de acetonitrilo y 1 ml de HMDS (hexametildisilazano) para la derivatización y se calienta durante 1 h a 100°C. A continuación, la muestra se examina por cromatografía de gases o bien los porcentajes de superficie para 1,3-fenilenbisoxazolina.

Para la conversión del porcentaje de superficie en porcentaje en peso se emplea 1,3-fenilenbisoxalzolina (pureza 99,8%) de la siguiente manera para la calibración:

168,5 mg de 1,3-fenilenbisoxazolina (pureza 99,8%) se mezcla con 10 ml de acetonitrilo y 1 ml de HMDS, se atemperan durante 1 h a 100°C y, a continuación, se examinan asimismo por cromatografía de gases.

A partir de los valores del porcentaje en superficie de la muestra extraída y de la muestra tratada como patrón puede calcularse, teniendo en cuenta las cantidades pesadas, el contenido en 1,3-fenilenbisoxazolina libre en la composición polímera.

El contenido en compuestos conforme a la estructura (A1) y/o (A2) no unidos químicamente asciende, en la composición polímera de acuerdo con la invención, preferiblemente al menos a 5% en peso, de preferencia de 8 a 40% en peso, de manera particularmente preferida de 10 a 35% en peso referido a la composición polímera. La composición polímera de acuerdo con la invención se puede elaborar fácilmente para formar un granulado técnicamente bien manipulable el cual se distingue, además, por su homogeneidad. Además, es ventajoso el rápido endurecimiento de composición polímera de acuerdo con la invención. Esta composición polímera es particularmente adecuada para la producción de materiales que se distinguen por una elevada estabilidad de forma al calor, una temperatura de transición vítrea superior a 190°C y extraordinarias propiedades de impacto. La composición polímera de acuerdo con la invención puede emplearse tanto para la fabricación de piezas componentes de materias primas como también para la producción de materiales compuestos de fibras de alto rendimiento. Así, los materiales producidos a partir de la composición polímera de acuerdo con la invención se distinguen por su elevada viscoelasticidad, sus propiedades eléctricas mejoradas y su liberación de escasa a nula de productos de reacción, ante todo frente a los materiales a base de resinas fenólicas conforme al estado conocido de la técnica. Además, este material se distingue por sus buenas propiedades en relación con las prescripciones internacionales de "Fuego, Humo y Toxicidad" (FST – siglas en inglés).

Componente esencial de la composición polímera de acuerdo con la invención son los compuestos de la estructura (A1) y (A2) que pueden emplearse en cada caso solos o en forma de una mezcla. Naturalmente, también pueden emplearse mezclas de diferentes compuestos de la estructura (A1) o (A2). Los sustituyentes R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> y R<sub>n</sub> a R<sub>0</sub> comprenden hidrógeno y/o grupos alquilo, en donde los grupos alquilo en el sentido de la presente invención son grupos alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados, con 1 a 6 átomos de C. Preferiblemente, en el caso de los grupos alquilo se trata de grupos alifáticos lineales con 1 a 6 átomos de C, en particular de grupos metilo, etilo, propilo, butilo.

# ES 2 369 748 T3

La composición polímera de acuerdo con la invención presenta compuestos conformes a las estructuras (A1) y/o (A2) en la mezcla (A), en los que los sustituyentes de tipo  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_n$ ,  $R_m$  y  $R_0$  significan hidrógeno y/o grupos alquilo no sustituidos con 1 a 6 átomos de C y el fragmento estructural A significa alquileno no sustituido con 1 a 6 átomos de C o fenileno no sustituido. Preferiblemente, esta mezcla presenta compuestos conformes a las estructuras (A1) y/o (A2) con n, m, o = 0 ó 1. Un ejemplo de los compuestos (A1) antes mencionados es 2-etil-2-oxazolina.

En una forma de realización preferida de la composición polímera de acuerdo con la invención, ésta presenta una mezcla (A) consistente en 100% en peso de uno o varios compuestos conformes a la estructura (A2), en donde m y o son preferiblemente 0 ó 1. En particular, presentan compuestos conformes a la estructura (A2) que, en calidad de fragmento estructural A, presentan un grupo fenileno tal como, por ejemplo, 1,3-fenilenbisoxazolina o 1,4-fenilenbisoxazolina. La composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar una mezcla (A) que presenta compuestos conformes a la estructura (A2) con m m ≠ o dentro del mismo compuesto (A2u) y/o compuestos conformes a la estructura (A2) con m = o dentro del mismo compuesto (A2g). Así, la composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar, por ejemplo, una mezcla (A) que sólo presenta compuestos con m = 1 y o = 0 dentro del mismo compuesto (A2g). Ejemplos de los compuestos de la estructura (A2) antes mencionados son 1,3-fenilenbisoxazolina y 1,4-fenilenbisoxazolina.

Sin embargo, es ventajoso que la composición polímera de acuerdo con la invención presente una mezcla (A) que presente tanto compuestos conformes a la estructura (A2) con m y o = 1 dentro del mismo compuesto (A2g6) como compuestos conformes a la estructura (A2) con m y o = 0 dentro del mismo compuesto (A2g5). Como compuestos conformes a la estructura (A2g5), la composición polímera de acuerdo con la invención presenta preferiblemente 1,3-fenilenbisoxazolina o 1,4-fenilenbisoxazolina.

Preferiblemente, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta una mezcla (A) que presenta

10 a 90% en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y

90 a 10% en peso de compuestos de la estructura (A2g5),

de manera particularmente preferida

30 a 70% en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y

70 a 30% en peso de compuestos de la estructura (A2q5).

y de manera muy particularmente preferida

45 a 55% en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y

55 a 45% en peso de compuestos de la estructura (A2g5).

35

40

50

25

30

5

La composición polímera de acuerdo con la invención presenta preferiblemente resinas fenólicas (B) que pueden obtenerse mediante condensación de fenoles con aldehídos, en particular formaldehído. Así, la composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar resinas fenólicas seleccionadas del tipo de novolaca y/o resol. De manera particularmente preferida, presenta novolacas como resina fenólica (B). Preferiblemente, las resinas fenólicas (B) empleadas presentan un contenido en formaldehído libre menor que 0,1% en peso (determinación conforme a la norma DIN EN 120). Esto tiene la ventaja de que no se manifiestan emisiones de formaldehído.

Preferiblemente, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta la mezcla (A) y la resina fenólica (B) en una relación ponderal de mezcla (A) a resina fenólica (B) preferiblemente de 90:10 a 10:90, de manera particularmente preferida de 75:25 a 25:75 y, de manera muy particularmente preferida, de 45:55 a 55:45.

Además, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta, en calidad de estabilizadores (C), en particular los denominados compuestos HALS (siglas inglesas de "estabilizadores a la luz de aminas estéricamente impedidas"), derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona. Esto tiene la ventaja de que con ello se puede mejorar la estabilidad a largo plazo del polímero reactivo. La composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar también una mezcla de diferentes compuestos HALS.

Así, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta estabilizadores (C) conformes a las siguientes estructuras (2) a (4):

con R<sup>VII</sup> = hidrógeno, grupo alquilo o alcoxi,

5

$$con R^{VI} = \begin{pmatrix} H & & \\$$

q = 2 a 10

10 0

con  $R^{VIII}$  = hidrógeno o grupo alquilo,

15 un compuesto HALS unido a polímero conforme a la estructura (5)

$$\begin{array}{c|c}
R^{IX} \\
S \\
O \\
O \\
H \\
7
\end{array}$$
(5)

En el caso de estos compuestos HALS unidos a polímero se trata de derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona que están unidos a o incorporados en una cadena polímera. En calidad de cadena polímera se adecuan poliolefinas funcionalizadas, en particular copolímeros basados en etileno y ésteres del ácido (met)acrílico y, de manera muy particularmente preferida, copolímeros basados en etileno y metacrilato. Ejemplos de compuestos HALS unidos a polímero particularmente adecuados se dan a conocer en el documento EP 0 063 544 A1, cuyo contenido se incluye en la presente invención.

En particular, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta los estabilizadores (C) en una cantidad de 0,1 a 2% en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso y, de manera particularmente preferida de 0,3 a 1,2% en peso, referido a la composición polímera.

La composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar, junto a los componentes (A), (B) y (C), también tanto ácidos de Lewis como bases de Lewis. Estos compuestos sirven, en el caso de una reacción posterior, como catalizador. Preferiblemente, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta trialquil- o triaril-fosfitos, preferiblemente trifenilfosfito.

En una forma de realización particular de la composición polímera de acuerdo con la invención, ésta puede presentar también sales de tetra-alquil- o tetra-aril-fosfonio, sales de tetra-alquil- o tetra-aril-amonio de haluros, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato o ácido para-toluenosulfónico en calidad de catalizadores.

Estos compuestos, que pueden servir como catalizador en una reacción ulterior, los presenta la composición polímera de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0 a 2% en peso, referida a la composición polímera, preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1% en peso y, de manera particularmente preferida, en una cantidad de 0,01 a 0,4% en peso.

30 En función del uso de la composición polímera de acuerdo con la invención, puede ser ventajoso que la composición polímera de acuerdo con la invención no presente catalizador alguno. Esto es, en particular, en el caso de usos de la composición polímera de acuerdo con la invención para la producción de materiales en los que, en el caso de un tratamiento térmico, la pérdida de masa debería mantenerse lo más pequeña posible.

La composición polímera de acuerdo con la invención presenta, además, el producto de reacción de 4-metilfenol con diciclopentadieno e isobuteno conforme a la estructura (7),

40 con p = 1 a 5, en calidad de antioxidante.

45

50

15

20

Estos antioxidantes los presenta la composición polímera de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 2% en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso y, de manera particularmente preferida, de 0,3 a 1,2% en peso referido a la composición polímera.

Es ventajoso que la composición polímera de acuerdo con la invención presente al menos una purga. En calidad de purga, dicha composición puede presentar, por ejemplo, aceites de silicona o poliglicoles y poliéteres modificados con silicona, polisiloxanos o polímeros destructores de la espuma, polimetilalquilsiloxanos modificados con poliéter tal como se comercializan, por ejemplo, por la razón social Byk bajo los nombres comerciales Byk®-A 506, Byk®-A-525, Byk®-A 530 o Byk®-A 535. La adición de una purga tiene la ventaja de que

se puede reducir claramente la formación de burbujas en el material fabricado posteriormente a partir del mismo. La composición polímera de acuerdo con la invención presenta a la purga preferiblemente en 0,1 a 1% en peso referido a la composición polímera, preferiblemente al 0,2 a 0,8% en peso y, de manera particularmente preferida, al 0,3 a 0,7% en peso.

5

10

15

30

35

40

45

Una posible aplicación de la composición polímera de acuerdo con la invención es, por ejemplo, también la producción de espumas, siendo para ello ventajoso que la composición polímera de acuerdo con la invención presente agentes propulsores en lugar de la purga. En calidad de agentes propulsores, la composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar preferiblemente disolventes orgánicos, de preferencia metanol. El agente propulsor presenta la composición polímera de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 5% en peso referida a la composición polímera.

Además, es ventajoso que la composición polímera de acuerdo con la invención presente al menos un agente separador, con lo cual se puede mejorar la manipulación de la composición polímera en procesos de conformación. Preferiblemente, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta agentes separadores, elegidos de

- siliconas, por ejemplo en forma de aceites, emulsiones de aceite en agua, grasas y resinas,
- ceras, por ejemplo parafinas naturales y sintéticas con y sin grupos funcionales,
- jabones metálicos o sales metálicas de ácidos grasos tales como, por ejemplo, estearato de calcio, plomo, magnesio, aluminio y/o zinc,
  - grasas,
  - polímeros, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poliésteres y poliolefinas,
  - monoésteres del ácido fosfórico,
  - hidrocarburos fluorados y/o
- 25 agentes separadores inorgánicos tales como, por ejemplo, polvos de grafito, talco y mica.

Como agentes separadores, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta preferiblemente sistemas de agentes separadores internos que se añaden a las sustancias de partida y que se acumulan - ante todo, en el proceso de conformación, en la superficie de la pieza moldeada o pueden determinar un endurecimiento más rápido de la superficie, de modo que no se pueda producir unión alguna entre la pared del molde y la pieza moldeada. En particular, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta agentes separadores de la razón social Acmos Chemie KG, los cuales son comercializados bajo los nombres comerciales ACMOSAL® 82-837, ACMOSAL® 82-847, ACMOSAL® 82-860, ACMOSAL® 82-866, ACMOSAL® 82-9018, ACMOSAL® 82-853. El agente separador está contenido en la composición polímera de acuerdo con la invención de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,1 a 2% en peso, de manera muy particularmente preferida de 0,2 a 1,5% en peso referido a la composición polímera.

Además, la composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar también agentes humectantes, preferiblemente tensioactivos, de preferencia alcoholes grasos etoxilados o laurilsulfato de sodio, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 2% en peso referida a la composición polímera.

Además de ello, la composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar también agentes ignífugos tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos halogenados o compuestos de fósforo orgánicos. Preferiblemente presenta compuestos orgánicos de fósforo, en particular fosfato de difenilcresilo o polifosfatos de amonio. El agente ignífugo está contenido preferiblemente en una cantidad de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 2 a 15% en peso y, de manera particularmente preferida, de 5 a 10% en peso, referido a la composición polímera. Preferiblemente, presenta agentes ignífugos de la razón social Clariant que son comercializados bajo los nombres comerciales Exolit® AP, en particular Exolit® 263, Exolit® 442, Exolit® 454, Exolit® 455, Exolit® 470, Exolit® AP 420, Exolit® AP 422, Exolit® AP 423, Exolit® AP 462, Exolit® AP 740, Exolit® AP 751, Exolit® AP 760.

50

55

La composición polímera de acuerdo con la invención puede presentar, junto a los aditivos ya mencionados, además otros aditivos o sustancias aditivas tales como, por ejemplo:

- agentes tioxotrópicos, por ejemplo ácidos silícicos pirógenos, preferiblemente Aerosiles,
- materiales de relleno y pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio,
- nanopartículas, por ejemplo silicatos estratificados, en particular silicatos de sodio-litio-magnesio tal como se comercializan, por ejemplo, por la razón social Rockwood bajo el nombre comercial Laponite<sup>®</sup> S482,
  - reactivos de acoplamiento, por ejemplo silanos, preferiblemente N cicloalquilaminoalquilalquildialcoxisilanos preferiblemente N- ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, comercializado bajo el nombre comercial Geniosil<sup>®</sup> XL 924 por la razón social Wacker Chemie AG,
- 60 agentes flexibilizantes tales como, por ejemplo, glicoles,
  - aditivos de bajo perfil, por ejemplo termoplastos, preferiblemente poli(acetatos de vinilo) tal como se

- comercializan por la razón social Wacker Chemie AG bajo el nombre comercial Vinnapas® B 60 sp,
- aditivos para el incremento de la conductividad eléctrica, por ejemplo silicato de calcio,
- fotoiniciadores, preferiblemente α-hidroxicetonas, preferiblemente 2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, de manera particularmente preferida Darocure<sup>®</sup> 1173 de la razón social Ciba,
- Aditivos absorbentes de la luz, preferiblemente 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-iso-octiloxifenil)-1,3,5-triazinas tal como, por ejemplo, CYASORB<sup>®</sup> UV-1164L de la razón social Cytec Industries Inc. y/o
  - antiestáticos.

10

15

20

25

35

55

60

En otra forma de realización preferida, la composición polímera de acuerdo con la invención presenta adicionalmente un diluyente reactivo. En este caso, se trata habitualmente de compuestos de bajo peso molecular, etilénicamente insaturados, para la reducción de la viscosidad. Por norma general, se trata en este caso de sustancias con contenido en acrilato o metacrilato que son líquidos a la temperatura ambiente y, con ello, están en condiciones de reducir la viscosidad total de la formulación. Ejemplos de productos de este tipo son, en particular, acrilato de isobornilo, metacrilato de hidroxipropilo, monoacrilato de trimetilolpropanformal, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de fenoxietilo, triacrilato de trimetilenpropano, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol y acrilato de hexanodiol, tetraacrilato de pentaeritrita, acrilato de laurilo, así como variantes propoxiladas o etoxiladas de estos diluyentes reactivos y/o diluyentes reactivos uretanizados tales como EBECRYL® 1039 (Cytec) y otros. Además, entran en consideración también otros componentes líquidos que están en condiciones de reaccionar conjuntamente bajo condiciones de polimerización en los radicales, p. ej. vinil-éteres o alil-éteres. Alternativamente, pueden emplearse resinas epoxídicas en calidad de diluyentes reactivos. Preferiblemente, en el caso de los diluyentes reactivos empleados en la presente invención se trata de la resina Araldit® LY 1135-1A (resina epoxídica de la razón social Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA). La proporción de los diluyentes reactivos asciende a 0,1 a 20% en peso, preferiblemente a 1 hasta 5% en peso, referido a la composición polímera de acuerdo con la invención. Mediante la adición de los diluyentes reactivos se puede ajustar, preferiblemente reducir la viscosidad de la composición polímera.

En una forma de realización particularmente preferida de la composición polímera de acuerdo con la invención, ésta presenta al menos una purga y al menos un agente separador.

Las composiciones polímeras de acuerdo con la invención pueden prepararse según todos los tipos conocidos por el experto en la materia. Así, pueden prepararse mediante procedimientos discontinuos tal como se describen, por ejemplo, por Culbertson et al. en el documento US 5.302.687.

En el caso de los procedimientos discontinuos, los componentes de partida se hacen reaccionar, en el caso más sencillo, en un recipiente de reacción adecuado, en particular bajo la influencia de calor. Así, la temperatura de reacción asciende en particular a 140 hasta 180°C, preferiblemente a 160 hasta 170°C. El tiempo de reacción puede variarse libremente y se encuentra, en particular, en 5 a 20, preferiblemente en 10 a 15 min. La adición de los participantes en la mezcla puede elegirse libremente, en particular la secuencia de resina fenólica (B) y mezcla (A).

Alternativamente, las composiciones polímeras de acuerdo con la invención también se pueden preparar mediante 40 procedimientos continuos, por ejemplo de forma continua en una extrusora, tubo de flujo, amasadora intensiva, mezcladora intensiva o mezcladora estática. Los parámetros de la reacción pueden en este caso elegirse básicamente de forma libre, en particular la preparación de las composiciones polímeras de acuerdo con la invención en los grupos mencionados tiene lugar mediante intensa mezcladura a fondo y reacción corta, preferiblemente con aportación de calor. Mezcladura a fondo intensa y reacción corta con aportación de calor 45 significan que el tiempo de permanencia de las sustancias de partida en los agregados arriba mencionados es habitualmente de 3 segundos a 15 minutos, preferiblemente de 3 segundos a 5 minutos, de manera particularmente preferida de 5 a 180 segundos. Los reaccionantes se hacen reaccionar en este caso preferiblemente a temperaturas de 100°C a 275°C, preferiblemente de 150°C a 200°C, de manera muy 50 particularmente preferida de 170°C a 190°C. En función del tipo de las sustancias de partida y de los productos finales, estos valores para el tiempo de permanencia y temperatura pueden adoptar también, sin embargo, otros intervalos preferidos.

Eventualmente, puede disponerse a continuación una reacción posterior continua. Mediante un enfriamiento subsiguiente, preferiblemente rápido, se consigue entonces obtener el producto final. Un enfriamiento rápido en el sentido de la presente invención significa que la temperatura disminuye en el espacio de menos de 60 segundos en más de 50°C. La masa fundida se evacua a través de, p. ej., una banda metálica enfriada con agua o aire, por ejemplo con una temperatura de salida de 120°C. La temperatura de la banda de refrigeración asciende preferiblemente a 0 hasta 23°C, preferiblemente a la temperatura ambiente. El rápido enfriamiento tiene la ventaja de que con ello se suprimen reacciones posteriores en la masa fundida polímera y, además, es posible una granulación.

En calidad de grupos son particularmente adecuados y se utilizan de preferencia extrusoras de un solo tornillo sin fin o de múltiples tornillos sin fín, en particular extrurosa de doble tornillo sin fín, extrusora de rodillos planetarios o extrusora de anillo, tubo de flujo, amasadora intensiva, mezcladora intensiva tal como, por ejemplo, mezclador Turrax, o mezcladores estáticos para el procedimiento de producción preferido. En una forma de realización particular del procedimiento de producción también pueden emplearse extrusoras de múltiples árboles tales como, por ejemplo, extrusoras de anillo. Son particularmente preferidas extrusoras de múltiples tornillos sin fín en particular extrusoras de doble tornillo sin fín y extrusora de múltiples árboles, en particular extrusoras de anillo. Son muy particularmente preferidas extrusoras de doble tornillo sin fín.

10

Es sorprendente que la reacción que, en el caso del procedimiento discontinuo, requiere de hasta una hora, discurra en unos segundos en los grupos anteriormente mencionados tal como, por ejemplo, en una extrusora o una amasadora intensiva. La breve solicitación térmica en unión con el efecto mezclador de la extrusora es suficiente en el procedimiento de producción con el fin de hacer reaccionar por completo o muy ampliamente los participantes en la reacción en el grado deseado. Las extrusoras o amasadoras intensivas posibilitan mediante un equipamiento adecuado de las cámaras de mezcla o la disposición de las geometrías de los tornillos sin fin, una mezcladura a fondo rápida e intensa con un intercambio de calor intenso simultáneo. Por otra parte, también se garantiza un flujo uniforme en la dirección longitudinal con un tiempo de permanencia lo más uniforme posible. Además, es ventajoso el que sea posible una regulación de la temperatura diferente en los distintos alojamientos o tramos de los aparatos.

20

25

15

Otras ventajas del procedimiento de producción continua son, junto a la buena mezcladura a fondo por medio de la extrusora, una dosificación exacta de los componentes y la capacidad de ajuste precisa del tiempo de reacción. De este modo, se obtiene una composición polímera que se puede elaborar de manera claramente más sencilla que una composición polímera preparada por medio de un procedimiento discontinuo. Además, en el caso del procedimiento de producción continuo preferido se trata de un proceso industrialmente atractivo, entre otros, ya que se trata de un procedimiento continuo, en el que los parámetros del procedimiento pueden ser definidos con precisión. Por lo tanto, un proceso de ampliación se podría configurar de manera relativamente sencilla.

30

Las sustancias de partida son aportadas dosificadamente a los grupos, por normal general, en corrientes de productos separadas. En el caso de más de dos corrientes de productos, éstas también pueden ser aportadas de forma reunida. Polímeros amorfos y/o cristalinos con contenido en grupos hidroxi pueden reunirse para formar una corriente de productos. También es posible agregar a esta corriente de productos adicionalmente catalizadores y/o aditivos tales como, por ejemplo, agentes de igualación, estabilizadores, agentes ignífugos, purgas o inductores de la adherencia. Las corrientes de productos pueden también dividirse y, de esta forma, aportarse a los grupos en diferentes proporciones y en diferentes lugares. De este modo, pueden ajustarse de forma establecida gradientes de concentraciones, con lo que se puede completar la reacción. El punto de entrada de las corrientes de producto puede ser variable en su secuencia y puede ser manipulado de forma desplazada en el tiempo.

35

40 Para la reacción previa y/o para completar la reacción pueden también combinarse varios grupos.

45

El enfriamiento dispuesto a continuación de la reacción se lleva a cabo, tal como se ha descrito precedentemente, preferiblemente de forma rápida y puede estar integrado en la parte de reacción en forma de una realización de varias carcasas, tal como en el caso de extrusoras o máquinas Conterna. Se pueden emplear, además: haces de tubos, serpentines, rodillos de refrigeración, transportadores neumáticos y cintas transportadoras de metal.

50

La confección puede llevarse a una temperatura adecuada en función de la viscosidad de la composición polímera que abandona el grupo o la zona de reacción posterior, primeramente mediante enfriamiento ulterior por medio de correspondientes equipos antes mencionados. Luego tiene lugar preferiblemente la formación de pastillas o bien un desmenuzamiento a un tamaño de partícula deseado por medio de trituradores cilíndricos, molinos de cruceta, molinos de martillo, rodillos imbricados o similares.

55

Además, es objeto de esta invención el uso de la composición polímera de acuerdo con la invención para la producción de materiales, en particular de materiales compuestos, de manera particularmente preferida de materiales compuestos de fibras. Junto al uso para la producción de materiales compuestos, la composición polímera de acuerdo con la invención puede emplearse también para la producción de materiales sintéticos. Estos materiales sintéticos producidos presentan preferiblemente una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de al menos 190°C y, preferiblemente, de al menos 200°C, preferiblemente estos materiales están exentos de formaldehído.

60

En función del tipo de uso, la composición polímera de acuerdo con la invención puede disolverse primeramente en disolventes usuales en el comercio, en particular cetonas.

En el uso de acuerdo con la invención de la composición polímera arriba descrita pueden emplearse fibras de refuerzo inorgánicas tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de refuerzo orgánicas tales como, por ejemplo, fibras de aramida o fibras de carbono, fibras de refuerzo metálicas o fibras naturales. Las fibras de refuerzo pueden emplearse en este caso en forma de tejidos, mallas, mallas multiaxiales, velos, géneros tricotados, trenzados o esterillas.

La composición polímera arriba descrita se emplea en la aplicación de acuerdo con la invención en forma de matriz. Así, esta composición polímera puede emplearse, por ejemplo, para la fabricación de productos semiacabados preimpregnados tales como, por ejemplo, compuesto para moldeo en hoja (SMC – siglas en inglés) o compuesto para moldeo en masa (BMC – siglas en inglés). La pre-conformación puede emplearse también asimismo para la producción del producto semiacabado en la aplicación de acuerdo con la invención.

La elaboración de esta composición polímera con materiales de refuerzo para formar materiales compuestos puede tener lugar mediante una pluralidad de procedimientos/tecnologías conformes al estado conocido de la técnica. En particular, la producción del material compuesto tiene lugar por medio de una de las tecnologías listadas en lo que sigue:

- laminación o también laminación manual,
- 20 tecnología Prepreg,

5

10

25

30

35

40

55

60

- prensado por inyección (moldeo por transferencia de resina, RTM),
- procedimientos de infusión tales como, por ejemplo, el moldeo por infusión de resina (RIM siglas en inglés) o el proceso Seeman de infusión de resina en materiales compuestos (SCRIMP – siglas en inglés),
- procedimientos de enrollamiento,
- procedimientos de pultrusión o
  - procedimientos de disposición de fibras.

El endurecimiento de esta composición polímera puede tener lugar en la aplicación de acuerdo con la invención por medio de aportación de calor, por ejemplo en una estufa, en un autoclave o en una prensa, o también por medio de microondas.

Los materiales compuestos producidos por medio de la aplicación de acuerdo con la invención pueden emplearse, en particular, en el sector de la industria aeronáutica, de la industria de transportes tales como, por ejemplo, la industria del automóvil y la industria electrónica. También, estos materiales compuestos pueden emplearse en aerogeneradores, tubos o recipientes en forma de depósitos o calderas de presión.

La composición polímera puede emplearse también para la producción de estructuras ligeras, en particular en combinación con estructuras de múltiples capas tales como, por ejemplo, panales o esponjas a base de resina fenólica, poliimida, vidrio, poliuretano, poliamida o poli(cloruro de vinilo).

El empleo de la composición polímera en materiales conduce, en particular, a piezas componentes con una elevada estabilidad de forma al calor y una elevada temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>. También es ventajosa la elevada viscoelasticidad de esta composición polímera que conduce a propiedades de impacto mejoradas.

Otros campos de aplicación para la composición polímera o los materiales que resultan de ella son, por ejemplo, en calidad de materiales abrasivos, productos refractarios, en la industria de la fundición, como separadores para baterías, en la colada a presión y por inyección, lana mineral (entre otros, a base de vidrio, piedra o basalto (exenta de formaldehído)), para la impregnación de papel, en estratificados basados en vidrio o papel para aislamientos eléctricos, para la producción de espumas, revestimiento de vidrio o metal, por ejemplo como protección de cables, mezclas de caucho vulcanizado, como reemplazo de novolaca o fases separadas y coreaccionante con otros durómeros tales como, por ejemplo, bismaleimida.

Los siguientes ejemplos han de explicar con mayor detalle la composición polímera de acuerdo con la invención, sin que la invención deba limitarse a esta forma de realización.

#### **Ejemplo 1 (Ejemplo Comparativo)**

Se trabajó con dos corrientes de productos. La corriente de productos 1 se componía de una mezcla de 50,7% en peso de una resina fenólica (Durez<sup>®</sup> 33100 de la razón social Sumitomo-Bakelite) y 49,3% en peso de 1,3-fenilenbisoxazolina, y la corriente de productos 2 se componía de trifenilfosfito (0,98% en peso de trifenilfosfito referido a la receta total).

La extrusora empleada – una extrusora de doble tornillo sin fín del tipo DSE25 (Brabender GmbH) – se componía de ocho alojamientos que podían ser caldeados y enfriados por separado. De esta forma, la temperatura real en el alojamiento 1 ascendía a 30°C, en el alojamiento 2 a 100°C, en los alojamientos 3-7 a 180°C y en el alojamiento 8 y en la parte de cabeza a 160°C. La regulación de las temperaturas tuvo lugar a través de una calefacción eléctrica o enfriamiento con agua. El número de revoluciones de los tornillos sin fin ascendió a 280 rpm.

La corriente de productos 1 se alimentó en el alojamiento 1 de la extrusora en forma de una mezcla de polvo con una cantidad de 3,00 kg/h, mientras que la corriente de productos 2 se alimentó al alojamiento 3 de la extrusora en una cantidad de 29,6 g/h, teniendo la corriente de productos la temperatura ambiente.

La masa fundida que salía se evacuó a través de una banda refrigeradora y, a continuación, se molió.

En la masa fundida consolidada de la composición polímera se efectúa la caracterización:

Determinación de la temperatura de transición vítrea T<sub>q</sub>

La temperatura de transición vítrea se determinó por medio de la calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC – según la norma DIN 53765), y el acondicionamiento de la muestra tuvo lugar de la siguiente manera:

- calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 150°C y mantener durante una hora,
- enfriamiento hasta la temperatura ambiente
- calentamiento hasta 250°C y mantener durante dos horas
- enfriamiento hasta la temperatura ambiente
- calentamiento hasta 300°C sin tiempo de permanencia

Determinación del índice de hidroxilo

10

15

20

25

30

35

40

45

50

El índice de hidroxilo es aquella cantidad de hidróxido de potasio en miligramos que es equivalente a la cantidad de ácido acético unida en el caso de acetilación de 1 g de sustancia.

Determinación del valor ciego (determinación doble)

10 ml de disolución de acetilación (anhídrido de ácido acético – al 10% en tetrahidrofurano) y 30 ml de disolución de catalizador (4-N-dimetilaminopiridina – al 1% en tetrahidrofurano) se disponen en un matraz Erlenmeyer de 100 ml, se cierran con un tampón y agitan durante 30 minutos a la temperatura ambiente. A continuación, se añaden 3 ml de agua y se agita de nuevo durante 30 minutos. Esta tanda se añade al recipiente de valoración y se continua lavando con aprox. 4 ml de tetrahidrofurano del matraz Erlenmeyer y, a continuación, se titula (Titrino Basic 794 con un electrodo del tipo LL Solvotrode 6.0229.100 para medios no acuosos).

Determinación del índice de hidroxilo de la muestra

La muestra (aprox. 1 g) se pesa en un matraz Erlenmeyer de 100 ml y se disuelve en el espacio de aprox. 5 minutos con 10 ml de disolución de acetilación bajo agitación. A continuación, se añaden 30 ml de disolución de catalizador y se agitan durante 30 minutos a la temperatura ambiente. Después se añaden 3 ml de agua desionizada y se agita de nuevo durante otros 30 minutos. Esta tanda se añade al recipiente de valoración y se continúa lavando con aprox. 4 ml de tetrahidrofurano del matraz Erlenmeyer y a continuación se filtra esta muestra. El punto de equivalencia se encuentra en el aparato utilizado en aprox. 200 mV, pudiendo manifestarse varios puntos finales en el caso de muestras con contenido en resina fenólica.

Cálculo del índice de hidroxilo

Índice de hidroxilo =  $((B - A) \times C \times 56,1)/E + SZ$ 

55	con	Α	consumo de disolución de KOH (lejía de potasa 0,5 N en etanol) en la titulación de la muestra en ml
		В	consumo de disolución de KOH en el valor ciego en ml
		С	concentración de la disolución de KOH en mol/l
		E	cantidad pesada de muestra en g
60		SZ	índice de acidez de la muestra en KOH/g

Determinación del índice de acidez mediante determinación separada

1,5 a 2 g se disuelven en 20 ml de dimetilformida (DMF), se mezclan con 80 ml de isopropanol y, a continuación, se titula según la norma DIN EN 12634.

- El índice de hidroxilo asciende a 249 mg de KOH/g.
- La viscosidad se determinó por medio de un viscosímetro de cono y placa (norma DIN 53019-1) y asciende a 4365 mPas/160°C.
- 10 Caracterización de la composición endurecida de polímero:
  - La temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> se encuentra en 202°C (norma DIN 53765).

### **Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo)**

15

5

20

25

40

45

50

Las probetas se producen con una resina de matriz en unión con un tejido de fibras de carbono de la razón social ECC, Style 452 correspondiente a la norma ISO 1268, y el ensayo de tracción se llevó a cabo conforme a la norma DIN EN ISO 14129. Como resina de matriz se emplean diferentes composiciones de polímeros:

- (a) composición polímera conforme al Ejemplo 1
- (b) resina fenólica
- (c) resina de éster cianato
- (d) resina epoxídica (resina de laminación Larit® L 305 de la razón social Lange + Ritter GmbH)

La composición polímera conforme al Ejemplo 1 muestra, con respecto al estado conocido de la técnica (muestras (b) a (d)), una mayor deformación por tracción.

#### **Ejemplo 3 (Ejemplo Comparativo)**

14,05 g de 1,2-fenilenbisoxazolina, 13,66 g de resina fenólica Durez<sup>®</sup> 33100 y 0,28 g de trifenilfosfito se mezclan durante 12 min en una cámara de amasado Brabender a 164-167°C a 50 rpm. Una cantidad parcial de la cantidad evacuada de la amasadora Brabender se acondiciona en un tubo de ensayo en un baño de aceite durante 4h/250°C (sirve para el endurecimiento de la composición polímera). A continuación, este material se somete a una TGA isotérmica (norma DIN 51006) durante 4h/360°C. La pérdida de masa asciende a 27,6%.

# 35 Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

14,0 g de 1,2-fenilenbisoxazolina, 13,6 g de resina fenólica Durez<sup>®</sup> 33100, 0,28 g de trifenilfosfito, 0,07 g de RALOX<sup>®</sup> LC y 0,14 g de estabilizador de la luz CYASORB<sup>®</sup> UV 3346 se mezclan durante 7 min a 160°C a 50 rpm en una cámara amasadora Brabender. Una cantidad parcial de la cantidad evacuada de la amasadora Brabender se acondiciona en un tubo de ensayo en un baño de aceite durante 4h/250°C (sirve para el endurecimiento de la composición polímera). A continuación, este material se somete a una TGA isotérmica (norma DIN 51006) durante 4h/360°C. La pérdida de masa asciende a 24,9%.

# Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

Una composición polímera conforme al Ejemplo 1 se preparó bajo la adición de 0,5% en peso de estabilizador de la luz CYASORB® UV 3346 y 0, 25% en peso de RALOX® LC. La medición de la viscosidad (viscosímetro de cono y placa según la norma DIN 53019-1) al cabo de 300 s a 160°C ascendió a 1808 mPas.

### Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

95 partes en peso de la composición polímera conforme al Ejemplo 5 se mezclan con 5 partes en peso de resina ARALDIT<sup>®</sup> LY 1135-1 A. La medición de la viscosidad (viscosímetro de cono y placa según la norma DIN 53019-1) al cabo de 300 s a 160°C ascendió a 11942 mPas. Por consiguiente, la viscosidad de elaboración se puede ver afectada de forma preestablecida mediante la adición de resina epoxídica.

55

#### **REIVINDICACIONES**

1.- Composición polímera, que comprende

uno o varios compuestos conforme a la estructura (A1)

5

10

con

 $R_1$  = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C no sustituido,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_n$  = hidrógeno y/o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C no sustituidos,

n = 0, 1, 2, 3,

0

uno o varios compuestos conforme a la estructura (A2)

15

con A = alquileno con 1 a 6 átomos de C no sustituido o fenileno no sustituido, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>m</sub>, R<sub>o</sub> = hidrógeno y/o grupos alquilo con 1 a 6

átomos de C no sustituidos,

m, o, = 0, 1, 2, 3,

20

o mezclas a base de uno o varios compuestos conforme a las estructuras (A1) y (A2), en donde los sustituyentes del tipo  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_n$ ,  $R_m$  y  $R_o$  pueden ser iguales o diferentes, y m y o pueden ser iguales o diferentes,

al menos una resina fenólica (B),

al menos un estabilizador (C), seleccionado de compuestos conforme a las siguientes estructuras (2) a (5)

25

con

R<sup>VII</sup> = hidrógeno, grupo alquilo o alcoxi,

$$con R^{VI} = \begin{pmatrix} H & & \\$$

5 q = 2 a 10

0

10 con R<sup>VIII</sup> = hidrógeno o grupo alquilo,

un compuesto HALS unido a polímero conforme a la siguiente estructura

15  ${\rm con} \; R^{\rm IX} = {\rm hidr\'ogeno} \; {\rm o} \; {\rm grupo} \; {\rm alquilo} \; r, \; s \geq 10$  y antioxidantes conforme a la estructura (7)

con p = 1 a 5.

10

25

- 2.- Composición polímera según la reivindicación 1, caracterizada porque la mezcla (A) se compone de 100% en
   peso de compuestos conforme a la estructura (A2), siendo m y o preferiblemente 0 ó 1.
  - 3.- Composición polímera de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la mezcla (A) presenta compuestos conforme a la estructura (A2) con m  $\neq$  o dentro del mismo compuesto (A2u) y/o compuestos conformes a la estructura (A2) con m = o dentro del mismo compuesto (A2g).
  - 4.- Composición polímera de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque la mezcla (A) presenta tanto compuestos conforme a la estructura (A2) con m y o = 1 dentro del mismo compuesto (A2g6) como compuestos conforme a la estructura (A2) con m y o = 0 dentro del mismo compuesto (A2g5).
- 5.- Composición polímera de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la mezcla (A) presenta 30 a 70% en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y 70 a 30% en peso de compuestos de la estructura (A2g5).
- 6.- Composición polímera según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la composición polímera presenta los estabilizadores (C) en una cantidad de 0,1 a 2% en peso, referida a la composición polímera.
  - 7.- Composición polímera según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque ésta presenta al menos una purga.
  - 8.- Composición polímera según la reivindicación 7, caracterizada porque la composición polímera presenta como purga aceites de silicona o poliglicoles y poliéteres modificados con silicona, polisiloxanos o polímeros destructores de la espuma, polimetilalquilsiloxanos modificados con poliéter.
- 30 9.- Composición polímera según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque ésta presenta al menos un agente separador.