

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 716**

51 Int. Cl.:

C08G 73/06 (2006.01)

C08L 79/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2007 E 07107978 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 1854827**

54 Título: **Resinas a base de cianato, de curado a baja temperatura, resistentes a las llamas con propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

11.05.2006 DE 102006022058

01.09.2006 DE 102006041037

22.12.2006 DE 102006062248

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

10.08.2015

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
HANSASTRASSE 27 C
80686 MUNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**BAUER, MONIKA;
WURZEL, RAJKO;
UHLIG, CHRISTOPH y
BAUER, JÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 542 716 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

Resinas a base de cianato, de curado a baja temperatura, resistentes a las llamas con propiedades mejoradas

La invención se refiere a resinas (prepolímeros) de di- o policianatos y alcoholes multifuncionales, que dado el caso pueden contener adicionalmente agentes modificadores reológicos adecuados y/u otras cargas, de acuerdo con la reivindicación 1.

Para la fabricación de piezas moldeadas, por ejemplo de resinas de moldeo, estructuras planas revestidas, adhesivos, agentes adherentes y otros se requieren con frecuencia materiales de plástico ligeros que tras el curado presenten buenas propiedades de superficie, que sean o actúen de manera inhibidora de incendios y que al mismo tiempo puedan ser muy estables mecánicamente. A los requerimientos del comportamiento frente a incendios pertenecen a este respecto con frecuencia una baja inflamabilidad, una baja tasa de liberación de calor, una baja densidad de gas de humo así como baja toxicidad de los gases de incendio formados.

Para estos fines pueden usarse resinas líquidas o viscosas que pueden reticularse posteriormente con ayuda de calor y/o presión. Debido a los altos requerimientos con respecto a incendios anteriormente mencionados se tienen en cuenta como resinas para tales fines preferentemente resinas fenólicas. Sin embargo, las resinas fenólicas no pueden facilitar las propiedades mecánicas requeridas; para aplicaciones en las que por ejemplo se producen cargas por choque, es problemática con frecuencia su alta fragilidad. Además, las resinas fenólicas se preparan por medio de una reacción de policondensación, en la que se liberan componentes ligeros y con ello muy volátiles. Durante el curado de tales resinas se transforman éstos en el estado gaseoso. Esto puede originar que la calidad de superficie de piezas moldeadas fabricadas a partir de tales materiales sea poco satisfactoria, por ejemplo mediante formación de burbujas.

Además, en la preparación de resinas para distintas aplicaciones existen requerimientos especiales. Un ejemplo es el comportamiento de la adherencia (la denominada pegajosidad, o la capacidad de reactivación de la pegajosidad), que debe garantizarse dado el caso mediante modificaciones (formulación) de la resina. Un comportamiento de la adherencia de este tipo se requiere por ejemplo para adhesivos, resinas de moldeo, aglutinantes para laminados o agentes adherentes. La formación de burbujas puede conducir en correspondientes aplicaciones a defectos en la superficie adhesiva.

Para formular resinas a partir de las que pueden generarse piezas moldeadas con muy buenas superficies, el uso de resinas de adición parece más prometedor que el uso de resinas de condensación, dado que en este caso no se liberan gases durante el curado. Las resinas de adición con buenas propiedades mecánicas son resinas epoxídicas y resinas de cianato. Las resinas epoxídicas disponibles comercialmente en la actualidad no son sin embargo para algunos fines lo suficientemente ignífugas, ya que éstas presentan una elevada (inadmisible) carga calorífica, especialmente densidad de gas de humo. Por la electrónica si bien se conocen resinas epoxídicas halogenadas con alta ignifugación, sin embargo el uso de halógenos conduce en caso de incendio a la producción de gases altamente tóxicos y altamente corrosivos, lo que excluye su uso.

Por el contrario, las resinas de cianato presentan ya mediante su estructura de red (como consecuencia de la alta proporción de nitrógeno) una ignifugación intrínseca. Éstas combinan una baja tasa de liberación de calor con una baja densidad de gas de humo y una baja proporción de gases tóxicos en caso de incendio.

La influencia de fenoles multifuncionales sobre la reticulación de resinas de cianato se sometió a estudio ya anteriormente en un sistema de modelo de dicianato de bisfenol A y bisfenol A o bisfenol A bromado con planteamientos teóricos, en particular cinéticos, véase por ejemplo M. Bauer *et al.*, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 45, 97-103(1991); M. Bauer, Pure and Modified Polycynurates - Polymers with Great Future as Adhesives, Casting Resins, and Binders for Laminates, Acta Polymer. 43, 299-302 (1992). Las resinas de dicianato de bisfenol A y bisfenol A o sus derivados bromados no son por tanto objeto de esta invención. El espectro de producto de la reacción del derivado de dicianato de bisfenol A (DCBA) con 4,4'-tiodifenol se analizó mediante espectroscopia de masas en la tesis doctoral de Daniela S. Glaser, Analyse der Molekülstrukturen und des Netzwerkaufbaus von mono- und difunktionellen Cyanaten bei Coreaktionen mit Thiolen und Alkoholen, Technische Hochschule Cottbus, 23 de abril de 2003).

En la bibliografía existen algunas propuestas para el uso de resinas de cianato. Así, en el resumen japonés con el número de publicación 2002-194212 A se da a conocer para ello una composición de resina curable para laminados o productos preimpregnados, que presenta un éster de cianato, un componente fenol monofuncional, una resina de polifenilenoéter, un agente retardador de las llamas que no puede reaccionar con el éster de cianato, así como un catalizador de la reacción que contiene metal. Con la resina moldeable, estable frente al calor se fabrican un producto preimpregnado y un laminado. El resumen japonés con el número de publicación 2002-146185 propone una resina similar; para ello se usa sin embargo una resina de polietileno en lugar de la resina de polifenilenoéter. De acuerdo con el resumen japonés con el número de publicación 02-302446 se facilita un producto preimpregnado y una placa conductora fabricada a partir del mismo, siendo los componentes para la resina de impregnación un cianato poliaromático, un fenol polihidroxilado, un cianato-fenol poliaromático, un catalizador y, en caso necesario, un agente retardador de las llamas. Igualmente para un circuito impreso se prevé la composición de resina que se

da a conocer en el documento EP 0889096 A2 y se genera a partir de un éster de cianato modificado, un componente de fenol monofuncional, una resina de polifeniléneter así como un agente ignífugo. En el documento EP 0295375 A2 se encuentra la propuesta de dotar productos preimpregnados de una lámina que puede retirarse, revestida con silicona para garantizar una pegajosidad altamente duradera. La resina de los productos preimpregnados está compuesta de una base con funcionalidad cianato que contiene partes constituyentes adicionales tales como resinas epoxídicas o de maleimida.

En el resumen japonés 03243634 A se da a conocer una resina que está compuesta del 2-30 % en peso del producto de reacción de neopentilglicol y cloruro de ácido tereftálico, o sea un oligoéster con un peso molecular promedio de 200-2000 y grupos hidroxilo en los dos extremos, así como del 98-70 % en peso de una resina de un componente de éster de cianato y un componente de bismaleimida. Con esta resina se impregnan correspondientes fibras orgánicas o inorgánicas.

El documento WO 96/11415 A2 da a conocer elementos ópticos de resinas de policianurato. Para su fabricación pueden mezclarse entre otras cosas dicianatos y bisfenol A sustituido junto con un catalizador, después de lo cual se calienta la mezcla producida hasta el curado completo.

El documento WO 01/02879 A1 da a conocer un sistema óptico de un poli(perfluorociclobutano) y una resina de policianato, que está constituida por cianatos polifuncionales y está copolimerizada con monocianatos o con monoalcoholes, bisfenoles, novolacas o compuestos de dihidroxilo no aromáticos. Una enseñanza ampliamente comparativa puede deducirse del documento WO 01/02880 A1.

Es objetivo de la presente invención facilitar resinas (prepolímeros) que deban presentar simultáneamente las siguientes propiedades:

- una procesabilidad/capacidad de curación (con o sin presión) en el intervalo entre aproximadamente 100 °C y 200 °C durante un espacio de tiempo de algunos minutos,
- una buena estabilidad en almacenamiento y
- una baja fragilidad así como una alta resistencia a incendios de los materiales fabricados a partir de las resinas con baja tasa de liberación de calor, baja densidad de gas de humo así como baja toxicidad de los gases de incendio formados.

En configuraciones específicas de la invención deben tener las resinas además una pegajosidad permanente o que puede restablecerse con ayuda de un disolvente, para garantizar su uso como adhesivo, agente adherente o similares, y/o éstas deben poder procesarse para dar productos con superficies especialmente lisas.

La solución para el objetivo planteado tropieza con dificultades, ya que las resinas de cianato especialmente ignífugas a base de novolacas de fenol, por ejemplo resinas PT de la empresa Lonza, tienen tras curado completo temperaturas de transición vítrea muy altas. Para obtener una conversión completa en grupos cianato, es necesario por tanto usar altas temperaturas de curado. Sin embargo es también posible curar a temperaturas más bajas, ya que la reacción puede acelerarse por ejemplo mediante uso de catalizadores convencionales tales como por ejemplo complejos de acetilacetonato de metal. Sin embargo, mediante el uso de catalizadores de este tipo no se reduce la temperatura de transición vítrea máxima y se acelera únicamente la primera fase de la reacción de curado; a temperaturas de curado ampliamente por debajo de la temperatura de curado que es necesaria para la conversión máxima de grupos OCN, se congela la reacción a una determinada conversión de OCN (que depende de la temperatura de curado o su distancia de la temperatura de transición vítrea máxima (es decir la temperatura de transición vítrea con conversión de OCN máxima)). Por debajo de una determinada conversión se fragilizan redes de cianato en extremo.

Por tanto podrían buscarse otros catalizadores que representaran al mismo tiempo agentes modificadores de red que ensanchan la red y al mismo tiempo catalizan la reacción de reticulación de las resinas de cianato (trimerización). Mediante un ensanchamiento de la red se reduciría la temperatura de transición vítrea, de modo que puedan seleccionarse temperaturas de curado que se encuentran más bajas que las necesarias para resinas de éster de cianato puras y con ello pueda evitarse que se produzca la fragilidad descrita anteriormente mediante baja conversión en grupos OCN.

Esta búsqueda es sin embargo problemática. La adición descrita en la bibliografía de fenoles monofuncionales no parece por ejemplo muy prometedora. Los fenoles monofuncionales, tal como se usan en el estado de la técnica, se incorporan durante la reacción en el polímero. El mecanismo subyacente es muy complejo. Los inventores de la presente solicitud han detectado concretamente que el número de grupos OH permanece constante a pesar de la incorporación de los fenoles. La base es la siguiente: por cada grupo OH introducido mediante reacción se libera un grupo OH en otro sitio. El efecto del fenol multifuncional es por tanto aquel que se un sitio de reticulación trifuncional pasa a ser un enlace difuncional, ya que el grupo OH forma un extremo de cadena de red. Debido a ello se reduce mucho de manera excesiva la densidad de red mediante monofenoles. Por tanto, éstos no son adecuados para los fines de la presente invención, ya que reducen las temperaturas de transición vítrea claramente más allá de cualquier medida deseable y se encuentra en la resina además un alto contenido en sol indeseable. Otro inconveniente se encuentra en que componentes con relativamente alta volatilidad permanecen en la resina, que

conducen a desgasificación posterior, lo que a su vez ha de impedirse ya que, tal como se ha descrito ya anteriormente, como consecuencia de esto pueden resultar por ejemplo calidades de superficie insuficientes (formación de burbujas de productos fabricados a partir de esto). Además son volátiles los componentes de partida, lo que conlleva problemas de procesamiento (y dado el caso también de sustancias peligrosas).

5 Debido a la presencia de grupos hidroxilo podría contarse además con que la reacción no se detuviera al menos dentro de intervalos de tiempo más largos, tal como se producen en caso de un almacenamiento durante más tiempo, tal como es necesario para la obtención del punto de gelificación, sino que transcurriera hasta un grado de reticulación que se encuentre ampliamente por encima del punto de gelificación y con ello la procesabilidad (la capacidad de fusión homogénea) de las resinas.

10 Una buena estabilidad en almacenamiento es sin embargo absolutamente necesaria, ya que resinas como las previstas y comprendidas por la presente invención tras su preparación, y concretamente o bien como masa no moldeada o transformadas ya en la forma final aparente, con frecuencia deben almacenarse durante un espacio de tiempo más largo, antes de que se transformen con ayuda de calor y/o presión en la etapa de curado definitiva.

15 Para garantizar un buen procesamiento de las resinas, dado el caso éstas pueden contener adicionalmente agentes modificadores reológicos. Tales agentes modificadores u otras cargas pueden ser deseables también para la mejora de la adherencia, el curado, la tenacidad, la resistencia a los choques, la hidrofilia/hidrofobia o similares. Estos agentes modificadores de las resinas de cianato no deben influir negativamente a este respecto al mismo tiempo en las propiedades frente a incendio muy buenas (baja tasa de liberación de calor, baja densidad de gas de humo, un contenido bajo en gases tóxicos en caso de incendio). No son adecuados por ejemplo epóxidos como co-

20 monómeros, dado que mediante la modificación de resinas de cianato tales como resinas de PT con epóxidos aumenta considerablemente tanto la tasa de liberación de calor como la densidad de gas de humo.

En particular, las propiedades de flujo de las resinas pueden ajustarse dado el caso mediante esto de modo que el curado en caliente (por ejemplo en una prensa) conduzca a superficies excelentes de los productos.

25 Sorprendentemente puede facilitarse de acuerdo con la invención una resina o prepolímero que cumpla todas las condiciones anteriores. Esta resina o prepolímero se prepara usando al menos un cianato multifuncional y al menos un alcohol aromático di- o polifuncional tal como se define en la reivindicación 1 en proporciones de cantidad que garantizan una proporción molar de los grupos OCN con respecto a los grupos OH en los materiales de partida para la preparación del prepolímero o de la resina entre 95:5 y 70:30, así como dado el caso al menos una carga, en la que la resina se encuentra en un grado de reticulación que se encuentra por debajo de su punto de gelificación, estando excluida del alcance de protección una resina preparada a partir del derivado de dicianato de bisfenol A, en el que los grupos hidroxilo están sustituidos por grupos cianato, y a partir de o bien bisfenol A o un derivado bromado de bisfenol A o 4,4'-tiodifenol (TDP), en tanto que la resina no contenga otros componentes. También deben estar excluidas aquellas resinas cuyos materiales de partida de hidroxilo y cianato sean exclusivamente difuncionales y de naturaleza alifática.

30

35 Por "prepolímero", "resina" y "resina prepolimerizada" debe entenderse de acuerdo con la invención igualmente un polímero de adición de las o usando las sustancias de partida mencionadas respectivamente.

Pudo determinarse que mediante la elección de acuerdo con la invención de la proporción molar de grupos OCN con respecto a grupos OH en los componentes de partida en una etapa de prepolimerización/etapa de reticulación previa en condiciones suaves (por regla general calentamiento hasta entre 60 °C y 140 °C) se conduce a una resina cuyo grado de reticulación se encuentra por debajo de su punto de gelificación. En las condiciones suaves mencionadas no es necesario interrumpir la reacción; la reacción se detiene por sí misma sorprendentemente. Además ha resultado que puede almacenarse la resina reticulada previamente de manera sorprendente durante espacios de tiempo más largos, sin que se eleve el grado de reticulación. La resina puede almacenarse por tanto durante espacios de tiempo relativamente largos (por regla general varias semanas, por ejemplo a temperatura ambiente o reducida) antes de que deba llevarse a la forma definitiva y deba curarse. Además puede realizarse el curado en condiciones relativamente suaves, en particular temperaturas suaves que se encuentran ahora de algunas decenas de K hasta aproximadamente 100 K por encima de las temperaturas necesarias para la reticulación previa.

40

45

Las resinas de cianato deben estar preferentemente libres de partes constituyentes de resina epoxídica.

50 La presente invención facilita con ello resinas de cianato modificadas con alcoholes multifuncionales, predominantemente aromáticos, que son adecuadas como resinas de moldeo, adhesivos, agentes adherentes o similares y pueden curarse a temperaturas muy moderadas (entre aproximadamente 100 °C y 200 °C) dado el caso a presión en el intervalo de minutos (aproximadamente 1-20 min).

55 Las modificaciones dado el caso existentes de la resina de cianato (es decir las formulaciones) no influyen o sólo de manera insignificante en la alta ignifugación de las resinas, es decir se conserva la baja tasa de liberación de calor y baja densidad de gas de humo. A este respecto, la proporción de gases tóxicos tampoco se eleva.

Puede destacarse como sorprendente que se consigue latencia, aunque con los alcoholes aromáticos, tal como se ha definido anteriormente, se usan compuestos cuya acción catalítica indica una reacción posterior de las resinas.

Esta latencia posibilita la fabricación, el transporte y el almacenamiento de las resinas en los espacios de tiempo habituales actualmente para ello.

5 En configuraciones favorables se añade a la resina al menos una carga, con cuya ayuda se obtienen superficies excelentes y/o puede conseguirse una buena unión a un sustrato y/o una protección frente a incendios aún más mejorada y/o una mejora de las propiedades mecánicas. Esta carga debía estar presente dependiendo de la finalidad preferentemente en cantidades de hasta aproximadamente el 30 % en masa, con respecto a la resina cargada. Más preferentemente está presente la carga en cantidades de aproximadamente el 1-25 % en masa, aún más preferentemente en cantidades de aproximadamente el 5-20 % en masa.

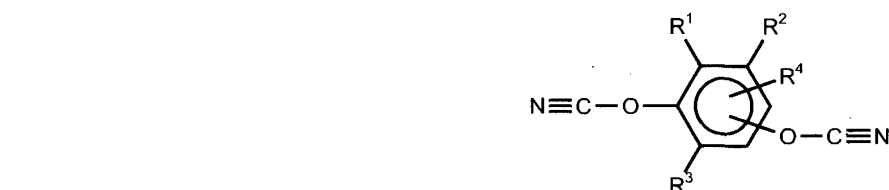
10 Además, dependiendo de la necesidad puede ajustarse una alta pegajosidad o esta pegajosidad puede reactivarse mediante pulverización con un disolvente adecuado, por ejemplo isopropanol, también largos tiempos de almacenamiento, tal como se desea con frecuencia para aplicaciones que requieren una buena unión de la resina o sus propiedades de adherencia como adhesivo o agente adherente.

15 Mediante la modificación de los cianatos con fenoles multivalentes, tal como se ha definido anteriormente, se posibilita el curado a temperaturas moderadas (por ejemplo de 130 °C o 160 °C a aproximadamente 200 °C), sin que a este respecto se influya negativamente en la ignifugación intrínseca de los cianatos puros (esto no es el caso con la modificación conocida de los cianatos con epóxidos, en este caso se reduce la ignifugación claramente).

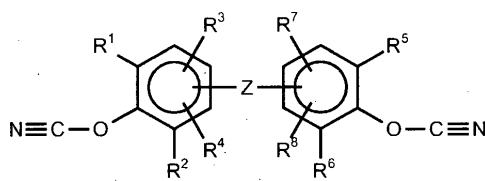
Dado el caso puede modificarse (elevarse posteriormente) la reactividad también mediante adición de catalizadores conocidos, por ejemplo de un acetilacetato de metal, tal como se conoce por el estado de la técnica.

20 Es sorprendente sobre todo la obtención de una combinación de las propiedades exigidas anteriormente que inherentemente son en gran parte opuestas, con una única formulación.

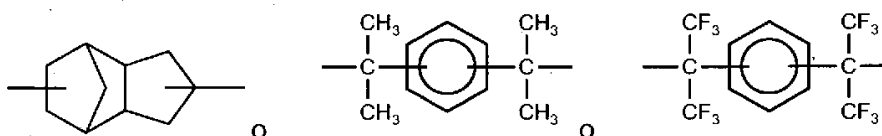
La elección de los cianatos multifuncionales que van a usarse como material de partida para la resina no es crítica. En principio puede usarse cualquier cuerpo de cianato al menos bifuncional, entre los cuales sobre todo cianatos aromáticos y entre éstos a su vez en particular cianatos di- o polifuncionales de las estructuras expuestas a continuación I-III:



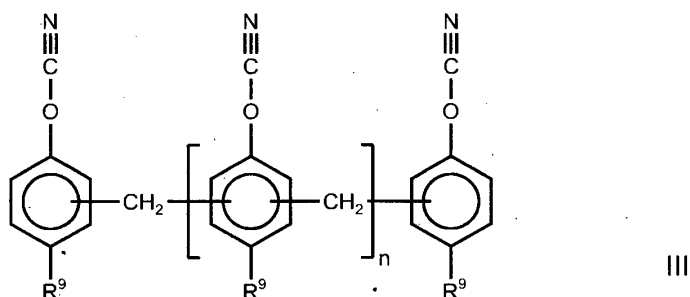
en la que R¹ a R⁴ independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxilo C₁-C₁₀, halógeno (F, Cl, Br o I), fenilo o fenoxilo, pudiendo estar los grupos alquilo o arilo fluorados o parcialmente fluorados. Los ejemplos son fenilen-1,3-dicianato, fenilen-1,4-dicianato, 2,4,5-trifluorofenilen-1,3-dicianato;



30 en la que R⁵ a R⁸ son como R¹ a R⁴ y Z un enlace químico, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), isopropileno, hexafluoroisopropileno, alquileno C₁-C₁₀, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, alquilenoxialquileno con alquileno C₁-C₈, S, Si(CH₃)₂ o

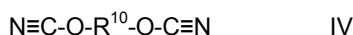


Los ejemplos son 2,2-bis(4-cianato-fenil)propano, 2,2-bis(4-cianatofenil)hexafluoropropano, bifenilen-4,4'-dicianato;



III

en la que R⁹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ y n significa un número entero de 0 a 20, así como cianatos alifáticos di- o polifuncionales con al menos un átomo de flúor en el resto alifático y preferentemente la estructura IV:



en la que R¹⁰ es un hidrocarburo no aromático orgánico divalente con al menos un átomo de flúor y en particular con 3 a 12 átomos de carbono, cuyos átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos completamente o parcialmente por otros átomos de flúor.

- 10 Los cianatos mencionados pueden usarse como monómeros o como prepolímeros, solos o en mezclas entre sí o en mezcla con otros cianatos monofuncionales o polifuncionales.

Como ejemplos de cianatos muy adecuados se mencionan el dicianato de bisfenol A (4,4'-dimetilmetilendifenildicianato), 4,4'-etilidendifenildicianato o compuestos con la fórmula III, en la que n es 1, 2 ó 3, R⁹ es hidrógeno y el grupo metileno se encuentra respectivamente en posición orto con respecto al grupo cianato.

- 15 Los alcoholes aromáticos di- o polifuncionales que van a usarse son compuestos de las estructuras I a III indicadas anteriormente para cianatos, en las que los grupos cianato están sustituidos por grupos hidroxilo. Lógicamente pueden usarse también mezclas de alcoholes, tal como se ha definido anteriormente.

20 Preferentemente, en el caso de alcoholes aromáticos multivalentes se trata de fenoles multivalentes. En lugar de esto pueden usarse sin embargo también por ejemplo compuestos aromáticos condensados, tales como por ejemplo derivados de naftol. De manera especialmente preferente, en el caso de los fenoles multivalentes u otros compuestos aromáticos se trata de alcoholes divalentes (difuncionales). El grupo hidroxilo está unido respectivamente de manera directa al anillo aromático.

Como ejemplos de bisfenoles muy adecuados se mencionan bisfenol A, 4,4'-etilidendifenol o sulfuro de bishidroxifenilo (también designado como tiodifenol, TDP).

- 25 El material de la carga o de las cargas que van a añadirse preferentemente se selecciona de manera adecuada según los criterios de las propiedades de producto deseadas.

30 Por ejemplo pueden usarse cargas, tales como por ejemplo microcargas, tal como se usan éstas como materiales de refuerzo en durómeros, o sea cargas con una distribución de tamaño de grano cuyo centro se encuentra en el intervalo de μm (las denominadas microcargas). Sin embargo también son posibles nanocargas con tamaños de partícula más pequeños (distribución de tamaño de grano con centro por debajo del intervalo de μm), por ejemplo aerosiles, tal como se comercializan éstos por la empresa Degussa, con tamaños de partícula promedio inferiores a 100 nm. Independientemente de si se usan microcargas y/o nanocargas se seleccionan éstas preferentemente entre cargas inorgánicas que pueden estar modificadas y/o revestidas dado el caso de manera orgánica. Los materiales adecuados son por ejemplo dióxido de silicio, materiales cerámicos, siliconas o siloxanos modificados orgánicamente o mezclas de los mismos, en particular aquéllos con superficies muy altas y/o tamaños de grano pequeños. En particular materiales tales como nanocargas (por ejemplo aerosiles de la empresa Degussa) pueden contribuir a una superficie especialmente lisa del producto fabricado a partir de las resinas.

35 Independientemente de si se usan microcargas y/o nanocargas se seleccionan éstas preferentemente entre cargas inorgánicas que pueden estar modificadas y/o revestidas dado el caso de manera orgánica. Los materiales adecuados son por ejemplo dióxido de silicio, materiales cerámicos, siliconas o siloxanos modificados orgánicamente o mezclas de los mismos, en particular aquéllos con superficies muy altas y/o tamaños de grano pequeños, tales como por ejemplo Aerosil® de Degussa, dado el caso bentonita modificada de manera organofílica, tal como Nanofil 2 de Südchemie o partículas inorgánicas revestidas con un revestimiento orgánico (por ejemplo un acrilato) o aquéllas de una matriz orgánica-inorgánica, por ejemplo de un heteroorganopolisiloxano (las denominadas partículas *core-shell*). Éstas últimas pueden estar estructuradas por ejemplo de modo que presenten

un núcleo blando (elastomérico) y una envoltura dura (polimérica). Los materiales mencionados son especialmente adecuados para obtener superficies muy lisas de las superficies que van a fabricarse a partir de las resinas. Además puede conseguirse con tales partículas por ejemplo una modificación de tenacidad a la rotura. Esto da buen resultado en particular con las partículas *core-shell* mencionadas.

- 5 Las cargas pueden usarse solas o en mezcla. Han resultado muy adecuadas mezclas de diversas cargas de distintos materiales. Su proporción en la resina puede ascender preferentemente hasta el 20 % en masa.

Opcionalmente pueden añadirse al material de partida para las resinas otros aditivos, o tales aditivos se incorporan posteriormente en la resina prepolimerizada. Los ejemplos de tales aditivos son agentes modificadores de la superficie, por ejemplo agentes que reducen la tensión superficial, tal como el polímero modificado con fluorocarbono EFKA-8300 de EFKA Additives BV, Países Bajos.

- 10

De manera especialmente sorprendente pudo determinarse de acuerdo con la invención que la adición de cargas a las masas de resina de cianato propuestas produce una tenacidad superior de las masas curadas, que mejora por ejemplo la unión de las masas a sustratos.

- 15 Algunas de las cargas mencionadas anteriormente elevan además la seguridad contra incendio. Otras cargas que pueden añadirse en particular para la mejora de las propiedades de protección contra incendio son materiales que contienen halógeno, nitrógeno o boro, sustancias de organofósforo así como materiales que con el calor aumentan su volumen.

Los ejemplos de agentes ignífugos inorgánicos son óxidos, hidróxidos, oxidhidratos, óxidos mixtos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, fosfatos y/o fluoruros de Mg, Ca, B, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Cd, W, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb o Bi; además polifosfato de amonio, ácido bórico, fósforo rojo, óxidos de silicio naturales o sintéticos tales como tierra de diatomeas, tierra silíceas, cuarzo, silicatos, talco, caolín, mica, harina de piedra pómez, perlita, feldespato, mullita, wolastonita y vermiculita, que se expande con calor, basalto, harina de pizarra, harina de vidrio, lava, ácido silícico pirógeno o precipitado, geles de sílice, silicatos estratificados tales como montmorillonita, bentonita, sulfatos o carbonatos de elementos del segundo grupo principal, creta, calcita o dolomita, carburo de silicio, lana de roca, grafito, esferas de vidrio, esferas huecas de vidrio, fibras de vidrio, cargas de fibras inorgánicas, pigmentos o colorantes inorgánicos.

Los ejemplos de agentes ignífugos que contienen halógeno son óxido de decabromodifenilo, etano-1,2-bis(pentabromofenol), etilen-bis-tetrabromoftalimida, poliestireno bromado, tri- a decabromodifeniléter, tetrabromobisfenol A y sus derivados, bisfenilos polibromados, hexabromociclododecano, anhídrido tetrabromoftálico, sus diésteres/diéteres, etilen-bis(tetrabromoftalimida), sales de tetrabromoftalatos, dibromometildibromociclohexano, dibromoneopentilglicol, alcohol tribromoneopentílico, bromuro de vinilo, 2,4,6-tribromofenol, óxido de bis(tribromofenilo), pentabromometilbenceno, poli(acrilato de pentabromobencilo), polidibromoestireno y otros.

- 30 Otros agentes ignífugos intumescentes pueden seleccionarse por ejemplo entre fosfatos y cianuratos de melamina, sin estar limitado a éstos. Otros agentes ignífugos intumescentes pueden obtenerse también en el comercio.

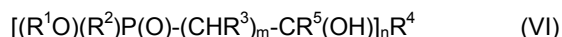
Los agentes ignífugos que contienen nitrógeno adecuados comprenden melamina, que tiene propiedades intumescentes, o sales de melamina del ácido bórico, ácido fosfórico u otros ácidos inorgánicos.

Los agentes ignífugos que contienen boro adecuados son por ejemplo ácido bórico, bórax, boratos, borato de cinc, metaboratos de bario o de calcio y los tetrafluoroboratos de sodio o potasio.

- 40 Los agentes ignífugos que contienen fósforo adecuados pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Ciertos ejemplos son éster de ácido fosfórico, polifosfato de amonio, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, éter dimetílico del ácido (2-((hidroximetil)carbamil)etil)fosfónico o fosfinatos orgánicos.

En configuraciones especialmente preferentes, los compuestos de fósforo orgánicos pueden contener grupos con los que éstos están introducidos mediante polimerización o pueden introducirse mediante polimerización en las resinas de la presente invención. Los ejemplos de esto son derivados de fósforo que contienen grupos hidroxilo o cianato, por ejemplo compuestos de fosfinato de fórmula (VI)

- 45

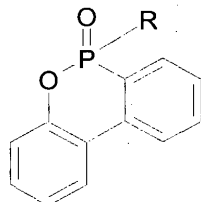


en la que R^1 y R^2 representan independientemente entre sí un grupo alquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo o alquilarilalquilo dado el caso sustituido con preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, R^3 y R^5 respectivamente son independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo o alquilarilalquilo dado el caso sustituido con preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, R^4 representa hidrógeno o un resto orgánico con al menos uno y preferentemente hasta aproximadamente de 40 a 50 átomos de carbono, que está sustituido n veces con el resto que contiene fósforo y lleva dado el caso otros sustituyentes, pudiendo estar interrumpidos en el resto R^4 , cuando éste contiene más de un átomo de carbono, los átomos de carbono adyacentes de una cadena de carbono por átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos amino, m es igual a 0 ó 1 y n representa un número

- 55

entero de 1 a 6, no debiendo ser R^4 hidrógeno cuando n es más de 1.

Los restos R^1 y R^2 pueden contener dado el caso heteroátomos tales como silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, halógenos o fragmentos organometálicos. Preferentemente al menos uno de estos dos restos contiene un resto arilo o es un grupo fenilo. Pueden mencionarse compuestos de fórmula (I), en los que los átomos de carbono de los restos R^1 y R^2 están unidos entre sí, por ejemplo con formación de un sistema de oxafosfenantreno, -hexano o -benceno. Muy especialmente, en el caso del resto $(R^1O)(R^2)P(O)$ se trata de un derivado de 10-óxido de 1:9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) con la siguiente fórmula



en la que R es igual a H. Para los compuestos muy especialmente preferentes mencionados es R en esta fórmula igual a $-(CHR^3)_m-CH(OH)_nR^4$. DOPO es una sustancia no tóxica, estable en almacenamiento a largo plazo.

En el documento EP 1544227 A1 se describe que pueden usarse compuestos de fórmula (VI) y en particular aquéllos con el resto DOPO para conferir a un material orgánico directa o indirectamente protección frente a las llamas, y concretamente entre otras cosas porque se incorporan directamente en correspondientes polímeros. Los hidroxifosfinatos de fórmula (VI), en los que el índice m es cero o 1, se caracterizan porque contienen sólo uno o dos átomos de carbono entre este grupo de acoplamiento y el átomo de fósforo y con ello pueden tener una alta proporción en peso de fósforo, lo que mejora la acción de protección frente a las llamas. Tales fosfinatos de fórmula (I) se prefieren especialmente por tanto para los fines de la presente invención, y entre estos a su vez lo que más aquéllos en los que m sea igual a 0. Un ejemplo de esto es el producto de reacción de DOPO con (para-)formaldehído, en el que R es en la fórmula anterior el grupo metilol CH_2OH . Este compuesto se designa también como forma DOPO.

Mediante la presencia de grupos hidroxilo pueden introducirse mediante polimerización compuestos con la fórmula (VI) directamente en la resina de la presente invención. Lo mismo sería posible naturalmente con compuestos de cianato análogos, en tanto que éstos se encuentren a disposición, no limitándose la posibilidad de la incorporación de tales sustancias o sustancias similares naturalmente a compuestos en los que m es igual a 0 ó 1. Es muy especialmente preferente usar en las resinas de acuerdo con la invención compuestos de fórmula (VI) con n igual a 2 o superior, ya que estos compuestos con respecto a la estructura de red de la resina tienen las mismas propiedades que el/los alcoholes di- o polifuncionales aromáticos o alifáticos, sustituidos en el resto alifático con al menos un átomo de flúor. A este respecto ha de tenerse en cuenta que la proporción molar de OCN- con respecto a los grupos OH en los materiales de partida para la preparación de la resina permanece en el contexto de acuerdo con la invención (de 95:5 a 70:30).

Las cargas pueden usarse solas o en mezcla. Han resultado muy adecuadas mezclas de diversas cargas de distintos materiales. Su proporción en la resina puede ascender, tal como se ha mencionado, preferentemente hasta el 20 % en masa.

Para la preparación del prepolímero se disuelven la o las partes constituyentes de cianato y el o los alcoholes multifuncionales en proporciones de cantidad adecuadas con respecto a las proporciones molares mencionadas anteriormente de OCN con respecto a OH por regla general de manera separada o conjuntamente en un disolvente adecuado. El componente alcohol se añade de manera correspondiente a esto por regla general en una proporción del 2 % al 20 % en masa. El experto conoce disolventes para resinas de éster de cianato; uno usado con frecuencia es metiletilcetona. Siempre que se preparen las soluciones de manera separada, se mezclan éstas bien a continuación. Dado el caso puede añadirse para la aceleración de la reticulación otro catalizador, tal como se conoce por el estado de la técnica, por ejemplo un complejo de acetilacetato de metal. Como alternativa pueden mezclarse los componentes de reacción también directamente entre sí, sin que se use un disolvente.

Siempre que el prepolímero deba contener una o varias cargas, puede/pueden añadirse ésta/éstas a una de las soluciones o a la única solución o solución combinada de los componentes cianato y alcohol (o, siempre que se trabaje en ausencia de disolventes, de la mezcla libre de disolventes o uno de los componentes de partida para ello) en un momento cualquiera. La dispersión se realiza por regla general con los coadyuvantes habituales para ello. La solución o dispersión, que se concentra o se diluye dado el caso hasta una viscosidad adecuada, puede usarse entonces como resina de moldeo, adhesivo o agente adherente o para otro fin, tal como se ha indicado anteriormente. Dependiendo del fin de uso previsto se lleva ésta a continuación dado el caso a la forma posterior, por ejemplo se extiende como adhesivo o agente adherente sobre un sustrato, antes de que ésta se seque dado el caso con la acción de la temperatura, evaporándose el disolvente y polimerizándose previamente la resina. La duración del secado y con ello el grado de polimerización previa se seleccionan según el respectivo requerimiento;

éste debía encontrarse preferentemente sin embargo antes de la obtención del denominado punto de gelificación, de modo que es posible una nueva fusión y por consiguiente una configuración posterior. Como intervalo de temperatura para el secado es adecuado en particular aquél entre 80 °C a 200 °C, sin limitarse a esto naturalmente. Como alternativa puede almacenarse la resina en forma a granel con o sin secado previo. Independientemente de la forma obtenida se conserva ésta durante el almacenamiento preferentemente de manera enfriada (por regla general a de aproximadamente 0 °C a -26 °C, preferentemente a -26 °C). Para el procesamiento final (conformación y/o solidificación con aporte de calor y dado el caso presión) se usan temperaturas en la mayoría de los casos entre 100 °C y 200 °C. A este respecto puede aplicarse una presión de moldeo. Los tiempos de curado de aproximadamente 2 a 20 minutos son la regla. Las presiones han de adaptarse a las respectivas tecnologías de procesamiento o al producto deseado y se encuentran por regla general a de aproximadamente 100 kPa a 2000 kPa (aproximadamente 100 kPa normalmente para laminado de una sola capa, aproximadamente 2000 kPa normalmente para laminados de varias capas), sin limitarse a esto.

A continuación se explicará en más detalle la invención por medio de ejemplos.

Los productos mencionados en los mismos designan compuestos o materiales tal como sigue:

- 15 Primaset® PT 15 (que puede obtenerse de Lonza) es un oligo(3-metilen-1,5-fenilcianato)
- Primaset® PT 30 (igualmente que puede obtenerse de Lonza) es un oligo(3-metilen-1,5-fenilcianato) con una funcionalidad superior que PT 15
- Primaset® LeCy (que puede obtenerse de Lonza) es 4,4'-etilendifenildicianato
- 20 Primaset® BADCy (que puede obtenerse de Lonza) es 4,4'-isopropilidendifenildicianato XU366 es 1,3-fenilbis(1-metiletilideno)difenildicianato, que puede obtenerse por medio de Ciba o Huntsman

Grupo de ejemplo 1 - general

Reacciones de resinas de éster de cianato puras (tanto como polifuncionales como difuncionales) con bisfenoles

- Ejemplo 1.1 reacción de Primaset® PT15 o de Primaset® PT30 con sulfuro de bishidroxifenilo
- Ejemplo 1.2 reacción de Primaset® PT15 o de Primaset® PT30 con bisfenol A
- 25 Ejemplo 1.3 reacción de Primaset® PT15 o de Primaset® PT30 (Lonza) con bishidroxifenilsulfona
- Ejemplo 1.4 reacción de Primaset® LeCy con sulfuro de bishidroxifenilo
- Ejemplo 1.5 reacción de Primaset® LeCy con bisfenol A
- Ejemplo 1.6 reacción de Primaset® LeCy con bishidroxifenilsulfona
- Ejemplo 1.7 reacción de Primaset® BADCy con sulfuro de bishidroxifenilo
- 30 Ejemplo 1.8 reacción de Primaset® BADCy con bisfenol A
- Ejemplo 1.9 reacción de Primaset® BADCy con bishidroxifenilsulfona

El componente éster de cianato así como el componente bisfenol se disuelven en la invención de acuerdo con la reivindicación 1 en correspondientes proporciones de cantidad en metiletilcetona (MEK). Normalmente se cuenta a este respecto con aproximadamente el 90-70 %, preferentemente aproximadamente el 80 % en masa de resina y el 10-30 % en masa, de manera preferente aproximadamente el 20 % en masa de MEK. A continuación se combinan las soluciones y se mezclan con agitación. Como alternativa pueden fundirse también los componentes y pueden mezclarse entre sí mediante agitación. Dado el caso puede añadirse un catalizador tal como acetilacetato de cobalto(III) o acetilacetato de cromo(III) en una cantidad de aproximadamente el 0,02 % a aproximadamente el 0,1 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,04 % al 0,05 % en peso, con respecto a la cantidad del componente hidroxilo.

Con esta solución puede revestirse un sustrato. El sustrato revestido se seca a continuación con influencia de la temperatura, preferentemente a de aproximadamente 80 °C a 130 °C, es decir se evapora el disolvente y la resina se polimeriza previamente. La duración del secado y con ello el estado de polimerización previa se encuentran en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 minutos, dependiendo de la temperatura deseada (y composición de resina concreta), sin embargo éste debe encontrarse antes de la obtención del denominado punto de gelificación, de modo que es posible una nueva fusión y por consiguiente una conformación. Los sustratos revestidos se alimentan para el almacenamiento a un enfriamiento. Para el procesamiento final (conformación con temperatura y dado el caso presión) puede usarse una temperatura de 160 °C en un tiempo de moldeo de 800 s.

Grupo de ejemplo 2 - general

- 50 Reacción de combinaciones de resinas de éster de cianato con bisfenoles

Ejemplo 2.1

Reacción de mezclas de Primaset® PT15 y Primaset® PT30 con sulfuro de bishidroxifenilo

- Ejemplo 2.2 reacción de mezclas de Primaset® PT15 y Primaset® PT30 con bisfenol A
- Ejemplo 2.3 reacción de mezclas de Primaset® PT15 y Primaset® PT30 con bishidroxifenilsulfona
- 55 Ejemplo 2.4 reacciones de mezclas de Primaset® PT15 y Primaset® LeCy con sulfuro de bishidroxifenilo
- Ejemplo 2.5 reacción de mezclas de Primaset® PT15 y Primaset® LeCy con bisfenol A

Ejemplo 2.6 reacción de mezclas de Primaset® PT15 (Lonza) y Primaset® LeCy (Lonza) con bishidroxifenilsulfona

Ejemplo 2.7 reacciones de mezclas de Primaset® PT30 y Primaset® LeCy con sulfuro de bishidroxifenilo

Ejemplo 2.8 reacción de mezclas de Primaset® PT30 y Primaset® LeCy con bisfenol A

Ejemplo 2.9 reacción de mezclas de Primaset® PT30 y Primaset® LeCy con bishidroxifenilsulfona

- 5 Ejemplo 2.10 reacción de mezclas de las resinas mencionadas anteriormente con Primaset® BADCy con sulfuro de bishidroxifenilo

Ejemplo 2.11 reacción de mezclas de las resinas mencionadas anteriormente con Primaset® BADCy con bisfenol A

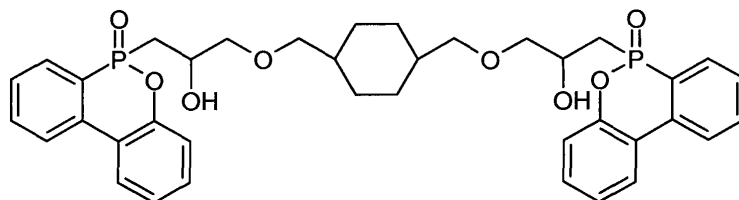
Ejemplo 2.12 reacción de mezclas de las resinas mencionadas anteriormente con Primaset® BADCy y con los bisfenoles mencionados anteriormente

- 10 El procedimiento del procesamiento corresponde al modo de trabajo descrito en 1. Los componentes de éster de cianato se disuelven por separado y a continuación se combinan con la solución de bisfenol. Las proporciones de masa corresponden a las descritas en 1. Las proporciones de los componentes de éster de cianato pueden seleccionarse en el intervalo residual resultante por toda la anchura de banda.

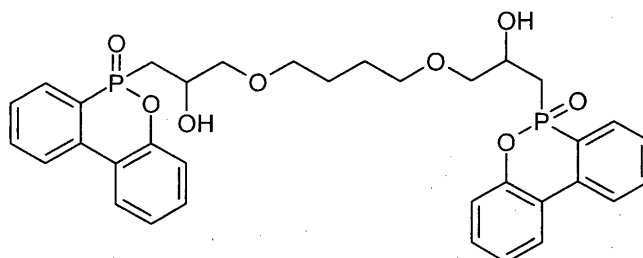
Grupo de ejemplo 3

- 15 Reacción de resinas de éster de cianato con compuestos de fósforo orgánicos como agente ignífugo a base de la fórmula (VI) para la mejora de la resistencia a las llamas, que pueden usarse en los prepolímeros de la presente invención.

Ejemplo 3.1 reacción de Primaset® PT15 con un bis(hidroxifosfinato) de la siguiente fórmula VII:



- 20 El bis(hidroxifosfinato) se preparó tal como se describe en el ejemplo 1.4 del documento EP 1 544 227 A1.
Ejemplo 3.2 reacción de Primaset® PT30 con un bis(hidroxifosfinato) de la siguiente fórmula VIII:



El bis(hidroxifosfinato) se preparó tal como se describe en el ejemplo 1.1 del documento EP 1 544 227 A1.

- 25 Ejemplo 3.3 reacción de Primaset® LeCy con el bis(hidroxifosfinato) de la fórmula (VII) mencionada anteriormente
Ejemplo 3.4 reacción de Primaset® BADCy con el bis(hidroxifosfinato) de la fórmula (VIII) mencionada anteriormente
Ejemplo 3.5 reacción de mezclas de cualquier miembro del grupo que está constituido por Primaset® PT15, -PT30, -LeCy, -BADCy, con el bis(hidroxifosfinato) de la fórmula (VII) mencionada anteriormente
Ejemplo 3.6 reacción de mezclas de cualquier miembro del grupo que está constituido por Primaset® PT15, -PT30, -LeCy, -BADCy, con el bis(hidroxifosfinato) de la fórmula (VIII) mencionada anteriormente

- 30 El componente de resina o los componentes de resina se funden y en la masa fundida se añade lentamente con agitación constante el bis(hidroxifosfinato) de fórmula (VII) o (VIII). El bis(hidroxifosfinato) se funde igualmente y las masas fundidas se mezclan mediante agitación.

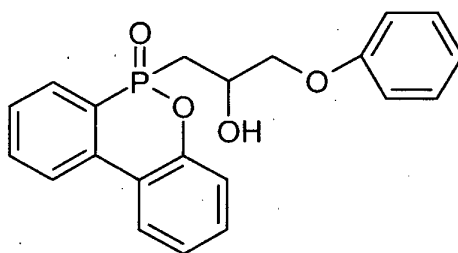
Con esta masa fundida puede revestirse un sustrato. El sustrato puede polimerizarse previamente también en el intervalo de 80-130 °C. La resina prepolimerizada se encuentra por debajo del punto de gelificación y puede fundirse de nuevo y puede alimentarse a un conformado. Mediante enfriamiento es posible un almacenamiento. Para el procesamiento final puede seleccionarse igualmente una temperatura de 160 °C en un tiempo de moldeo de 800 s.

- 35

Grupo de ejemplo 4 - general

Introducción de coadyuvantes para la obtención de superficies mejoradas en el estado curado, sin pérdida de la resistencia contra incendios para las mezclas de resinas de los grupos de ejemplo 1, 2 y 3

- Ejemplo 4.1 introducción de ácido silícico pirógeno o altamente disperso
 Ejemplo 4.2 introducción de silicato estratificado que puede hincharse natural y/o sintético, en particular a base del tipo montmorillonita
 Ejemplo 4.3 introducción de montmorillonita como en el ejemplo 4.2, que sin embargo está modificada adicionalmente de manera orgánica,
 Ejemplo 4.4 introducción de agente ignífugo inorgánico, que contiene fosfato
 Ejemplo 4.5 introducción de forma DOPO como agente ignífugo
 Ejemplo 4.6 introducción de un fosfinato de hidroxilo de la siguiente fórmula



- 10 como agente ignífugo
 Ejemplo 4.7 introducción de combinaciones de los ejemplos 4.1 a 4.6

La introducción de los coadyuvantes se realiza en las soluciones o masas fundidas combinadas, que se prepararon tal como se describe en 1, 2 y 3, usando aparatos de dispersión. La proporción añadida de los coadyuvantes puede ascender preferentemente en total a hasta el 20 % en masa, con adición de una única carga se encuentra ésta preferentemente en como máximo aproximadamente el 10 % en masa.

Grupo de ejemplo 5

A Fabricación de probetas

Para la fabricación de las probetas se funden la correspondiente resina de cianato y el bifenoil, tal como se describe en el grupo de ejemplo 1, el grupo de ejemplo 2 o en el grupo de ejemplo 3, de manera separada y entonces se mezclan o se pesan conjuntamente en un matraz de vidrio y se funden pro regla general a aproximadamente 120 °C. En el caso del uso de bis(hidroxfosfinatos) de fórmula (VII) o (VIII) como comonomero se añaden éstos lentamente en la masa fundida de resina calentada hasta aproximadamente 140 °C con agitación. Para mezclas de resina de cianato con cargas se dispersan éstas a continuación en la masa fundida, tal como se describe para el grupo de ejemplo 4. A continuación se desgasifica la masa fundida producida a vacío y se vierte en un molde de fundición que está precalentado hasta la temperatura de curado prevista. La resina o la mezcla se cura entonces en el molde de fundición en el armario térmico según el régimen de curado deseado.

B Ejemplos especiales de probetas

Ejemplo 5.1

Se funden 5,57 g de Primaset® BADCy (Lonza) y se calientan hasta 140 °C. En el líquido se añaden 1,07 g de 4,4'-dihidroxibenzofenona (mezclada previamente con el 0,05 % de acetilacetato de cobalto(III)) y la mezcla se desgasifica durante aproximadamente 10 min a vacío. El prepolímero así obtenido presenta una estabilidad en almacenamiento de >3 semanas a temperatura ambiente. A continuación se vierte la mezcla en un molde de fundición precalentado hasta 100 °C y se cura en el armario térmico según el siguiente régimen de calor: 15 h 160 °C, 1 h 180 °C. El polímero curado resultante es amarillo, transparente y presenta una temperatura de transición vítrea Tg= 229 °C y un módulo G'= 950 MPa (análisis dinámicamente mecánico).

Ejemplo 5.2

Se funden 5,57 g de Primaset® BADCy (Lonza) y se calientan hasta 140 °C. En el líquido se añaden 1,25 g de sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo) en porciones (mezclado previamente con el 0,04 % de acetilacetato de cromo(III)), y la mezcla se agita durante aproximadamente 30 min a 160 °C y después se desgasifica durante 10 min a vacío. El prepolímero así obtenido presenta una estabilidad en almacenamiento de >3 semanas a temperatura ambiente. A continuación se vierte la mezcla en un molde de fundición precalentado hasta 120 °C y se cura en el armario térmico según el siguiente régimen de calor : 15 h 160 °C, 1 h 180 °C. El polímero curado resultante es marrón dorado, transparente y presenta una temperatura de transición vítrea Tg= 237 °C y un módulo G'= 1110 MPa (análisis dinámicamente mecánico).

45

Ejemplo 5.3

Se desgasifican 5,62 g de Primaset® LeCy (Lonza) y se calientan hasta 70 °C. En el líquido se añaden 0,82 g de sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo) en porciones (mezclado previamente con el 0,04 % de acetilacetato de cromo(III)), y la mezcla se agita durante aproximadamente 30 min a 70 °C y después se desgasifica durante 10 min a vacío. El prepolímero así obtenido presenta una estabilidad en almacenamiento de >3 semanas a temperatura ambiente. A continuación se vierte la mezcla en un molde de fundición precalentado hasta 70 °C y se cura en el armario térmico según el siguiente régimen de calor : 1 h 120 °C, 2 h 140 °C, 1 h 160 °C. El polímero curado resultante es amarillo, transparente y presenta una temperatura de transición vítrea $T_g = 197$ °C y un módulo $G' = 990$ MPa (análisis dinámicamente mecánico) así como coeficientes de dilatación térmica de 54 ppm/K por debajo y 163 ppm/K por encima de la temperatura de transición vítrea (análisis termomecánico). A 403 °C muestra el polímero una pérdida de masa del 10 % con aire (termogravimetría).

Ejemplo 5.4

Se desgasifican 4,756 g de Primaset® LeCy (Lonza) y se calientan hasta 70 °C. En el líquido se añaden 0,436 g de sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo) en porciones (mezclado previamente con el 0,04 % de acetil-acetonato de cromo(III)), y la mezcla se agita durante aproximadamente 30 min a 70 °C y después se desgasifica durante 10 min a vacío. El prepolímero así obtenido presenta una estabilidad en almacenamiento de >3 semanas a temperatura ambiente. A continuación se vierte la mezcla en un molde de fundición precalentado hasta 70 °C y se cura en el armario térmico según el siguiente régimen de calor : 2 h 100 °C, 2 h 120 °C, 2 h 140 °C, 1 h 160 °C. El polímero curado resultante es amarillo, transparente y presenta una temperatura de transición vítrea $T_g = 222$ °C y un módulo $G' = 1010$ MPa (análisis dinámicamente mecánico).

Ejemplo 5.5

Se pesan 65 g de Primaset® PT15 (Lonza), 25 g de Primaset® LeCy (Lonza) y 10 g de bisfenol A en un matraz y se funden a 120 °C. La masa fundida se desgasifica a continuación a vacío. En la mezcla desgasificada se añaden en porciones 2 partes de Aerosil (Degussa) y/o 2,5 partes de Nanofil 2 (Südchemie) y/o 10 partes de SLMP52 (Wacker) y/o 8,8 partes de Exolit OP 930 y se introducen en la mezcla usando un agitador-dispersor. La mezcla se vierte a continuación en un molde de fundición precalentado hasta 140 °C y se cura según el siguiente régimen: 6 h a 140 °C, 1 h a 250 °C. El polímero resultante es amarillento, opaco, presenta una temperatura de transición vítrea de 217 °C y puede pulirse hasta obtener una profundidad de rugosidad promedia de $R_z = 0,033$ µm.

Ejemplo 5.6

Se pesan 90 g de BADCy y 10 g de bishidroxifenilsulfona en un matraz y se funden a 120 °C. La mezcla se desgasifica a continuación a vacío y se añade a un molde de fundición calentado previamente. El curado se realiza según el siguiente régimen: calentar de 50 °C a 120 °C en 3 h, 2 h a 120 °C, calentar hasta 180 °C en 1 h, 2 h 180 °C. El polímero resultante presenta una temperatura de transición vítrea de 205 °C y un módulo G' de 1470 MPa.

Ejemplo 5.7

Se calientan 92 g de Primaset® BADCy (Lonza) hasta 140 °C y se funden. En la masa fundida se añaden 11,0 g del bis(hidroxifosfinato) mencionado anteriormente con la fórmula (VIII) lentamente con agitación constante. Después de que se haya disuelto el bis(hidroxifosfinato) completamente en la masa fundida de BADCy, se desgasifica la mezcla durante 10 min a vacío. La mezcla se añade a continuación en un molde de fundición precalentado hasta 140 °C y se cura en el armario térmico con el siguiente régimen de curado: 6 h a 140 °C, 1 h a 250 °C. El polímero resultante es naranja, transparente y presenta una temperatura de transición vítrea de $T_g = 268$ °C.

Ejemplo 5.8

Se pesan 90 g de BADCy y 10 g de bisfenol A en un matraz y se funden a 120 °C y a continuación se desgasifican a vacío. En esta mezcla se añaden 6,5 g de Exolit AP 422 (Clariant) y se introducen con agitación. La mezcla se añade a un molde precalentado y se cura según el siguiente régimen: 6 h 140 °C, 1 h 250 °C.

Las propiedades frente a incendio de este polímero están descritas a continuación en comparación con una placa de resina pura de BADCy y bisfenol A.

C Propiedades de las probetas

La siguiente tabla I indica perfiles de temperatura mínima para el curado de resinas de éster de cianato modificadas con bisfenol A, que dan como resultado una tenacidad a la rotura aceptable y presentan en el estado polimerizado previamente a temperatura ambiente una estabilidad en almacenamiento de al menos 3 semanas. Para la comparación se indican correspondientes datos de resinas de éster de cianato no modificadas.

Tabla I

Cianato	Fenol	Proporción [%]	K1c	Régimen de curado
BADCy	-	100	0,2	180-30
			0,54	220-2 + 200-2 + 180-.30
BADCy	bisfenol A	85/15	no medible	140-2
			1,06	140-6
PT15	-	100	<0,27	160-6
			0,5	160-20
PT15	bisfenol A	85/15	<0,37	130-2
			0,68	140-2
PT30	-	100	no medible	160-8
			0,435	160-20
PT30	bisfenol A	85/15	no medible	110-2
			0,435	130-2
XU366	-	100	0,2	180-8
			1,08	180-16 + 160-4
XU366	bisfenol A	85/15	no medible	100-2
			1	130-1
Abreviaturas: K1c = factor de intensidad de tensión crítica en modo 1 (modo 1 = sollicitación de tracción)				

En la siguiente tabla II están indicadas las propiedades frente a incendio de tres de los pares de resinas expuestas en la tabla I (no modificadas/modificadas).

Tabla II

Sustancias	Entz. [s]	HRRpeak [kW/m ²]	HRR300 [kW/m ²]	THR300 [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Curado [°C-h]
PT15	72	195	52	16	320	200-4 + 180-4 + 160-4
PT15+BA 85/15	61	243	88	26,7	667	140-2
PT30	64	274	137	42,11	956	200-4 + 180-4 + 160-4
PT30+BA 85/15	80	278	92	28,5	808	130-2
XU366	84	254	138	41,8	1972	180-16 + 160-4
XU366+BA 85/15	59	305	150,3	45,6	2079	160-6

Abreviaturas:
 BA = bisfenol A
 Entz. = tiempo de inflamación
 HRRpeak = *heat release rate peak* (tasa de liberación de calor máxima)
 HRR300 = tasa de liberación de calor por encima de 300 s
 THR300 = *total heat released* (liberación de calor total en el intervalo de 300 s)
 TSR = *total smoke released* (liberación de gas de humo total)

ES 2 542 716 T3

Las propiedades frente a incendio de las sustancias de la tabla II están representadas gráficamente en la figura 1.

En la siguiente tabla III está representada la mejora de las propiedades frente a incendio de una resina de BADCy y bisfenol A modificada con Exolit AP 422, en comparación con la resina pura.

Tabla III

Sustancias	Entz. [s]	HRRpeak [kW/m ²]	HRR300 [kW/m ²]	TSR [m ² /m ²]
BADCy+bisfenol A+Exolit (90+10+6,5 partes)	125	203	133	4265
BADCy+bisfenol A	65	259	125	2586

5

En la siguiente tabla IV están descritas las temperaturas de transición vítrea (T_g) y el módulo G' de las reacciones de BADCy con bishidroxifenilsulfona.

Tabla IV

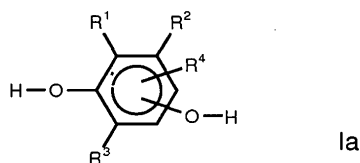
Sustancias	Curado	T _g [°C]	G' [MPa]
BADCy+BHPS 90+10	de 50 °C a 120 °C en 3 h, 2 h 120 °C	151	1600
BADCy+BHPS 90+10	de 50 °C a 120 °C en 3 h, 2 h 120 °C, en 1 h hasta 180 °C, 2 h 180 °C	185	1540
BADCy+BHPS 95+5	de 50 °C a 120 °C en 3 h, 2 h 120 °C	152	1560
BADCy+BHPS 95+5	de 50 °C a 120 °C en 3 h, 2 h 120 °C, en 1 h hasta 180 °C, 2 h 180 °C	205	1470
Abreviaturas: BHPS = bishidroxifenilsulfona			

REIVINDICACIONES

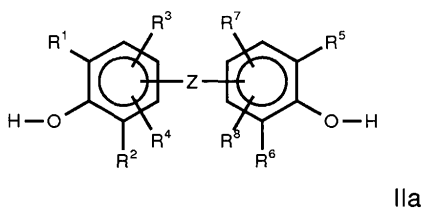
1. Prepolímero, preparado usando

- 5 (a) al menos un cianato orgánico di- o polifuncional y
 (b) al menos un alcohol aromático di- o polifuncional en proporciones de cantidad que garantizan una proporción molar de los grupos OCN con respecto a los grupos OH en los materiales de partida para la preparación del prepolímero entre 95:5 y 70:30, así como dado el caso al menos una carga, en donde el prepolímero se encuentra en un grado de reticulación que se encuentra por debajo de su punto de gelificación,

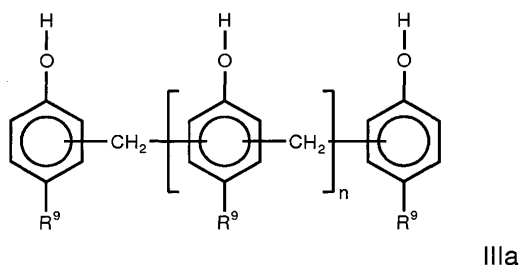
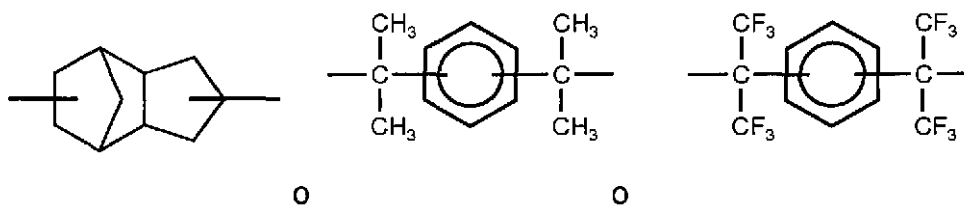
en el que el al menos un alcohol aromático di- o polifuncional se selecciona entre compuestos de las siguientes estructuras la a IIIa,



en la que R¹ a R⁴ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxilo C₁-C₁₀, halógeno, fenilo o fenoxilo, pudiendo estar los grupos alquilo o arilo fluorados o parcialmente fluorados,

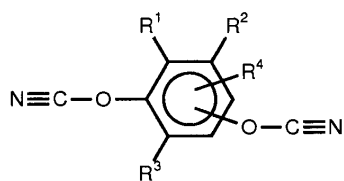


- 15 en la que R⁵ a R⁸ son como R¹ a R⁴ y Z un enlace químico, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), isopropileno, hexafluoroisopropileno, alquileno C₁-C₁₀, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, alquilenoxialquileno con alquileno C₁-C₈, S, Si(CH₃)₂,



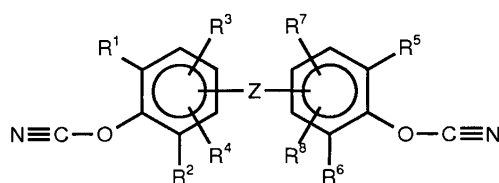
- 20 en la que R⁹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ y n presenta un valor de 0 a 20, con excepción de un prepolímero preparado a partir del derivado de dicianato de bisfenol A y o bien bisfenol A o un derivado bromado del mismo o 4,4'-tiodifenol (TDP), siempre que el prepolímero no contenga otros componentes.

2. Prepolímero según la reivindicación 1, en el que el cianato orgánico di- o polifuncional o uno de estos cianatos se selecciona entre cianatos aromáticos y preferentemente entre cianatos de fórmulas I a III:



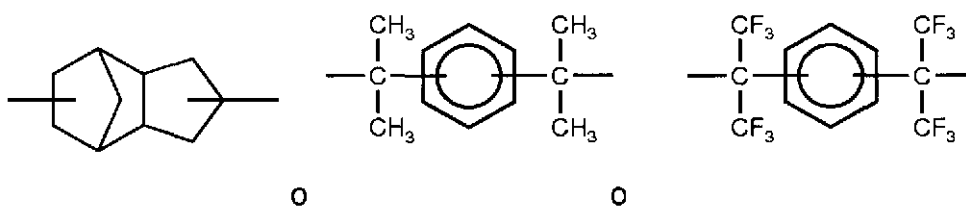
I

en la que R¹ a R⁴ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxilo C₁-C₁₀, halógeno, fenilo o fenoxilo, pudiendo estar los grupos alquilo o arilo fluorados o parcialmente fluorados,



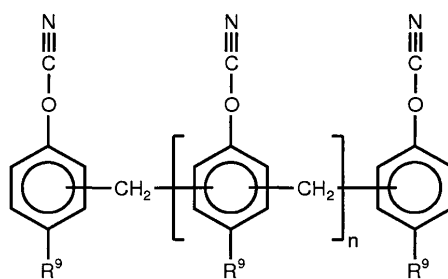
II

5 en la que R⁵ a R⁸ son como R¹ a R⁴ y Z un enlace químico, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), isopropileno, hexafluoroisopropileno, alquilenos C₁-C₁₀, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, alquilenoxialquilenos con alquilenos C₁-C₈, S, Si(CH₃)₂,



O

O



III

10 en la que R⁹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ y n presenta un valor de 0 a 20, así como entre prepolímeros de los cianatos mencionados anteriormente.

3. Prepolímero según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el alcohol aromático di- o polifuncional o uno de estos alcoholes se seleccionan entre fenoles bifuncionales.

15 4. Prepolímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el cianato orgánico di- o polifuncional o uno de estos cianatos se selecciona entre cianatos de novolaca, el derivado de dicianato de bisfenol A, 4,4'-etilidendifenildicianato y compuestos con la fórmula III de acuerdo con la reivindicación 2, en donde n es 1, 2 ó 3, R⁹ es hidrógeno y el grupo metileno se encuentra respectivamente en posición orto con respecto al grupo cianato y/o porque el alcohol aromático di- o polifuncional o uno de estos alcoholes se seleccionan entre bisfenol A y sulfuro de bishidroxifenilo.

5. Prepolímero según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos una carga que se selecciona entre microcargas y/o nanocargas de material inorgánico, dado el caso modificado orgánicamente y/o revestido.

6. Prepolímero según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga o al menos una de las cargas contiene partes constituyentes de organofósforo.

7. Prepolímero según una de las reivindicaciones 5 ó 6, en el que la carga o al menos una de las cargas se seleccionan entre dióxido de silicio, materiales cerámicos, siliconas o siloxanos orgánicamente modificados o mezclas de los mismos.
- 5 8. Prepolímero según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la proporción de carga de la mezcla asciende hasta el 30 % en masa, preferentemente hasta el 20 % en masa y más preferentemente hasta el 15 % en masa.
9. Prepolímero según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla presenta al menos otro aditivo.
10. Prepolímero según la reivindicación 9, en el que el aditivo se selecciona entre agentes modificadores de superficie, preferentemente agentes que reducen la tensión superficial.
- 10 11. Procedimiento para la preparación de un prepolímero tal como se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por:**
- mezclar o disolver separada o conjuntamente
 - (a) al menos un cianato orgánico di- o polifuncional tal como se define en la reivindicación 1 y
 - (b) al menos un alcohol aromático di- o polifuncional tal como se define en la reivindicación 1 en proporciones de cantidad que garantizan una proporción molar de los grupos OCN con respecto a los grupos OH de los
- 15 materiales mencionados entre 95:5 y 70:30, tal como se define en la reivindicación 1, en un disolvente o en disolventes distintos y, siempre que la disolución se realice en disolventes separados,
- combinar posteriormente las soluciones.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, que comprende además la etapa de introducción al menos de una carga en una solución, en la única solución o en las soluciones combinadas.
- 20 13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, que comprende además la etapa de ajuste de la viscosidad de la solución obtenida mediante evaporación o adición de disolventes.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende además la transformación de la solución dado el caso concentrada en una forma que se aproxima a la forma final y calentamiento y/o secado de la mezcla.
- 25 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además el calentamiento y/o el secado de la solución en forma a granel.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 15, en el que el secado se realiza entre 80 °C y 200 °C.
- 30 17. Cuerpo moldeado o estratificado, obtenido mediante o con el uso de un prepolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 y curado del mismo con el uso de presión elevada y/o temperatura elevada en comparación con las condiciones ambiente.

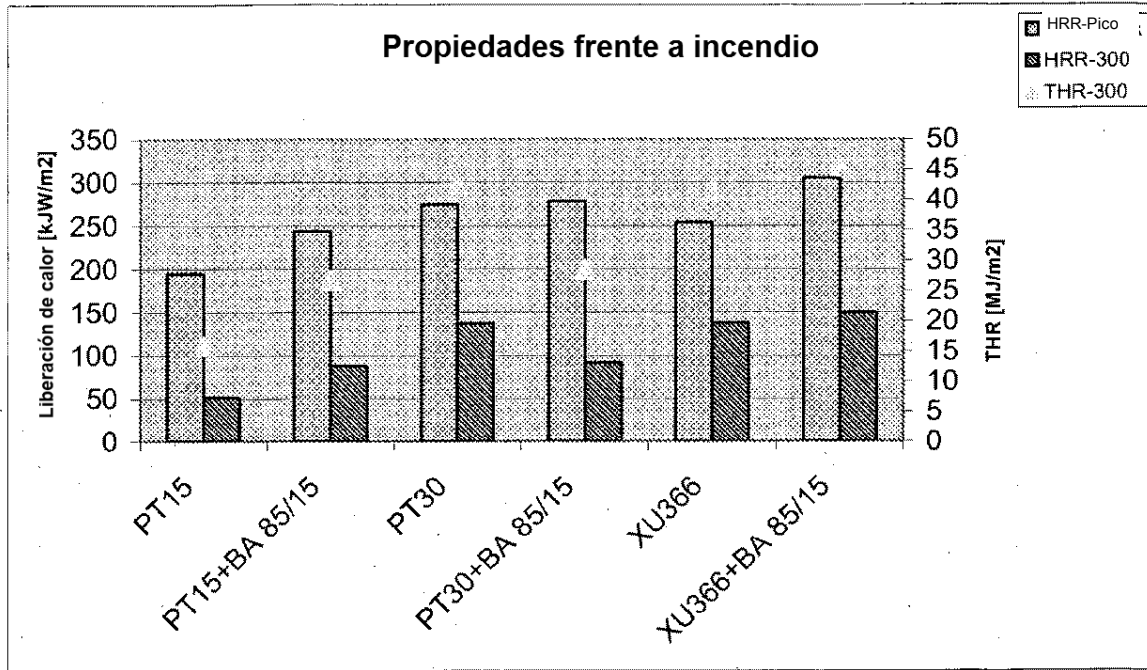


FIGURA 1