

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 150**

51 Int. Cl.:
B32B 17/10 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09730608 .8**
96 Fecha de presentación: **30.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268485**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **COMPOSICIONES CURABLES POR RADIACIÓN RETARDADORAS DE LLAMA.**

30 Prioridad:
07.04.2008 EP 08006922

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2012

73 Titular/es:
Cytec Surface Specialties, S.A.
Square Marie-Curie 11
1070 Brussels, BE

72 Inventor/es:
VAN DEN BERGEN, Hugues

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 372 150 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

Composiciones curables por radiación retardadoras de llama

La presente invención se refiere a composiciones curables por radiación retardadoras de llama especialmente útiles para preparar laminados de vidrio ignífugos.

- 5 El vidrio convencional ofrece poca protección frente al fuego y se fracturará de forma típica cuando se alcancen temperaturas superiores a 120 °C. Con fuegos estructurales capaces de alcanzar temperaturas extremadamente altas muy rápidamente, existe la necesidad de vidrios especiales ignífugos que puedan sobrevivir a altas temperaturas, de forma típica, superiores a 900 °C. Este vidrio ignífugo impediría que las llamas y el humo se extendieran de una habitación a otra, limitando los daños provocados por el fuego a un área limitada. El
- 10 acristalamiento ignífugo debe pasar una batería de ensayos establecidos por las normas de ensayos nacionales. Los valores de acristalamientos resistentes al fuego son incrementos de tiempo que reflejan el período de tiempo que se espera que el vidrio se comporte de forma segura ante un fuego. El ensayo se lleva a cabo simulando las condiciones en un edificio en llamas. Con el fin de pasar con éxito el ensayo, el vidrio debe mantenerse en su bastidor; se permite la fisuración con tal que el vidrio todavía pueda actuar como barrera a las llamas y al humo. En
- 15 Estados Unidos también se requiere un ensayo adicional, denominado ensayo de chorro de manguera, que demuestra la capacidad del vidrio para soportar un choque térmico. En este ensayo, la hoja de vidrio caliente se pulveriza con agua a una presión de al menos $2,067 \times 10^5$ Pa por medio de una manguera con una boquilla de alta presión. En general, solo los vidrios especiales tales como vidrios cerámicos pasan este ensayo.

- Muchas de las ubicaciones que requieren vidrio ignífugo son también ubicaciones en las que se requiere seguridad
- 20 frente a impactos. Los vidrios ignífugos como los vidrios cerámicos tienen solo una baja resistencia al impacto. Hasta ahora, estos vidrios se han laminado con la ayuda de una película fluorada termoplástica. Sin embargo, esta laminación requiere equipo especial costoso y no permite la fabricación de vidrios curvados.

- La técnica de laminar hojas de vidrio, es decir, unir dos o más hojas de vidrio juntas de un modo permanente por medio de una capa intermedia entre ellas, es bien conocida y se aplica de forma general. Tales laminados de vidrio
- 25 se usan para aplicaciones en la industria del automóvil y en la edificación. La laminación protege a las personas de fragmentos en caso de rotura del vidrio y también permite mejorar las propiedades de resistencia al impacto o de aislamiento acústico del acristalamiento. El vidrio laminado se puede producir por resina para colada líquida polimerizada *in situ*. En esta técnica, se unen entre sí dos hojas de vidrio mediante una cinta adhesiva de doble cara que también actúa manteniendo la separación. La cavidad así creada entre las dos hojas se llena entonces con una
- 30 resina líquida. A continuación, se polimeriza la resina líquida, lo que se denomina "curado", por radiación o de forma química por catalizadores y aceleradores apropiados. Después de finalizar la polimerización se forma una capa intermedia sólida. La naturaleza química de las resinas líquidas usadas para la laminación de vidrio puede ser de diferentes tipos, bien poliéster, poliuretano, silicona o acrílica. En la actualidad la mayoría de las aplicadas son resinas UV, iniciada por la acción de radiación UV de baja intensidad. La radiación UV activa los monómeros
- 35 reactivos del sistema a través del fotoiniciador y comienza la polimerización.

Los laminados de vidrio retardadores de llama se han descrito, por ejemplo, en el documento WO 2004/035308. Las composiciones descritas en el mismo están basadas en composiciones que contienen fósforo.

- También se han descrito en el documento WO 2005/054330 composiciones retardadoras de llama que tienen buenas propiedades de retardación de la llama, es decir, se dice que cumplen la exigente certificación sobre
- 40 inflamabilidad UL94 V0. Estas composiciones curables retardadoras de llama comprenden al menos dos retardadores de llama que pertenecen a dos clases diferentes de compuestos, en especial una combinación de retardadores de llama bromados con hidróxido de aluminio y compuestos que contienen fósforo.

La mayoría de las composiciones descritas en esta publicación de patente no son translúcidas y, por ello, no son adecuadas para la fabricación de laminados transparentes que puedan ser usados en edificación.

- 45 Por otro lado, se ha descubierto que el uso de estas composiciones que contienen fósforo no permite superar los ensayos de retardo de la llama. La presente invención pretende solucionar estos problemas.

La presente invención se refiere por tanto, a una composición retardadora de llama curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende (i) al menos un precursor polimérico y (ii) al menos un retardador de llama halogenado que es soluble en dicha composición.

- 50 Retardador de llama halogenado soluble en dicha composición se refiere a un aditivo retardador de llama que, cuando se mezcla con el resto de precursor o precursores poliméricos forma una única fase líquida que es transparente antes del curado.

- Aditivo se refiere a un compuesto no reactivo, es decir, un compuesto que no copolimeriza (en otras palabras que no puede copolimerizarse). De forma ventajosa, el aditivo retardador de llama de la invención no forma parte de la
- 55 estructura polimérica o de la estructura oligomérica, ni antes ni después del curado.

- El retardador de llama halogenado se selecciona de aquellos que tengan una solubilidad en acrilato de n-butilo a 20 °C de al menos 10 g/l, más preferentemente, de aquellos que además tengan una solubilidad en ácido acrílico a 20 °C de al menos 10 g/l. Preferentemente, la solubilidad en acrilato de n-butilo a 20 °C es al menos 100 g/l, más preferentemente al menos 200 g/l. Preferentemente, la solubilidad en ácido acrílico a 20 °C es al menos 100 g/l, más preferentemente al menos 200 g/l.
- 5 Soluble en dicha composición quiere decir que el aditivo retardador de llama es soluble *per se* en los precursores poliméricos, es decir, sin necesidad de ningún disolvente.
- Principalmente, son los aditivos retardadores de llama orgánicos los que poseen dicha solubilidad. El aditivo orgánico puede ser líquido o sólido.
- 10 Preferentemente, el aditivo retardador de llama halogenado está sustancialmente exento de fósforo.
- Sustancialmente exento quiere decir que el contenido en fósforo (P) es inferior a 1% en peso (del aditivo retardador de llama), preferentemente inferior a 0,5% en peso, en especial inferior a 0,1% en peso.
- De forma ventajosa, el retardador de llama halogenado es orgánico. El retardador de llama halogenado es preferentemente un retardador de llama bromado, presentando más preferentemente un contenido en bromo de al menos 40% en peso. De forma particularmente preferente son retardadores de llama bromados con un contenido en bromo de al menos 45% en peso, en especial al menos 60% en peso y, lo más preferentemente de al menos 70% en peso.
- 15 Se prefieren los retardadores de llama halogenados alifáticos, en especial los bromados y clorados. Se prefieren los retardadores de llama alifáticos bromados. Los más preferentes son los alcoholes bromados alifáticos.
- 20 Son adecuados alcoholes halogenados, más en particular alcoholes bromados, tales como tetrabromoftalato diol, comercializado con el nombre RB-79 por Albemarle, y alcohol tribromoneopentílico, comercializado con el nombre FR-513 por ICL.
- Se prefiere de forma particular como retardador de llama (ii) alcohol tribromoneopentílico.
- 25 La composición de acuerdo con la invención contiene de 20 a 80% en peso de retardador de llama halogenado, preferentemente de 30 a 70% y, lo más preferente, de 40 a 60% en peso.
- Además del retardador de llama halogenado (ii) que se ha descrito antes en el presente documento, la composición puede contener otros aditivos retardadores de llama. La composición preferentemente no contiene aditivos retardadores de llama que contengan fósforo.
- 30 La composición retardadora de llama comprende al menos un precursor polimérico. El término precursor polimérico se usa para designar a un monómero u oligómero o mezcla de los mismos que tengan una funcionalidad polimerizable adecuada, preferentemente que comprendan en los extremos de la cadena o lateralmente junto a la cadena, uno o más grupos (met)acrilo o vinilo.
- En la presente invención, el término “(met)acrilo” se sobreentiende que incluye tanto compuestos acrílicos como metacrílicos o derivados, así como mezclas de los mismos.
- 35 La composición de acuerdo con la invención contiene en general de 20 a 80% en peso de uno o más precursores poliméricos, preferentemente de 30 a 70% y, lo más preferentemente, de 40 a 60% en peso.
- El precursor polimérico curable por radiación se selecciona en general de monómeros y oligómeros que comprenden uno o más grupos (met)acrilo. De forma ventajosa, el precursor polimérico curable por radiación de la invención no es un precursor polimérico retardador de llama. De forma ventajosa, el precursor polimérico está exento de grupos halógeno y/o fósforo.
- 40 El precursor polimérico contiene de forma ventajosa uno o más monómeros. Los monómeros usados son en general mono-, di-, tri- y/o tetra(met)acrilatos. Monómeros adecuados incluyen ácido (met)acrílico, acrilato de beta-carboxietilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-laurilo, (met)acrilato de octilo/decilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de nonilfenoxietilo, (met)acrilato de 2-(-2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxi-etilo, (met)acrilato de cardura, N-vinil pirrolidona, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de fenilglicidiléter y sus derivados oxietilados y/o oxipropilados. Se prefieren los mono(met)acrilatos, en especial ácido acrílico, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo. Son más preferentes acrilato de n-butilo, ácido acrílico y acrilato de 2-etilhexilo.
- 50 La cantidad total de monómero(s) usada como precursor polimérico varía en general de 0 a 100% en peso con respecto a la cantidad total de precursores poliméricos usados en la composición. La cantidad de monómero(s) es preferentemente al menos 20% en peso, más preferentemente al menos 30% en peso y, lo más preferentemente, al

menos 45% en peso de los precursores poliméricos. La cantidad total de monómero(s) no supera normalmente 95% en peso, preferentemente no supera 85% en peso del peso total de los precursores poliméricos.

5 El precursor polimérico comprende normalmente uno o más oligómeros y opcionalmente uno o más monómeros. Oligómeros preferentes usados en la combinación de acuerdo con la invención son los que tienen un peso molecular PM que varía de 1000 a 10 000. Se prefieren los que tienen un PM de al menos 2000, en especial los que tienen un PM de al menos 4000. Los oligómeros preferentes tienen un PM como máximo de 8000, preferentemente como máximo 7000, más preferentemente como máximo de 6000 determinado por cromatografía de exclusión molecular (GPC).

10 El peso molecular promedio en número (Mn) dado antes se mide por GPC (en THF en una columna 3xPLgel de 5 µm Mixed-D LS 300 x 7,5 mm, intervalo de PM de 162 a 377 400 g/mol calibrada con patrones de poliestirenos, a 40 °C, usando un aparato Merck-Hitachi).

15 Oligómeros preferentes se seleccionan de uretano-(met)acrilatos, poliéster-(met)acrilatos y epoxi-(met)acrilatos, más particularmente, uretano- y epoxi-(met)acrilatos flexibles que tienen un alargamiento en la rotura de 10 a 500%, más preferentemente de 50 a 300%. El alargamiento en la rotura se mide por un ensayo de resistencia a la tracción de una película aislada delgada curada por radiación del oligómeros de acuerdo con la norma ASTM D 638.

Los uretano-(met)acrilatos son bien conocidos en la técnica y son productos disponibles de forma comercial. Uretano- (met)acrilatos adecuados se han descrito por ejemplo en el documento WO 2004/037599. Ejemplos de uretano- (met)acrilatos adecuados son uretano-acrilatos EBECRYL®230 y EBECRYL®270 disponibles comercialmente de Cytec Surface Specialties.

20 Epoxi-(met)acrilatos, es decir, ésteres (met)acrilato de resinas epoxídicas, son bien conocidos en la técnica. Epoxi-(met)acrilatos adecuados se han descrito por ejemplo en Technical Conference Proceedings - RadTech 2002: The Premier UV/EB, Conference & Exhibition, Indianapolis, IN, Estados Unidos, 28 de abril a 1 de mayo de 2002 (2002), 171-181 Publisher: RadTech International North America, Chevy Chase, Md.. Ejemplos de epoxi-(met)acrilato adecuados son los comercializados con los nombres EBECRYL®3708 y EBECRYL®3302.

25 Se prefieren de forma particular los uretano-(met)acrilatos, en especial los uretano-acrilatos alifáticos.

30 La cantidad total de oligómero(s) usado(s) como precursor(es) polimérico(s) en la composición varía en general de 0 a 100% en peso relativo al peso total de los precursores poliméricos usados en la composición. La cantidad total de oligómero(s) es preferentemente al menos 5% en peso, más preferentemente al menos 15% en peso relativo a la cantidad total de precursores poliméricos usados en la composición. La cantidad de oligómero(s) preferentemente no supera 80% en peso, más preferentemente no supera 70% en peso y, lo más preferentemente, no supera 55% en peso, respecto a la cantidad total de precursores poliméricos usados en la composición.

Las composiciones usadas en la presente invención comprenden preferentemente al menos un oligómero y al menos un monómero tal como los descritos en el presente documento antes como precursor polimérico.

35 Las composiciones de acuerdo con la presente invención comprenden en general un iniciador fotoquímico y/o un iniciador químico. Los iniciadores fotoquímicos (también denominados fotoiniciadores) son compuestos que pueden generar radicales por absorción de luz, de forma típica, luz UV. Iniciadores fotoquímicos típicos se describen en "The chemistry of free radical polymerization", publicado por Graeme Moad and David H. Solomon; Pergamon (1995), páginas 84 a 89. De forma alternativa, la misma composición sin fotoiniciador se puede curar mediante un haz de electrones.

40 Iniciadores químicos son de forma típica compuestos azoicos o peróxidos que se descomponen en radicales mediante la aplicación de calor, luz o por un proceso redox. Los mecanismos se describen en "The chemistry of free radical polymerization", publicado por Graeme Moad and David H. Solomon; Pergamon (1995), páginas 53-95.

45 La composición de acuerdo con la invención contiene de forma típica de 0 a 5% en peso de al menos un fotoiniciador. De preferencia, la cantidad de fotoiniciador en la composición está comprendida entre 0,01 y 3% en peso.

La composición curable por radiación de acuerdo con la presente invención también puede contener otros compuestos, tales como promotores de adhesión, estabilizadores, antioxidantes y absorbedores UV. La cantidad de los otros compuestos normalmente no supera el 10% en peso. Preferentemente, la composición comprende de 0,01 a 3% en peso de un promotor de adhesión, especialmente los seleccionados de silanos.

50 De forma ventajosa, la composición está sustancialmente exenta de agua o disolventes (disolventes líquidos no copolimerizables).

La composición curable por radiación de acuerdo con la invención se prepara de forma general añadiendo el retardador de llama (ii) a uno o más de los precursores poliméricos, especialmente a uno o más de los monómeros o a una mezcla de precursores poliméricos hasta que se obtiene una solución monofásica. La mezcla se realiza en

general a una temperatura de 5 a 100 °C. De forma alternativa, el retardador de llama se puede disolver en parte del precursor(es) polimérico(s) y luego añadir a la mezcla el resto del precursor(es) polimérico(s). De forma alternativa, el precursor(es) polimérico(s) se puede(n) añadir al retardador de llama.

5 La composición retardadora de llama curable por radiación tiene en general una viscosidad a 25 °C de 1 a 10 000 mPas, preferentemente de 10 a 1000 mPas, más preferentemente de 10 a 250 mPas medida usando un viscosímetro de cono y placa.

10 Las composiciones curables por radiación de acuerdo con la presente invención permiten cumplir la clasificación V2, la clasificación superior V1 e incluso la clasificación V0 del ensayo UL-94 para un grosor de 1 mm. Las composiciones permiten producir capas translúcidas y más preferentemente capas transparentes. La composición de acuerdo con la invención muestra unas propiedades de retardación de la llama mejoradas, mayor resistencia al impacto, aislamiento acústico, resistencia al envejecimiento y adhesión sobre laminados.

15 Las composiciones curables por radiación de acuerdo con la presente invención son, por tanto, adecuadas para un gran número de aplicaciones, tales como resinas para colada para laminados de vidrio y más específicamente, para laminados de vidrio ignífugos, laminados de policarbonato, adhesivos curables por UV y revestimientos retardadores de llama.

20 Las composiciones curables por radiación de acuerdo con la presente invención son particularmente útiles para la preparación de laminados, en especial laminados de vidrio y más especialmente laminados de vidrio basados en acristalamientos ignífugos. Se sobreentiende que laminados de vidrio son laminados que comprenden al menos una hoja de vidrio. En la presente descripción, el término "vidrio" se usa para designar objetos realizados en vidrio o con apariencia de vidrio. Se pueden usar objetos con apariencia de vidrio tales como paneles de policarbonato pero son menos preferentes debido a su peor comportamiento en caso de fuego. Los objetos de vidrio se pueden preparar de vidrio flotado (de sosa y cal) ordinario, ya sea templado o no, o de vidrio ignífugo especial tal como vidrio de borosilicato o vidrios cerámicos. Los laminados también incluyen laminados de piedra-vidrio.

25 La presente invención también proporciona un procedimiento para producir un laminado que comprende las etapas de (i) proporcionar una composición retardadora de llama como se ha descrito en el presente documento antes; (ii) disponer la composición retardadora de llama entre dos hojas, al menos una de las cuales es vidrio, y (iii) dejar curar la composición formando el polímero que constituye la capa intermedia entre las hojas. Preferentemente, al menos una de las hojas es una hoja cerámica. Las etapas (i), (ii) y (iii) no son necesariamente etapas diferenciadas, sucesivas o separadas. En una realización preferente, la composición curable se puede disponer entre las hojas, dejar que cure por radiación bajo luz UV, de modo que forma un laminado que comprende una capa de la composición curada ("capa intermedia") que une las hojas entre sí.

30 La composición retardadora de llama se "moldea" más preferiblemente en una célula de colado que comprende dos capas externas enfrentadas, espaciadas y separadas entre sí por un espaciador periférico entre ellas, y se cura en la célula. Tales técnicas son bien conocidas y se describen, por ejemplo, en los documentos GB-A-2015417 y GB-A-2032844, y en el documento EP-A-0200394.

El curado de la composición se puede realizar bien por radiación o de forma química por catalizadores y aceleradores apropiados. El curado se realiza preferentemente irradiando la composición, más preferentemente por luz UV, en especial por la acción de luz UV de baja intensidad. De forma típica, se usa una intensidad de 1 a 10, preferentemente, de 1,5 a 2,5 mW/cm².

40 De forma típica, el tiempo de residencia en el horno de UV varía de 5 a 60, preferentemente de 15 a 30 minutos.

45 De acuerdo con una variante de la invención, se pueden usar laminados multihoja, es decir, laminados que comprenden más de una hoja de vidrio y/o más de una hoja de otro tipo. Las hojas de vidrio usadas en la presente invención pueden ser de la misma naturaleza o de naturaleza diferente. Por ejemplo, vidrio flotado (de sosa y cal) / vidrio cerámico o vidrio flotado (de sosa y cal)/vidrio de borosilicato. En estos laminados multihojas, que comprenden varios laminados unidos entre sí con una capa intermedia, cada capa intermedia puede ser de la misma o de diferente composición, retardadora de llama o no.

Se ha observado que una composición curable por radiación de acuerdo con la invención permite unir las dos hojas de vidrio entre sí y formar un laminado de vidrio que presenta una combinación ventajosa de propiedades deseadas para laminados ignífugos.

50 La presente invención también se refiere a laminados de vidrio que comprenden al menos una capa intermedia obtenida de la composición retardadora de llama de acuerdo con la invención. Los laminados de acuerdo con la invención presentan buena resistencia al fuego. Estos también tienen una resistencia al impacto y comportamiento seguro frente a impacto mejorados.

55 Los laminados de acuerdo con la invención son fáciles de manipular y se pueden cortar a medida, en especial cuando están basados en vidrio no templado.

La composición retardadora de llama curable por radiación será translúcida cuando se requiera un producto translúcido, es decir, cuando la capa intermedia de un laminado ignífugo se va a usar como ventana. El término "translúcido" se usa en el presente documento para describir productos y materiales que transmiten la luz, por lo que son adecuados para aplicaciones de acristalamiento, proporcionando una visión transparente a su través, es decir, que son transparentes, incoloros o no.

Los laminados obtenidos con la invención son, de forma ventajosa transparentes y tienen valores de turbiedad menores que 5,0 por ciento, más preferentemente, menores que 3,0 por ciento medidos por un medidor de turbiedad.

Una importante ventaja técnica del sistema de resina líquida es que la cavidad entre los dos vidrios se llena completamente con la resina líquida, la forma o rugosidad de las superficies de vidrio no plantean importancia en la unión con la capa intermedia de resina.

La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos no limitantes.

Las composiciones de los Ejemplos 1 a 9 y los Ejemplos comparativos 10R a 12R se han preparado mezclando los diferentes compuestos como se describe en la Tabla siguiente. A no ser que se indique de otro modo, las cantidades de los diferentes compuestos se dan en g. Las propiedades obtenidas con estas composiciones se midieron y se expresan en la Tabla siguiente.

Uretano-acrilato es un uretano-acrilato alifático difuncional con flexibilidad mejorada; retardador de llama FR-513 es alcohol tribromoneopentílico, un retardador de llama bromado que contiene aproximadamente 73% en peso de bromo, comercializado por ICL. RB-79 es un retardador de llama de diéster/éter diol de anhídrido tetrabromoftálico que contiene bromo reactivo con líquidos que contiene aproximadamente 45% en peso de bromo. NCENDX P30 un retardador de llama basado en fósforo patentado de Albemarle que contiene 8,9% en peso de P.

Se han ensayado otros retardadores de llama bromados tales como polímeros de bromo epoxi comercializados como F3100 por ICL, etilen bistetrabromoftalimida comercializada como BT93 por Albemarle, hexabromociclodecano comercializado como FR-1206 por ICL, bis(2,3)-dibromopropil-éter comercializado como FR-720 por ICL, tris(tribromoneopentil)fosfato comercializado como FR-370 por ICL, dibromoneopentilglicol comercializado como FR-522 por ICL y 2,4,6-tris(2,4,6-tribromofenoxi)1,3,5-triazina comercializada como SR-245 por ICL. Estos no son solubles en acrilato de n-butilo y ácido acrílico en las condiciones descritas antes y no permiten obtener laminados transparentes.

Se prepararon laminados de vidrio uniendo dos hojas de vidrio flotado (de sosa y cal) de 30 x 30 cm, 4 mm de grosor nominal con cinta de doble cara de 1 mm de grosor. Se introdujo la composición que se describe en la tabla antes citada en el espacio intermedio usando un embudo. El curado se realizó en un horno UV convencional, la intensidad medida fue 1,5 - 2,5 mW/cm². El tiempo de curado fue de 20 - 25 minutos.

El ensayo denominado UL-94 es un ensayo normalizado para medir la inflamabilidad y se ha descrito en Underwriters Laboratories UL94, Test for flammability of Plastic Materials - UL94, 29 de julio de 1997, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia. En este ensayo, los materiales se clasifican como V0, V1 o V2 dependiendo del comportamiento de retardación de la llama.

Se prepararon muestras para UL-94 para un Ensayo de Quemado Vertical de 127 mm x 12,7 mm con un grosor de 1 mm. Se prepararon películas libres vertiendo la composición en un papel desprendible siliconado usando una cinta de 1 mm de grosor para soportar el líquido. El líquido se cubrió con una película de poliéster y se curó como se ha descrito antes en el presente documento. Después de curar, se cortaron a medida las muestras, se retiraron los papeles desprendibles siliconados y las películas de poliéster.

Se valoró el comportamiento de seguridad mediante un ensayo de resistencia al impacto similar a NBN S23-002 (=STS38), dejando caer una bola de acero de 2,2 kg desde una altura de 1,5 m sobre laminados de vidrio de sosa y cal de 30 cm x 30 cm como los descritos antes. El ensayo se repitió hasta que la bola de acero atravesó el laminado. El número de impactos se define como el número máximo de impactos que fue capaz de soportar el laminado antes de que la bola de acero lo atravesara.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10R	11R	12R
Acrilato de n-butilo	5	10	6	11	12	10	5	10	20	40	30(1)	15
Ácido acrílico	22	19	25	20	20	17	22	22	20	15		15
Uretano-acrilato	16	14	19	19	12	17	10	12	10	10	30	10
Retardador de llama	FR-513	FR-513	FR-513	FR-513	RB79+ FR513	RB79+ FR513	RB79+ FR513	RB79+ FR513	RB-79	Ncndx 30	Ncndx 30	Ncndx 30
Cantidad	57	57	50	49	15+41	15+41	13+50	13+41	50	35	40	60
Fotoiniciador	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
Aditivo	de 2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Aspecto de la composición	Solución/transparente homogénea	Ligera separación de fases/no homogénea										
Viscosidad a 25°C	137	80	144	140	79	191	88	21	59	10	133	114
Aspecto del laminado de vidrio	transparente	opaco										
UL vertical sobre película libre (1 mm de grosor)	V0		Sin clasificar ⁽²⁾	Sin clasificar ⁽²⁾	Sin clasificar ⁽²⁾							
Ensayo de resistencia al impacto	6	6	3	5	4	8	4	1			5	

(1) metacrilato de metilo en lugar de acrilato de n-butilo

(2) : sin clasificar - no se autoextinguíó

Como se puede apreciar a partir de los ejemplos anteriores, las composiciones de acuerdo con la invención permiten obtener laminados resistentes al impacto, transparentes que satisfacen los ensayos de retardación de la llama. Se han obtenido resultados similares con laminados preparados a partir de otros tipos de vidrios tales como vidrios ignífugos disponibles comercialmente como vidrios de borosilicato y cerámicos.

REIVINDICACIONES

1. Composición retardadora de llama curable por radiación que comprende
 - (i) al menos un precursor polimérico que comprende uno o más oligómeros que tienen uno o más grupos (met)acrilo o vinilo, y
 - (ii) al menos un aditivo retardador de llama halogenado que es soluble en dicha composición y que tiene una solubilidad en acrilato de n-butilo a 20 °C de al menos 10 g/l,

en la que la composición contiene de 20 a 80% en peso de uno o más de dichos aditivos retardadores de llama halogenados.
2. Composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los oligómeros se seleccionan de uretano-(met)acrilatos, poliéster-(met)acrilatos y epoxi-(met)acrilatos.
3. Composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el retardador de llama halogenado se selecciona de retardadores de llama halogenados que tienen además una solubilidad en ácido acrílico a 20 °C de al menos 10 g/l.
4. Composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el retardador de llama halogenado es un retardador de llama halogenado alifático.
5. Composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el retardador de llama halogenado es un alcohol halogenado.
6. Composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el retardador de llama halogenado es un retardador de llama bromado que presenta un contenido en bromo de al menos 40% en peso.
7. Composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el retardador de llama bromado es alcohol tribromoneopentílico.
8. Composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 20 a 80% en peso de uno o más precursores poliméricos seleccionados de dichos oligómeros y monómeros que comprenden uno o más grupos (met)acrilo.
9. Composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el precursor polimérico comprende al menos 20% en peso de uno o más monómeros (met)acrilados seleccionados de mono-, di-, tri- y/o tetra-(met)acrilatos.
10. Composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en la que el precursor polimérico comprende al menos 5% en peso de uno o más oligómeros seleccionados de uretano-(met)acrilatos, poliéster-(met)acrilatos y epoxi-(met)acrilatos.
11. Composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el oligómero se selecciona de uretano-(met)acrilatos y de epoxi-(met)acrilatos que tienen un alargamiento en la rotura de 10 a 500%.
12. Composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, en la que el oligómero es un uretano-acrilato alifático que tiene un peso molecular de 1000 a 10 000.
13. Composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición no contiene aditivos retardadores de llama que contienen fósforo.
14. Procedimiento para producir un laminado de vidrio que comprende las etapas de (i) proporcionar una composición retardadora de llama de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, (ii) disponer la composición retardadora de llama entre dos hojas, al menos una de las cuales es vidrio, y (iii) dejar curar la composición formando el polímero que forma la capa intermedia entre las hojas.
15. Laminado de vidrio que comprende al menos una capa intermedia obtenida con la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.