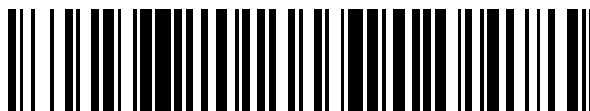


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 371**

51 Int. Cl.:

C09K 21/12 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2007** **E 07118106 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014** **EP 1916286**

54 Título: **Masas moldeables curables, retardantes a las llamas**

30 Prioridad:

20.10.2006 DE 102006049519

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.03.2015

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

HANSEL, JAN-GERD y
MAUERER, OTTO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 531 371 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

Masas moldeables curables, retardantes a las llamas

5 La invención se refiere a un agente ignífugo libre de halógenos para masas moldeables curables, al uso de tales agentes ignífugos para el acabado retardante a las llamas de masas moldeables curables, a un procedimiento para la fabricación de masas moldeables curables retardantes a las llamas, libres de halógenos así como a las masas moldeables curables retardantes a las llamas, libres de halógenos.

10 Las masas moldeables curables a base de resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas o poliuretanos se usan para la fabricación de revestimientos, productos semiacabados y componentes que pueden estar reforzados con fibras de vidrio. Los productos curados se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas, su baja densidad, amplia resistencia a productos químicos y su excelente calidad de superficie. Estas propiedades así como el precio favorable han conducido a que sustituyan cada vez más a los materiales metálicos en las áreas de aplicación de vehículos sobre carriles, construcción y aeronáutica.

15 Dependiendo del respectivo campo de aplicación se exigen a las masas moldeables curables y a los productos curados que pueden fabricarse a partir de las mismas distintos requerimientos con respecto a las propiedades mecánicas, eléctricas y técnicas de protección contra incendios.

20 Los requerimientos de la protección contra las llamas de materiales de construcción, componentes y materiales son extensos. Así pueden clasificarse por ejemplo materiales de construcción y componentes de acuerdo con la norma DIN 4102, componentes para aparatos eléctricos de acuerdo con la norma UL 94 o IEC-60695-2 y componentes para vehículos sobre carriles de acuerdo con la norma DIN 5510 y pueden acabarse correspondientemente de manera retardante a las llamas para su aplicación. Se exigen requerimientos especiales por ejemplo al acabado de aeronaves (por ejemplo FAR 25.853) o barcos (por ejemplo IMO A.652(16)). Un resumen sobre numerosas pruebas y requerimientos lo ofrece por ejemplo Jürgen Troitzsch, "Plastics Flammability Handbook", 2004, Carl Hanser Verlag, Múnich.

25 Adicionalmente aumentan los requerimientos en la protección contra incendios cada vez más. Así, por ejemplo las nuevas normas europeas, que deben reemplazar las normas de prueba nacionales anteriores, exigen requerimientos claramente superiores a la protección contra incendios. Así exige el ensayo SBI (norma EN 13823) por ejemplo no sólo una consideración del comportamiento contra incendios, sino también de la densidad de humo. La nueva norma prevista para vehículos sobre carriles (prEN 45545) considera por ejemplo la densidad de gas de humo y la toxicidad de gas de humo. Los requerimientos en la toxicidad de gas de humo que se determina de manera múltiple a través de la medición entre otras cosas de las concentraciones de ácidos hidrácidos en el gas de humo, pueden hacer imposible por ejemplo el uso de agentes ignífugos que contienen halógenos probados. Es decir, para muchos campos de aplicación debe revisarse un acabado de protección frente a la llama probado y que funciona con respecto a nuevos requerimientos normativos.

30 Se conoce por ejemplo ajustar resinas de poliéster insaturadas de manera retardante a las llamas debido a que se usan ácidos que contienen bromo o cloro o componentes alcohol. Ciertos ejemplos de esto son ácido hexafluoroendometileno tetrahidroftálico (ácido HET), ácido tetrabromoftálico o dibromoneopentilglicol. En el caso de resinas epoxídicas se consigue el retardo a las llamas según el estado de la técnica en la mayoría de los casos mediante incorporación de tetrabromo-bisfenol-A como componente alcohol. Como sinergista se usa con frecuencia el trióxido de antimonio. Es desventajoso en tales resinas que contienen bromo o cloro que en caso de incendios se produzcan gases corrosivos que pueden conducir a daños considerables de componentes electrónicos, por ejemplo de relés. También es esencialmente desventajoso que en condiciones desfavorables puedan producirse dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados o polibromados. Los aditivos que contienen antimonio son indeseados por motivos toxicológicos.

35 Existe por consiguiente una necesidad creciente de masas moldeables curables retardantes a las llamas y libres de halógenos que puedan procesarse entonces para dar productos finales retardantes a las llamas.

40 Por el estado de la técnica, por ejemplo por Becker / Braun, Kunststoff Handbuch Duroplaste, volumen 10, pág. 180, pág. 291, pág. 314, pág. 326, Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 1988, se conoce que se acaban masas moldeables de resinas de poliéster insaturadas con cargas tales como por ejemplo hidróxido de aluminio. Mediante la separación de agua del hidróxido de aluminio a temperaturas más altas se consigue con ello un cierto retardo a las llamas. Con contenidos en carga muy altos de 150 a 400 partes de hidróxido de aluminio por 100 partes de resina de poliéster insaturada puede conseguirse entonces una autoextinción y una baja densidad de gas de humo. Son desventajosos en tales sistemas el alto peso específico de todo el material y la alteración de las propiedades mecánicas. Los altos contenidos en carga reducen también la permeabilidad a la luz del material. Esto es desventajoso para algunos componentes, tales como por ejemplo cúpulas de iluminación. De manera condiciona por la alta viscosidad de tales resinas de poliéster no curadas, insaturadas con hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio como agente ignífugo, se configura con dificultad el procesamiento cuando la resina se usa para la inyección o inmersión. Tampoco puede trabajarse con tales formulaciones según el procedimiento de inyección.

El procedimiento de inyección mencionado anteriormente está caracterizado por que entre dos cajas de molde fijas se colocan refuerzos de fibras de vidrio y se inyecta una masa de reacción que puede curarse en frío tras el cierre de las cajas de molde en la cavidad rellena en parte por el refuerzo de fibras de vidrio. Naturalmente es condición previa para ello una mezcla de resina de poliéster insaturada que puede fluir o que puede bombearse (como masa de reacción).

Como materiales de refuerzo se usan hoy en día predominantemente esteras de vidrio textil con aglutinantes insolubles en estireno. También son adecuadas esteras sinfín y tejidos con distintos pesos por unidad de superficie.

Para obtener resinas de poliéster insaturadas retardantes a las llamas, libres de halógenos con contenidos en carga más bajos puede sustituirse el hidróxido de aluminio parcial o totalmente por otros agentes ignífugos. Por el documento US 3.909.484 se conoce la combinación de hidróxido de aluminio con fosfatos de alquilo. En el documento EP-A 0 308 699 se describe la combinación de hidróxido de aluminio con polifosfato de amonio. Según el documento DE-A 2 159 757 son adecuadas mezclas de hidróxido de aluminio con 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina para la fabricación de resinas de poliéster insaturadas retardantes a las llamas. El uso de fósforo rojo como agente ignífugo para resinas de poliéster insaturadas se conoce, por ejemplo por el documento EP-A 0 848035. Es desventajoso a este respecto el difícil procesamiento del fósforo rojo auto-inflamable, su tendencia a formar fosfuro de hidrógeno tóxico y su color rojo intrínseco.

Todas las resinas de poliéster insaturadas mencionadas anteriormente así como los procedimientos descritos para su fabricación presentan sin embargo el inconveniente considerable de que contienen todavía contenidos en cargas muy altos y por tanto no pueden moldearse para obtener los productos deseados por medio de los procedimientos de inyección ampliamente extendidos de manera industrial. Todas las combinaciones conocidas hasta ahora de hidróxido de aluminio con otros agentes ignífugos u otros sistemas de agentes ignífugos no pueden procesarse o sólo difícilmente de esta manera y modo.

En el documento CA 2 334 274 se propone grafito expansible como agente ignífugo para resinas de poliéster insaturadas. Aunque en este caso puede conseguirse el retardo a las llamas deseado con contenidos en carga muy bajos, esta solución sigue siendo limitada a aplicaciones especiales. Las partículas de grafito expansible extremadamente gruesas en comparación con los agentes ignífugos sólidos habituales dificultan o impiden un procesamiento según el procedimiento de inyección, proyección o inmersión. Es desventajoso también el color propio negro del grafito expansible.

El documento WO 97/31056 describe la combinación de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina con aditivos que contienen fósforo, por ejemplo fosfato de etilendiamina, como agente ignífugo para resinas de poliéster insaturadas, libres de halógenos. Como cantidad eficaz más baja de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina se menciona el 15 % en peso con respecto a toda la preparación de resina, preferentemente el 20 % en peso. En los ejemplos del documento WO 97/31056, la cantidad más baja de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina asciende al 20 % en peso.

Los documentos EP-A 1 403 309 y EP-A 1 403 310 reivindican masas duroplásticas retardantes a las llamas por ejemplo a base de resinas de poliéster insaturadas o de resinas epoxídicas que contienen como agente ignífugo una combinación de sales de ácido fosfínico con sinérgicas. Las sales de ácido fosfínico se caracterizan por una alta estabilidad térmica hasta por encima de 300 °C. Éstas se usan por tanto por ejemplo en el acabado retardante a las llamas de poliamida. Para la preparación de sales de ácido fosfínico es necesaria una síntesis costosa, de múltiples etapas que ha de realizarse con medidas de protección especiales debido a la manipulación de compuestos de fósforo de baja calidad. El alto gasto técnico asociado a ello y los altos costes no pueden justificarse con el uso en resinas de poliéster insaturadas, dado que no es necesaria una estabilidad térmica especial. Una masa moldeable curable según el documento EP-A 1 403 309 o el documento EP-A 1 403 310 perdería con ello su ventaja mencionada anteriormente de los bajos costes.

El documento DE-A 34 09 434 da a conocer masas de intumescencia que contienen aceites o grasas espesados con minerales, en el que se describe de acuerdo con el ejemplo 2 la preparación de una mezcla de fosfato de etilendiamina, melamina y fosfato de melamina como masilla térmicamente estable y dimensionalmente estable.

Por tanto es objetivo de la presente invención poner a disposición masas moldeables curables retardantes a las llamas y libres de halógenos que cumplen las normas de protección contra las llamas válidas en distintos sectores con un procesamiento posterior en productos finales ya con un contenido en carga bajo, en particular un contenido en carga inferior al 15 % en peso con respecto a toda la masa moldeable. Además deben ofrecer las masas moldeables curables retardantes a las llamas la posibilidad de procesar posteriormente éstas según el procedimiento de proyección, inmersión e inyección. Las influencias que resultan del uso en particular de agentes ignífugos sólidos sobre las masas moldeables y materiales, tales como por ejemplo aumento de la viscosidad de la masa moldeable o empeoramiento de las propiedades mecánicas de las masas moldeables curadas, deben mantenerse tan bajas como sea posible. Finalmente es objetivo de la invención conseguir los fines mencionados usando materias primas económicas y accesibles de manera técnicamente sencilla.

Sorprendentemente se encontró que pueden fabricarse masas moldeables curables retardantes a las llamas, libres de halógenos con contenidos en cargas extremadamente bajos, cuando se usa como agente ignífugo una combinación de fosfato de etilendiamina y al menos dos aditivos adicionales.

5 La invención se refiere a un agente ignífugo libre de halógenos para masas moldeables curables, caracterizado por que se trata de una combinación de fosfato de etilendiamina con al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado del grupo dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato de tetrafenil-bisfenol A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo, y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos.

15 El término "libre de halógenos" designa compuestos en cuyas moléculas no están contenidos los átomos de flúor, cloro, bromo y yodo. Preferentemente se preparan los agentes ignífugos de acuerdo con la invención a partir de materias primas técnicas. Estas materias primas técnicas pueden contener impurezas que contiene halógenos de manera condicionada por la preparación, sin embargo corresponden a no más de 1.000 ppm de halógeno con respecto a todo el agente ignífugo.

20 Como fosfato de etilendiamina se entiende de acuerdo con la invención el producto de neutralización de etilendiamina y ácido ortofosfórico. Puede fabricarse de manera muy sencilla a partir de los componentes, tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 104 350, y pueden disponerse comercialmente.

25 Preferentemente se usa fosfato de etilendiamina con un tamaño de partícula de 0,1 μm a 1.000 μm , de manera especialmente preferente de 0,5 μm a 250 μm .

Los compuestos de fósforo libres de halógenos mencionados pueden usarse también como mezclas discrecionales de estas sustancias. Los compuestos de fósforo libre de halógenos pueden prepararse todos fácilmente según procedimientos conocidos y/o están muy disponibles comercialmente.

30 Preferentemente, el compuesto de fósforo libre de halógenos es un líquido con una viscosidad inferior a 10.000 mPas a 20 °C, de manera especialmente preferente asciende la viscosidad a menos de 1.000 mPas a 20 °C.

35 En el caso del compuesto de nitrógeno libre de halógenos se trata de un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por urea, cianurato de urea, guanidina, alantoína, glicourilo, dicianodiamida, ácido cianúrico o sus derivados, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, ácido isocianúrico o sus derivados, cianurato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, melam, melam, melón, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina y polifosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina. Estas sustancias están todas muy disponibles comercialmente.

40 Preferentemente, en el caso del compuesto de nitrógeno libre de halógenos se trata de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina.

Preferentemente, el agente ignífugo de acuerdo con la invención contiene de 1 a 98 partes en masa de fosfato de etilendiamina, de 1 a 98 partes en masa de compuesto de fósforo libre de halógenos y de 1 a 98 partes en masa de compuesto de nitrógeno libre de halógenos por 100 partes en masa de agente ignífugo. Además, el agente ignífugo puede contener otras sustancias, por ejemplo hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio o ácido bórico o sus sales.

50 La invención se refiere igualmente al uso de agentes ignífugos que contienen fosfato de etilendiamina en combinación con al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado del grupo dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato de tetrafenilbisfenol-A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo, y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos para el acabado retardante a las llamas de masas moldeables curables y los cuerpos moldeados, laminados o revestimientos que pueden fabricarse partir de las mismas mediante curado.

Preferentemente, estos cuerpos moldeados, laminados o revestimientos están reforzados mediante fibras de vidrio.

60 La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la fabricación de masas moldeables curables retardantes a las llamas y libres de halógeno, caracterizado por que se mezclan las materias primas conocidas para la fabricación de masas moldeables curables con un agente ignífugo que está constituido por una combinación de fosfato de etilendiamina con al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado del grupo dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato

de tetrafenil-bisfenol A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo, y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos. A este respecto pueden usarse los componentes de la combinación de agente ignífugo individualmente o en forma de mezclas discrecionales.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferentemente de 1 a 100 partes en masa de fosfato de etilendiamina, de 1 a 20 partes en masa de compuesto de fósforo libre de halógenos y de 1 a 50 partes en masa de compuesto de nitrógeno libre de halógenos por 100 partes en masa de masa moldeable curable.

10 De manera especialmente preferente se usan de 5 a 50 partes en masa de fosfato de etilendiamina, de 1 a 10 partes en masa de compuesto de fósforo libre de halógenos y de 5 a 30 partes en masa de compuesto de nitrógeno libre de halógenos por 100 partes en masa de masa moldeable curable.

15 La invención se refiere también a masas moldeables curables retardantes a las llamas, libres de halógenos, caracterizadas por que éstas contienen como agente ignífugo una combinación de fosfato de etilendiamina con al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado del grupo dimetilmetanofosfonato, dietilmetanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato de tetrafenil-bisfenol A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo, y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos.

20 Preferentemente, las masas moldeables curables contienen de 1 a 100 partes en masa de fosfato de etilendiamina, de 1 a 20 partes en masa de compuesto de fósforo libre de halógenos y de 1 a 50 partes en masa de compuesto de nitrógeno libre de halógenos por 100 partes en masa de masa moldeables curable.

25 De manera especialmente preferente, las masas moldeables curables contienen de 5 a 50 partes en masa de fosfato de etilendiamina, de 1 a 10 partes en masa de compuesto de fósforo libre de halógenos y de 5 a 30 partes en masa de compuesto de nitrógeno libre de halógenos por 100 partes en masa de masa moldeable curable.

30 Además de los agentes ignífugos mencionados, las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener otras partes constituyentes tales como pigmentos, estabilizadores, inhibidores, diluyentes reactivos, agentes reticuladores, coadyuvantes de procesamiento, lubricantes, agentes de separación, agentes de desmoldeo, aditivos electroconductores, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras sintéticas o agentes espesantes.

35 En una forma de realización especialmente preferente de la invención, en el caso de las masas moldeables curables se trata de resinas de poliéster insaturadas.

40 Las resinas de poliéster insaturadas son productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados o sus anhídridos con dioles. Las resinas de poliéster insaturadas se endurecen mediante polimerización por radicales con monómeros tales como estireno, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo y compuestos de vinilo similares. El curado se controla mediante iniciadores, tales como por ejemplo peróxidos, y agentes aceleradores. Los dobles enlaces en la cadena de poliéster reaccionan a este respecto con el doble enlace del monómero de disolvente que puede copolimerizarse.

45 Los ácidos dicarboxílicos o anhídridos más importantes son anhídrido maleico, ácido fumárico, anhídrido ftálico y ácido tereftálico. Lo más frecuentemente se usa como diol 1,2-propanodiol. Además pueden usarse también etilenglicol, dietilenglicol y neopentilglicol. Como monómero para la reticulación, estireno está extendido lo más ampliamente. Puede mezclarse de manera discrecional con las resinas de poliéster insaturadas y puede copolimerizarse bien, encontrándose el contenido en estireno de las resinas de poliéster insaturadas habitualmente entre el 25 % y el 40 % en peso.

50 Las masas moldeables curables a base de resinas de poliéster insaturadas se usan en la industria de la construcción para la fabricación de placas transparentes, elementos de fachada, piscinas, y como masas de relleno, revestimientos y morteros de reparación; en la industria general para la fabricación de recipientes para bebidas, aceite combustible, productos químicos, abonos, alimentos y piensos, de aparatos químicos, conductos de aguas residuales y torres de refrigeración; en la industria eléctrica para distribuidores de cables y armarios de distribución, cubiertas luminosas, regletas de contactos, tapas de interruptor y similares; en el transporte para caravanas, estructuras para camiones frigoríficos, para la fabricación de parachoques, contenedores de carga, recubrimientos de asiento y otros; en la construcción de botes y barcos para la construcción de botes deportivos y de rescate, barcos de pesca, boyas y balsas salvavidas; para la fabricación de piezas moldeadas de distinto tipo (carcasas de aparatos, sillas, bancos, señales de tráfico, placas de botón y otros).

55 En otra forma de realización especialmente preferente de la invención, en el caso de las masas moldeables curables se trata de resinas epoxídicas.

Como resinas epoxídicas se designan compuestos oligoméricos con más de un grupo epóxido por molécula. La transformación de las resinas epoxídicas en duroplásticos se realiza por medio de reacciones de poliadición con endurecedores adecuados, tales como por ejemplo poliaminas o dicianodiamidas, o mediante polimerización por medio de los grupos epóxido. La proporción predominante de resinas epoxídicas se prepara mediante reacción de bisfenol A con epiclorhidrina en el medio alcalino con formación de oligómeros con masas molares de 400 - 10.000 g/mol. Las resinas epoxídicas con baja masa molar son de fluidas a viscosas, que por el contrario son sólidas con alta masa molar. Dependiendo del número de grupos epóxido y grupos hidroxilo por molécula pueden procesarse resinas epoxídicas para obtener sistemas de dos componentes de curado en frío, lacas al fuego o lacas en polvo.

Las masas moldeables curables a base de resinas epoxídicas se usan como resinas de moldeo en la industria eléctrica para la fabricación de componentes para motores y aisladores, en la construcción de herramientas, en el sector de la construcción para lacas, revestimientos y cubiertas así como adhesivos para plásticos, metales y elementos de hormigón y como laminados en la construcción de aviones y vehículos. Las resinas epoxídicas se usan además como lacados externos e internos de tanques y recipientes para por ejemplo aceites combustibles y carburantes y son adecuadas como pinturas protectoras de por ejemplo tuberías, grifería y aparatos y como revestimiento de suelos y paredes

Por medio de los siguientes ejemplos se explica la invención en más detalle, sin que debido a ello deba producirse una limitación de la invención.

Ejemplos

Fabricación de probetas:

Las probetas se fabrican a partir de las materias primas expuestas en la tabla 1 en las proporciones de cantidad indicadas. En primer lugar se introducen agitando los agentes ignífugos líquidos y sólidos en la resina. A continuación se dispersan básicamente todos los componentes. Entonces se introducen agitando sucesivamente peróxido y catalizador y se dispersan. Las mezclas ahora reactivas se vierten en moldes, en los que puede curarse el material. Las temperaturas de mezclado y moldeo pueden seleccionarse de modo que esté a disposición suficiente tiempo de trabajo para la manipulación, sin embargo el tiempo de trabajo no cae hasta que puedan sedimentar los componentes. Tras 24 horas se curan posteriormente los moldes aún durante 8 horas a 80 °C en el horno.

Comprobación del comportamiento contra incendios:

Tras el desmoldeo se someten a prueba las probetas para determinar su comportamiento contra incendios según la norma UL 94 (Standard Test for Flammability of Plastics Materials for Parts and Devices). Para ello se fijan las probetas con una dimensión de aproximadamente 125 x 13 x 3,5 mm verticalmente en un soporte y se flamean dos veces sucesivamente con una llama de quemador pequeño. Cuando la suma de los tiempos de combustión posterior en una serie de cinco probetas de una formulación ascienda a menos de 50 s, ninguna probeta arda posteriormente más de 10 s tras finalizar el flameado y ninguna probeta gotee de manera ardiente, entonces se asigna la formulación a la clase V-0.

Las indicaciones de cantidad de las partes constituyentes de la formulación en la tabla 1 son partes en peso, los contenidos en agentes ignífugos están indicados como porcentajes en peso con respecto a toda la masa moldeable curable. Todas las formulaciones expuestas en las misma consiguen la clase V-0 según la norma UL 94.

Tabla 1: formulaciones de los ejemplos 1 y 2 y de los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención 3 a 7 (ejemplos ordenados según contenido creciente en agentes ignífugos sólidos)

Partes constituyentes de la formulación	Ejemplos						
	1	2	3*	4*	5*	6*	7*
Resina de ácido ortoftáltico	80	80	75	75	75	70	60
Fosfato de etilendiamina	5	8					
1,3,5-triazin-2,4,6-triamina	4	5	15				
Cianurato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina				15			
AMPP**					15		
Hidróxido de aluminio						15	30
Dimetilpropanofosfonato	10	6	10	10	10	15	10
Peróxido de MEK (endurecedor)	1	1	1	1	1	1	1
Disolución de etilhexanoato de Co II (catalizador)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Contenidos totales en agente ignífugo (% en peso)	19	19	25	25	25	30	39
Partes constituyentes sólidas (% en peso)	9	13	15	15	15	15	30
*) ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención							
**) monometilpropanofosfonato de aluminio							

Resultados

- De la tabla 1 pueden deducirse los contenidos en agentes ignífugos que son necesarios para conseguir el retardo a las llamas requerido (clase V-0 según la norma UL 94). Con el uso de hidróxido de aluminio si bien puede conseguirse mediante aumento de la proporción del compuesto de fósforo líquido, dimetilpropanofosfonato, una reducción de la proporción de sólidos (ejemplos comparativos 6 y 7), sin embargo no da buen resultado reducir la proporción de sólidos por debajo del 15 %. Mediante sustitución del hidróxido de aluminio por los agentes ignífugos más eficaces cianurato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina o monometilpropanofosfonato de aluminio es posible reducir todos los contenidos en agente ignífugo, sin embargo el contenido en sólidos no puede reducirse debido a ello (ejemplos comparativos 4 y 5). Tampoco en la combinación conocida por el documento WO97/31056 de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina con un compuesto de fósforo puede observarse ninguna mejora (ejemplo comparativo 3). Con ello se confirma que la cantidad mínima mencionada en el documento WO97/31056 de agente ignífugo sólido del 15 % no puede quedar por debajo sin pérdidas en el retardo a las llamas.
- De manera sorprendente muestra la combinación de fosfato de etilendiamina con 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina y dimetilpropanofosfonato una actividad especial en comparación con todas las otras formulaciones (ejemplos 1 y 2). La cantidad de agentes ignífugos sólidos puede reducirse en estos casos por debajo del 15 %, aunque la proporción del compuesto de fósforo líquido según esto no se encuentra tampoco más alta que en los ejemplos comparativos.
- Los agentes ignífugos de acuerdo con la invención son especialmente adecuados debido a su bajo contenido en sólidos, cuando se requieren en el procesamiento de masas moldeables curables baja viscosidad y en las resinas curadas un buen retardo a las llamas, altos valores mecánicos, una baja densidad y una buena permeabilidad a la luz. Dado que éstos están libres de halógenos se evitan los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica de masas moldeables que contienen halógenos. Mediante el uso de materias primas técnicamente muy disponibles y económicas se conservan las ventajas económicas de las masas moldeables curables.

REIVINDICACIONES

1. Agente ignífugo para masas moldeables curables, **caracterizado por que** contiene una combinación de fosfato de etilendiamina y al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado de dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato de tetrafenil-bisfenol A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos.

2. Agente ignífugo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso del compuesto de nitrógeno libre de halógenos se trata de urea, cianurato de urea, guanidina, alantoína, glicourilo, dicianodiamida, ácido cianúrico o sus derivados, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, ácido isocianúrico o sus derivados, cianurato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, melem, melam, melón, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina o polifosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina.

3. Agente ignífugo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso del compuesto de fósforo libre de halógenos se trata de dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato o dimetilpropanofosfonato y en el caso del compuesto de nitrógeno libre de halógenos se trata de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, fosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, polifosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina o cianurato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina.

4. Uso de agentes ignífugos que contienen fosfato de etilendiamina y al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado de dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato de tetrafenil-bisfenol A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos para el acabado retardante a las llamas de masas moldeables curables y los cuerpos moldeados, laminados o revestimientos que pueden fabricarse a partir de las mismas mediante curado.

5. Procedimiento para la fabricación de masas moldeables curables retardantes a las llamas y libres de halógenos, **caracterizado por que** se mezclan las materias primas conocidas para la fabricación de masas moldeables curables con un agente ignífugo que está compuesto de una combinación de fosfato de etilendiamina, al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado de dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato de tetrafenil-bisfenol A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo, y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos.

6. Masas moldeables curables retardantes a las llamas y libres de halógenos, **caracterizadas por que** contienen como agente ignífugo una combinación de fosfato de etilendiamina, al menos un compuesto de fósforo libre de halógenos seleccionado de dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato, dimetilpropanofosfonato, dimetilbutanofosfonato, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, mezclas de fosfatos de arilo isopropilados, mezclas de fosfatos de arilo terc-butilados, difosfato de tetrafenil-resorcina o difosfato de tetrafenil-bisfenol A, la sal de calcio, aluminio o cinc del ácido dietilfosfínico, del metanofosfonato de monometilo o del propanofosfonato de monometilo, y al menos un compuesto de nitrógeno libre de halógenos.

7. Masas moldeables según la reivindicación 6, **caracterizadas por que** se trata de resinas de poliéster insaturadas.

8. Masas moldeables según la reivindicación 6, **caracterizadas por que** se trata de resinas epoxídicas.

9. Masas moldeables según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizadas por que** en el caso del compuesto de fósforo libre de halógenos se trata de dimetilmetanofosfonato, dietiletanofosfonato o dimetilpropanofosfonato y en el caso del compuesto de nitrógeno libre de halógenos se trata de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, fosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, polifosfato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina o cianurato de 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina.

10. Masas moldeables según al menos una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizadas por que** contienen de 1 a 100 partes en masa de fosfato de etilendiamina, de 1 a 20 partes en masa del compuesto de fósforo libre de halógenos y de 1 a 50 partes en masa del compuesto de nitrógeno libre de halógenos por 100 partes en masa de la masa moldeable.

11. Masas moldeables según al menos una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizadas por que** contienen de 5 a 50 partes en masa de fosfato de etilendiamina, de 1 a 10 partes en masa del compuesto de fósforo libre de

halógenos y de 5 a 30 partes en masa del compuesto de nitrógeno libre de halógenos por 100 partes en masa de la masa moldeable.

5 12. Cuerpos moldeados, laminados o revestimientos, **caracterizados por que** se han fabricado a partir de una masa moldeable curable según al menos una de las reivindicaciones 6 a 11.

13. Cuerpos moldeados, laminados o revestimientos según la reivindicación 12, **caracterizados por que** están reforzados mediante fibras de vidrio.