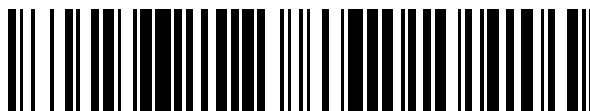


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 339**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5357 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09804554 .5**
96 Fecha de presentación: **03.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2313460**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2011**

54 Título: **Composiciones curables por radiación retardantes de llama**

30 Prioridad:
08.08.2008 EP 08105003

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2012

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

72 Inventor/es:
VAN DEN BERGEN, Hugues

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 378 339 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 retardantes de llama

La presente invención se refiere a composiciones retardantes de llama, así como a su uso para fabricar materiales estratificados de vidrio resistentes al fuego, y a los materiales estratificados de vidrio así obtenidos.

5 La técnica de estratificar hojas de vidrio, es decir, unir entre sí dos o más hojas de vidrio de modo permanente mediante una capa intermedia, es bien conocida, y se aplica generalmente. Tales materiales estratificados de vidrio se usan, por ejemplo, en aplicaciones de automoción y de construcción. La estratificación protege a la gente de las esquirlas en caso de rotura del vidrio, y permite también la mejora de las propiedades de resistencia al impacto o aislamiento acústico del acristalamiento. El vidrio estratificado puede fabricarse mediante resina líquida moldeada en el sitio, polimerizada in situ. En esta técnica, dos hojas de vidrio se unen mediante una cinta adhesiva de dos caras, que funciona también como espaciador. La cavidad creada de este modo entre las dos láminas se rellena luego con una resina líquida. La resina líquida luego polimeriza, el denominado "curado", por radiación o químicamente, mediante los catalizadores y aceleradores apropiados. Después de la compleción de la polimerización se forma una capa intermedia sólida. La naturaleza química de las resinas líquidas usadas para la estratificación del vidrio puede ser de diferentes clases, poliéster, poliuretano, silicona o acrílico. En la actualidad, las más generalmente aplicadas son las resinas UV, iniciadas por la acción de luz UV de baja intensidad. La radiación UV activa los monómeros reactivos del sistema, e inicia la polimerización. Los sistemas de resinas líquidas curables por UV se describen en, por ejemplo, el documento de patente EP0108631.

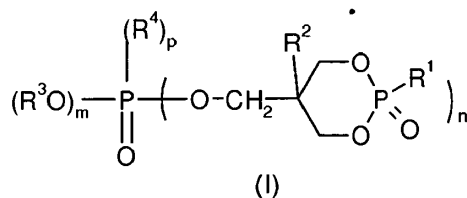
10 Los materiales estratificados de vidrio retardantes de llama se han descrito en, por ejemplo, el documento de patente WO 2004/035308.

15 Las composiciones retardantes de llama que tienen buenas propiedades retardantes de llama, es decir, que se dice que satisfacen el riguroso índice de inflamabilidad de UL94 V0, también se han descrito en el documento de patente WO 2005/054330. El documento de patente WO 2005/054330 se refiere a composiciones curables retardantes de llama, que comprenden al menos dos retardantes de llama que pertenecen a diferentes clases de compuestos, especialmente la combinación de retardantes de llama bromados con hidróxido de aluminio y compuestos que contienen fósforo. El uso de composiciones retardantes de llama halogenadas es menos deseado. En el fuego, los grupos de halógeno pueden generar productos de combustión tóxicos y corrosivos. Los gases corrosivos tienen un impacto tóxico sobre los organismos vivos. Además, estos productos de combustión corrosivos pueden causar un daño significativo, por ejemplo, a componentes electrónicos.

20 Por lo tanto, todavía hay una necesidad de encontrar vidrio resistente al fuego, que combine propiedades de alta resistencia al impacto y alta resistencia al fuego. Además, estos vidrios deben ser fáciles de preparar y de manipular, y deben ser transparentes.

25 El solicitante ha encontrado ahora que las composiciones que comprenden una combinación específica de ésteres de fosfonato cíclicos seleccionados y otros compuestos que contienen fósforo, permiten superar estos problemas, tienen una excelente resistencia al fuego en el ensayo UL94, y permiten fabricar materiales estratificados de vidrio resistentes al fuego que son transparentes y tienen una alta resistencia al impacto.

30 La presente invención se refiere por tanto a una composición piroretardante curable por radiación, que comprende al menos un precursor de polímero, al menos un piroretardante (A) seleccionado de ésteres de fosfonato cíclicos que responden a la fórmula (I):



40 en la que n es 1, 2 ó 3, m es 0, 1 ó 2 y p es 0 ó 1, con la condición de que n+m+p=3,

R¹ representa un alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con un grupo hidroxílico,

R² representa un alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,

45 R³ y R⁴, cada uno independientemente, representan un alquilo que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o hidroxilo, toliilo, xililo, bencilo, fenetilo, hidroxietilo, fenoxietilo o dibromofenoxietilo;

y al menos un pirorretardante (B) seleccionado de derivados de fósforo diferentes de los fosfonatos cíclicos de fórmula (I).

La composición pirorretardante comprende al menos un precursor de polímero seleccionado de monómeros y oligómeros que comprenden uno o más grupos (met)acrílicos. La expresión precursor de polímero se usa para designar un monómero u oligómero, o sus mezclas, que tienen una funcionalidad polimerizable adecuada, que comprende preferiblemente en los extremos de las cadenas, o lateralmente a lo largo de la cadena, uno o más grupos acrílico, metacrílico o vinílico.

Con la expresión "(met)acrilato" usada en la presente invención se quiere englobar tanto los compuestos de acrilato como los de metacrilato, así como sus mezclas.

La composición conforme a la invención contiene generalmente de 25 a 94% en peso de uno o más precursores de polímeros, preferiblemente de 45 a 90%, y lo más preferiblemente de 50 a 80% en peso.

Los monómeros son generalmente mono-, di-, tri- y/o tetra-(met)acrilatos. Los 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-dodecilo, (met)acrilato de octilo/decilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de nonilfenoletoxilato, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de Cardura, N-vinil-pirrolidona, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritrito, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de fenilglicidiléter, y sus derivados oxietilados o/y oxipropilados. Los preferidos son mono(met)acrilatos, especialmente ácido acrílico, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo. Los más preferidos son acrilato de n-butilo, ácido acrílico y acrilato de 2-etilhexilo.

La cantidad total de monómero(s) usado(s) como precursor(es) de polímero es generalmente de 0 a 100% en peso, con relación a la cantidad total de precursores de polímero usada en la composición. La cantidad de monómero(s) es preferiblemente al menos de 20% en peso, más preferiblemente al menos de 30%, y lo más preferiblemente al menos de 45% en peso de precursores de polímero. La cantidad total de monómero(s) usualmente no supera 95% en peso, preferiblemente no supera 90% en peso, del peso total de los precursores de polímero.

Los oligómeros preferidos en la composición conforme a la invención son los que tienen un peso molecular (PM) de 1000 a 10000. Los preferidos son los que tienen un PM de al menos 2000, especialmente los que tienen un PM de al menos 4000. Los oligómeros preferidos tienen un PM como máximo de 7000, más preferiblemente como máximo de 6000, determinado mediante cromatografía de penetración en gel (GPC).

El peso molecular promedio en número (Mn) dado anteriormente se mide mediante GPC (en THF sobre una columna de 3 x PL gel 5µm Mixed-D LS 300 x 7,5 mm, de intervalo de PM de 162 a 377400 g/mol, calibrada con patrones de poliestireno, at 40°C, usando un aparato Merck-Hitachi).

Los oligómeros preferidos se seleccionan de (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster y epoxi-(met)acrilatos, más particularmente (met)acrilatos de uretano y epoxi flexibles, que tienen una elongación de ruptura de 10 a 500%, más preferiblemente de 50 a 300%. La elongación de ruptura se mide mediante el ensayo de tracción de una película libre delgada del oligómero curada mediante radiación, conforme a la norma ASTM D 638.

Los (met)acrilatos de uretano son bien conocidos en la técnica, y son productos disponibles comercialmente. Los (met)acrilatos de uretano adecuados se han descrito, por ejemplo, en el documento de patente WO 2004/037599. Los ejemplos de (met)acrilatos de uretano adecuados son acrilatos de uretano EBECRYL[®]230 y EBECRYL[®]270, disponibles comercialmente en Cytec Surface Specialties. Los epoxi-(met)acrilatos, es decir, ésteres de (met)acrilato de resinas epoxídicas, también son bien conocidos en la técnica. Los epoxi-(met)acrilatos adecuados se han descrito, por ejemplo, en los *Technical Conference Proceedings - RadTech 2002: The Premier UV/EB, Conference & Exhibition*, Indianapolis, IN, EE.UU., 28 de abril-1 de mayo de 2002 (2002), 171-181, editora: RadTech International North America, Chevy Chase, Md.. Los ejemplos de un epoxi-(met)acrilato adecuado son los comercializados con los nombres EBECRYL[®]3708 y EBECRYL[®]3302.

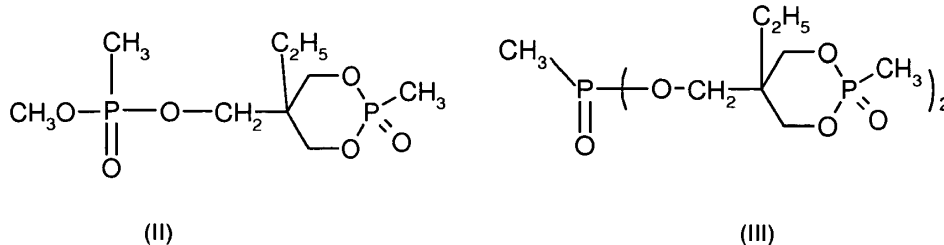
Los (met)acrilatos de uretano, especialmente los acrilatos de uretano alifáticos son particularmente preferidos.

La cantidad total de oligómero(s) usado(s) como precursor(es) de polímero en la composición es generalmente de 0 a 100% en peso, con relación a la cantidad total de precursores de polímero usada en la composición. La cantidad total de oligómero(s) es preferiblemente al menos de 5% en peso, más preferiblemente al menos de 10% en peso, con relación a la cantidad total de precursores de polímero usada en la composición. La cantidad de oligómero(s) preferiblemente no supera 80% en peso, más preferiblemente no supera 70% en peso, y lo más preferiblemente no supera 55% en peso, con relación a la cantidad total de precursores de polímero usada en la composición.

Las composiciones usadas en la presente invención comprenden preferiblemente al menos un oligómero y al menos un monómero tal como se ha descrito anteriormente en la presente invención como precursor de polímero.

El pirorretardante (A) usado en la composición conforme a la invención se selecciona preferiblemente de los compuestos de fórmula (I), en la que n es 1 ó 2, m es 0 ó 1 y p es 1. Los preferidos son compuestos en los que R¹, R², R³ y R⁴, cada uno independientemente, se seleccionan de grupos alquílicos que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono. Particularmente preferidos son en los que R² es etilo y R¹, R³ y R⁴ son metilo.

5 Especialmente preferidos son los compuestos que responden a las fórmulas (II) y (III), así como sus mezclas



Estos retardantes de llama se han descrito en los documentos de patente US 3.789.091 y US 3.849.368.

10 La composición pirorretardante curable por radiación contiene generalmente de 3 a 40% en peso de pirorretardante (A). La composición comprende preferiblemente al menos 5% en peso, y más preferiblemente al menos 10% en peso de pirorretardante (A). La cantidad total de pirorretardante (A) usualmente no supera 35% en peso.

El pirorretardante (B) se selecciona generalmente de fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, fosfitos y óxidos de fosfina, preferiblemente de fosfatos y fosfonatos orgánicos.

15 Los fosfatos ilustrativos que pueden usarse como retardantes de llama (B) incluyen ésteres de fosfato poliariílicos, tales como fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixililo, fosfato de cresilo y difenilo, fosfato de difenilo y xililo, fosfato de 2-bifenililo y difenilo, ésteres de fosfato poliariílicos alquilados, tales como fosfato de trifenilo butilado, fosfato de *t*-butilfenilo y difenilo, fosfato de bis(*t*-butilo) y fenilo, fosfato de tris(*t*-butilfenilo), fosfato de tris(2,4-di-*t*-butilfenilo), fosfatos de trifenilo isopropilados, fosfato de trifenilo *t*-butilados isopropilados, fosfatos de trifenilo *t*-butilados, fosfato de difenilo e isopropilfenilo, fosfato de bis(isopropilfenilo) y fenilo, fosfato de difenilo y 3,4-diisopropilfenilo, fosfato de tris(isopropilfenilo), fosfato de difenilo y (1-metil-1-feniletil)fenilo, fosfato de difenilo y nonilfenilo, fosfato de difenilo y 4-[4-hidroxifenil(propano-2,2-diilo)]fenilo, fosfato de difenilo y 4-hidroxifenilo, bis(fosfato de difenilo) de resorcinol, bis(fosfato de difenilo) de bisfenol A, bis(fosfato) de bis(ditolil)isopropilidendi-*p*-fenileno, bis(fosfato) de O,O',O',O'-tetraquis(2,6-dimetilfenil)-O,O'-*m*-fenileno, ésteres de fosfato alquilarílicos tales como fosfato de 2-etilhexilo y difenilo, fosfato de difenilo e isodecilo, fenetilamidofosfato de dietilo, fosfato de fenilo y diisodécilo, fosfato de dibutilo y fenilo, fosfato de difenilo y metilo, fosfato de butilo y difenilo, fosfato de difenilo y octilo, fosfato de difenilo e isooctilo, fosfato de difenilo e isopropilo, fosfato de dodecilo y difenilo, fosfato de tetradécilo y difenilo, fosfato de cetilo y difenilo, fosfatos de difenilo cresílicos de ácidos de alquitrán, ésteres de fosfato trialquílicos, tales como fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tri(butoxi)etilo, 3-(dimetilfosfona)-*N*-metilolpropionamida y fosfato cíclico de pentaeritrito.

20 25 30 Los fosfonatos ilustrativos que pueden usarse como retardantes de llama (B) son metilfosfonatos de dimetilo, etilfosfonato de dietilo, bis(hidroxietil)aminometilfosfonato de dietilo, (2-oxopropil)fosfonato de dietilo, propilfosfonato de dimetilo.

Los fosfitos ilustrativos son fosfitos de alquilo y fosfitos de arilo, tales como fosfito de trifenilo.

35 El pirorretardante (B) se selecciona preferiblemente de fosfatos y fosfonatos orgánicos, especialmente de ésteres de fosfato alquílicos, ésteres de fosfato arílicos, ésteres de fosfato alquilarílicos, ésteres de fosfonato alquílicos, ésteres de fosfonato arílicos y ésteres de fosfonato alquilarílicos.

Son particularmente preferidos los ésteres de fosfato poliariílicos, más preferiblemente ésteres de fosfato derivados de bisfenol A, tales como bis(fosfato de difenilo) de bisfenol A.

40 La composición curable por radiación pirorretardante contiene generalmente de 3 a 35% en peso de pirorretardante (B). La composición curable por radiación pirorretardante contiene preferiblemente de manera general al menos 5% en peso, y más preferiblemente al menos 10% en peso, de pirorretardante (B). La cantidad total de pirorretardante (B) usualmente no supera 30% en peso.

El cociente en peso entre el pirorretardante (A) y el pirorretardante (B) en la composición curable por radiación es usualmente de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,2 a 2, más preferiblemente de 0,5 a 1.

45 La composición curable por radiación pirorretardante conforme a la presente invención no tiene preferiblemente precursores curables por radiación que contienen halógenos ni retardantes de llama que contienen halógenos.

- Las composiciones conforme a la presente invención comprenden generalmente un iniciador fotoquímico y/o un iniciador químico. Los iniciadores fotoquímicos (también denominados fotoiniciadores) son compuestos que pueden generar radicales por absorción de luz, típicamente luz UV. Los iniciadores fotoquímicos típicos se describen en "The chemistry of free radical polymerization", editado por Graeme Moad y David H.Solomon; Pergamon (1995), páginas 84 a 89. Alternativamente, la misma composición sin fotoiniciador puede curarse mediante haz de electrones.
- Los iniciadores químicos son típicamente azocompuestos o peróxidos, que se descomponen en radicales mediante la aplicación de calor, luz o un proceso redox. Los mecanismos se describen en "The chemistry of free radical polymerization", editado por Graeme Moad y David H.Solomon; Pergamon (1995), páginas 53-95.
- La composición conforme a la invención contiene típicamente de 0 a 5% en peso de al menos un fotoiniciador. Preferiblemente, la cantidad de fotoiniciador en la composición está comprendida entre 0,01 y 3% en peso.
- La composición curable por radiación conforme a la presente invención puede contener también otros compuestos, tales como promotores de la adhesión, estabilizantes, antioxidantes y absorbentes de UV. La cantidad de otros compuestos usualmente no supera 10% en peso. Preferiblemente, la composición comprende de 0,01 a 3% en peso de promotor de la adhesión, especialmente los seleccionados de silanos.
- La composición curable por radiación conforme a la invención se prepara generalmente añadiendo el(los) pirorretardante(s) a uno o más del (los) precursor(es) de polímero, especialmente a uno o más del (los) monómero(s) o a una mezcla de los precursores de polímero, hasta que se obtiene una disolución de una sola fase. La mezcla de hace generalmente a una temperatura de 5 a 100°C. Alternativamente, el(los) pirorretardante(s) puede(n) disolverse en parte del (los) precursor(es) de polímero, y luego el resto del (los) precursor(es) de polímero se añade(n) a la mezcla. Alternamente, el (los) precursor(es) de polímero puede(n) añadirse al (los) pirorretardante(s).
- La composición pirorretardante curable por radiación tiene generalmente una viscosidad a 25°C desde 1 hasta 10000 mPa.s, preferiblemente desde 10 hasta 1000 mPa.s, más preferiblemente desde 10 hasta 250 mPa.s, determinada usando un viscosímetro de cono y plato.
- Las composiciones retardantes de llama curables por radiación conforme a la presente invención permiten satisfacer la clasificación V2 y superior (V1 e incluso V0) del ensayo UL-94 con 1 mm de grosor de película. Las composiciones permiten producir capas transparentes. La composición conforme a la invención muestra propiedades retardantes de llama mejoradas, alta resistencia al impacto, aislamiento acústico, resistencia al envejecimiento y adhesión sobre materiales estratificados.
- Las composiciones curables por radiación conforme a la invención son por lo tanto adecuadas para un gran número de aplicaciones, tales como resina de moldeo para materiales estratificados de vidrio, y más específicamente para materiales estratificados de vidrio, materiales estratificados de policarbonato, adhesivos curables por UV resistentes al fuego, y revestimientos retardantes de llama.
- Las composiciones curables por radiación conforme a la invención son particularmente útiles para fabricar materiales estratificados, especialmente materiales estratificados de vidrio.
- Por materiales estratificados de vidrio se entiende materiales estratificados que comprenden al menos una hoja de vidrio.
- En la presente descripción, la expresión "vidrio" se usa para designar objetos hechos de vidrio o de aspecto de vidrio. Pueden usarse objetos con aspecto de vidrio, tales como paneles de policarbonato, pero son menos preferidos debido a su mal comportamiento en caso de fuego. Los objetos de vidrio pueden fabricarse de vidrio ordinario de sosa y cal (vidrio flotado), templado o no, o de vidrio especial tal como vidrio de borosilicato (templado o no) o vidrios cerámicos, y vidrio armado. También puede usarse para la estratificación de acristalamientos resistentes al fuego que comprenden capas intermedias intumescientes inorgánicas y orgánicas.
- Los materiales estratificados incluyen también materiales estratificados de piedra/vidrio.
- La presente invención proporciona también un método para producir un material estratificado conforme a la invención, que comprende las etapas de (i) proporcionar una composición pirorretardante como se ha descrito anteriormente en la presente invención; (ii) colocar la composición pirorretardante entre dos hojas, al menos una de las cuales es vidrio, y (iii) dejar curar la composición para formar el polímero que forma la capa intermedia entre las hojas.
- Las etapas (i), (ii) y (iii) implicadas en el método reivindicado no son necesariamente etapas distintas, consecutivas, y separadas. En una realización preferida, la composición curable puede colocarse entre las hojas, dejar que cure por irradiación con luz UV, para formar un material estratificado que comprende una capa de composición curada "capa intermedia" que une las hojas entre sí.

- 5 La composición pirorretardante es más preferiblemente "moldeada" en un elemento de moldeo que comprende dos láminas externas opuestas, espaciadas y separadas entre ellas mediante un espaciador periférico, y curada en el elemento. Tales técnicas son bien conocidas y se describen en, por ejemplo, los documentos de patente GB-A-2015417 y GB-A-2032844, y en el documento de patente EP-A-0200394. El curado se lleva a cabo preferiblemente por irradiación, más preferiblemente mediante luz UV, especialmente por la acción de luz UV de baja intensidad. Típicamente, se usa una intensidad de 1 a 10, preferiblemente de 1,5 a 2,5, mW/cm².
- Típicamente, el tiempo de estancia en el horno de UV es desde 5 hasta 60, preferiblemente desde 15 hasta 30 minutos.
- 10 Conforme a una variante de la invención, pueden usarse materiales estratificados de múltiples láminas, es decir, materiales estratificados que comprenden más de una hoja de vidrio y/o más de una otra hoja. Las hojas de vidrio usadas en la presente invención pueden ser de la misma naturaleza o diferente. Por ejemplo, vidrio flotado/vidrio cerámico o vidrio de borosilicato. En estos materiales estratificados de múltiples láminas, que comprenden varios materiales estratificados unidos unos con otros con una capa intermedia, cada capa intermedia puede ser de la misma composición o de diferente composición, pirorretardante o no.
- 15 El vidrio usado en la presente invención puede estar templado o no.
- Se ha observado que una composición curable por radiación que comprende un componente pirorretardante, permite unir entre sí las dos láminas de vidrio, y formar un material estratificado que presenta una combinación ventajosa de propiedades deseadas para materiales estratificados retardantes de llama. La presente invención se refiere también a materiales estratificados de vidrio que comprenden al menos una capa intermedia obtenida a partir de la composición pirorretardante conforme a la invención. Los materiales estratificados conforme a la invención presentan buena resistencia al fuego. También tienen una resistencia al impacto y prestaciones de seguridad al impacto mejoradas significativamente. No tienen halógenos.
- 20 Los materiales estratificados conforme a la invención son fáciles de manipular y pueden cortarse a la medida cuando el vidrio no está templado.
- 25 La composición curable por radiación pirorretardante debe ser transparente cuando se necesita un producto transparente, es decir, cuando la capa intermedia de un material estratificado resistente al fuego ha de usarse como ventana. La expresión "transparente" se usa en la presente invención para describir productos y materiales que transmiten la luz, de modo que sean adecuados para aplicaciones de acristalamientos que proporcionen una clara visión a través siendo transparentes, incoloros o no.
- 30 Una gran ventaja técnica del sistema de resina líquida es que la cavidad entre los dos vidrios está completamente rellena con la resina líquida, y la forma o aspereza de las superficies de los vidrios no es importante para la unión con la capa intermedia de resina. La incorporación de promotor(es) de adhesión, lo más a menudo silanos apropiados, permite que se cree un enlace químico entre las funciones de silanol (- Si-OH) sobre la superficie del vidrio, y la capa intermedia.
- 35 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, no limitantes.
- Las composiciones de los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 8R a 12R se han preparado mezclando los diferentes compuestos, como se describe en la Tabla 1 siguiente. A menos que se especifique de otra manera, las cantidades de los diferentes compuestos se dan en g.

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8R	9R	10R	11R	12R
acrilato de n-butilo		40	33	0	40	40	40		40	40	48,5	15
acrilato de etilhexilo	40			35				59				
ácido acrílico	15	15	17	15	15	15	15	12	15	15	15	15
EBECRYL [®] 230	10	10	11	10	10	10	10	7,6	10	10	10	10
AMGARD [®] CU	20	20	17	25	20	20	20	20	35		26,5	
NCENDX [®] P-30	15	15	22	15						35		60
fosfato de trifenilo					15							
fosfito de trifenilo						15						
CYAGARD [®] RF 1243							15					
Silano		2			2	2	2		2	2	2	2
FI	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
% de P	5,3	5,3	5,4	6,3	5,4	5,5	6,2	4,0	6,4	3,1	5,3	5,3

EBECRYL[®]230 es un acrilato de uretano difuncional alifático, con una flexibilidad mejorada. NCENDEX[®]P-30 es un éster de fosfato pirorretardante con marca registrada, de Albermarle, que contiene 8,9% en peso de P; AMGARD[®]CU es una mezcla de ésteres de fosfonato cíclicos de Rhodia, que contiene 20% en peso de P, CYAGARD[®]RF1243 es un óxido de fosfina comercializado por CYTEC, FI es un fotoiniciador comercializado con el nombre ADDITOL[®]CPK. % de P representa el % en peso de P presente en la composición.

5 Se determinaron las propiedades de estas composiciones, y se presentan en la tabla 2. Las viscosidades se determinaron usando un viscosímetro de cono y plato (Modular Compact Rheometer MCR-100; cono usado: cono CP50-1; velocidad de cizallamiento: 20 s⁻¹).

10 El denominado ensayo UL-94 es un ensayo habitual para determinar la inflamabilidad, y se ha descrito en *Underwriters Laboratories UL94, Test for flammability of Plastic Materials -UL94*, Jul.29, 1997, la descripción del cual se incorpora por la presente en la presente invención por referencia. En este ensayo, los materiales se clasifican como V0, V1 o V2, dependiendo de las prestaciones retardantes de llama.

15 Se prepararon muestras para UL94 para el ensayo de quemado vertical de 127 mm x 12,7 mm, con un grosor de película de 1 mm. Se prepararon películas independientes vertiendo la composición sobre un papel siliconado, usando una cinta de 1 mm de grosor para contener el líquido. El líquido se cubrió con una película de poliéster, y se curó con luz UV en un horno de UV convencional, y la intensidad fue de 1,5 - 2,5 mW/cm² durante 20 - 25 minutos. Después del curado, las muestras se cortaron a medida, y se retiraron el papel siliconado y las películas de poliéster. NC significa no clasificado, quiere decir que no fueron ni V0, V1 ni V2.

20 Se fabricaron materiales estratificados de vidrio uniendo dos hojas de vidrio de sosa y cal (flotado) de 30 x 30 cm, de grosor nominal de 4 mm, con cinta de dos caras de 1 mm de espesor. La composición como se describe en la tabla mencionada anteriormente se introdujo en el espacio intermedio usando un embudo. El curado se llevó a cabo en un horno de UV convencional, y la intensidad medida sobre la capa intermedia fue de 1,5 - 2,5 mW/cm². El tiempo de curado fue de 20 - 25 minutos.

El aspecto de los materiales estratificados de vidrio se presenta en la tabla 2: trans significa que se obtuvieron materiales estratificados transparentes; turbidez significa que se obtuvieron materiales estratificados turbios; opaco significa que los materiales estratificados obtenidos fueron casi opacos.

25 Las prestaciones de seguridad de los materiales estratificados de vidrio se evaluó mediante un ensayo de impacto similar al NBN S23-002(=STS38), dejando caer una bola de acero de 2,2 kg desde una altura de 1,5 m sobre los materiales estratificados de vidrio de sosa y cal de 30 cm x 30 cm descritos anteriormente. Se repitió el ensayo hasta que la bola de acero pasó a través del material estratificado. El número de impactos se define como el máximo número de impactos que el material estratificado fue capaz de resistir antes de que la bola pasara a través de él.

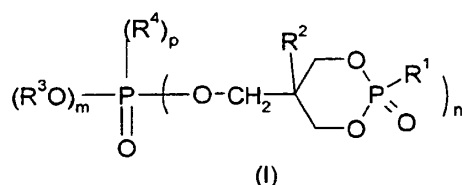
Tabla 2

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8R	9R	10R	11R	12R
Viscosidad a 25°C	36	18	27	51	7	7			19	10	9	114
Resistencia al impacto	3		5	2				1				
Aspecto del material estratificado	trans	trans	trans	trans	trans	trans	trans	trans	turbid	trans	turbid	opaco
UL 94 vertical	V1	V0	V0	V1	V0	V0		NC	V1	NC	V1	NC

5 Los resultados presentados en la tabla 2 muestran que las composiciones que comprenden al menos 2 retardantes de llama conforme a la invención, permiten obtener materiales estratificados transparentes que tienen muy buena resistencia a las llamas, con una película que logra una clasificación UL 94 de V1 o mejor (V0), y que tiene al mismo tiempo una buena resistencia al impacto.

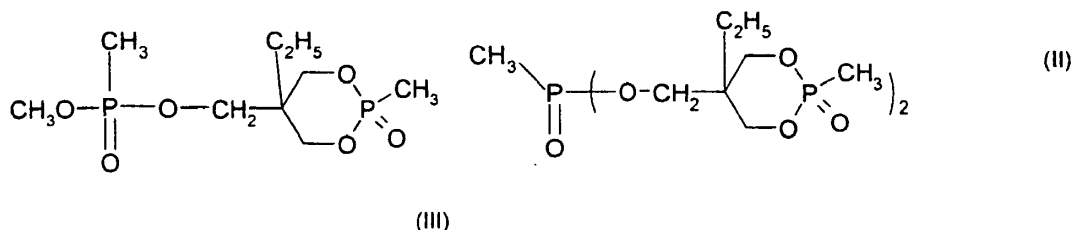
REIVINDICACIONES

1.- Composición piroretardante curable por radiación, que comprende al menos un precursor de polímero seleccionado de monómeros y oligómeros que comprenden uno o más grupos (met)acrílicos, al menos un piroretardante (A) seleccionado de ésteres de fosfonato cíclicos que responden a la fórmula (I):



- 5 en la que n es 1, 2 ó 3, m es 0, 1 ó 2 y p es 0 ó 1, con la condición de que n+m+p=3,
- R¹ representa un alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con un grupo hidroxílico,
- R² representa un alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,
- 10 R³ y R⁴, cada uno independientemente, representan un alquilo que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o hidroxilo, toliilo, xililo, bencilo, fenetilo, hidroxietilo, fenoxietilo o dibromofenoxietilo;
- y al menos un piroretardante (B) seleccionado de derivados de fósforo diferentes de los fosfonatos cíclicos de fórmula (I).

- 15 2.- Composición curable por radiación conforme a la reivindicación 1, en la que el piroretardante (A) se selecciona de los compuestos de fórmula (I) en la que n es 1 ó 2, m es 0 ó 1 y p es 1.
- 3.- Composición curable por radiación conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el piroretardante (A) se selecciona de los compuestos de fórmulas (II) y (III), así como de sus mezclas.



- 20 4.- Composición curable por radiación conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el piroretardante (B) se selecciona de fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, fosfitos y óxidos de fosfina.
- 5.- Composición curable por radiación conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el piroretardante (B) se selecciona de ésteres de fosfato alquílicos, ésteres de fosfato arílicos, ésteres de fosfato alquilarílicos, ésteres de fosfonato alquílicos, ésteres de fosfonato arílicos, y ésteres de fosfonato alquilarílicos.
- 25 6.- Composición curable por radiación conforme a la reivindicación 5, en la que el piroretardante (B) se selecciona de ésteres de fosfato poliarílicos derivados del bisfenol A.
- 7.- Composición curable por radiación conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 25 a 94% en peso de uno o más precursores de polímero, de 3 a 40% en peso de piroretardante (A) y de 3 a 35% en peso de piroretardante (B).
- 30 8.- Composición curable por radiación conforme a la reivindicación 7, en la que el precursor de polímero comprende al menos 20% en peso de uno o más monómeros seleccionados de mono-, di-, tri- y/o tetra-(met)acrilatos.
- 9.- Composición curable por radiación conforme a la reivindicación 7 ó 8, en la que los monómeros se seleccionan de mono(met)acrilatos.
- 35 10.- Composición curable por radiación conforme a las reivindicaciones 7 a 9, en la que el precursor de polímero comprende al menos 5% en peso de uno o más oligómeros con un peso molecular promedio en número de 1000 a 10000, determinado conforme al método de la descripción.

- 11.-** Composición curable por radiación conforme a la reivindicación 10, en la que los oligómeros se seleccionan de (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster y epoxi-(met)acrilatos.
- 12.-** Composición curable por radiación conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el precursor de polímero comprende al menos un oligómero y al menos un monómero.
- 5 **13.-** Método para producir un material estratificado conforme a la invención, que comprende las etapas de (i) proporcionar una composición pirorretardante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12; (ii) colocar la composición pirorretardante entre dos hojas, al menos una de las cuales es vidrio, y (iii) dejar curar la composición para formar el polímero que forma la capa intermedia entre las hojas.
- 10 **14.-** Materiales estratificados de vidrio que comprenden al menos una capa intermedia obtenida a partir de la composición pirorretardante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.