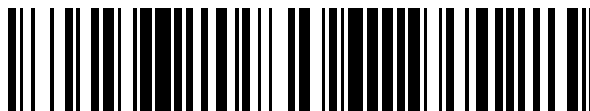


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 567**

21 Número de solicitud: 201590133

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/22 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01)
C07F 9/30 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

28.06.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.04.2016

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

10.05.2016

Fecha de la concesión:

09.02.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

16.02.2017

73 Titular/es:

**FUNDACION IMDEA MATERIALES (100.0%)
C/ Eric Kandel 2
28906 Getafe (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**WANG, De-yi;
KANG, Nianjun y
ZHAO, Xiaomin**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Composición de resina epoxi retardante de llama libre de halógenos**

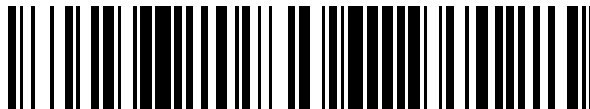
ES 2 566 567 B1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 567**

21 Número de solicitud: 201590133

57 Resumen:

Composición de resina epoxi retardante de llama libre de halógenos.

La presente invención divulga una nueva composición de resina epoxi retardante de llama libre de halógenos con excelentes propiedades mecánicas, resistencia térmica, retardo al fuego, baja liberación de humo y buena procesabilidad. Su retardo a la llama procede del ingrediente de fósforo retardante de llama libre de halógenos. Por otra parte, la invención se refiere al proceso de obtención de dicha composición de resina epoxi. Además, la presente invención se refiere al uso de la composición de resina epoxi retardante de llama/fuego libre de halógenos como adhesivo. Por otra parte, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la composición de resina epoxi retardante de llama/fuego libre de halógenos y sus usos como componente eléctrico o de circuitos electrónicos o como elemento estructural para el transporte y la construcción.

ES 2 566 567 B1

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxi retardante de llama libre de halógenos

5 La invención se refiere a una composición de resina epoxi retardante de llama/fuego libre de halógenos con excelentes propiedades mecánicas, resistencia térmica, baja liberación de humo y buena procesabilidad.

10 La invención también se refiere al proceso de obtención de dicha composición de resina epoxi.

Además, la presente invención se refiere al uso de la composición de resina epoxi retardante de llama/fuego libre de halógenos como adhesivo.

15 Por otra parte, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la composición de resina epoxi retardante de llama/fuego libre de halógenos y sus usos como componente eléctrico o de circuitos electrónicos o como elemento estructural para el transporte y la construcción.

20 ANTECEDENTES EN LA TÉCNICA

Las resinas epoxi son resinas de matriz ampliamente utilizadas debido a sus propiedades térmicas superiores, de resistencia química, de resistencia eléctrica y propiedades mecánicas superiores. No obstante, la inflamabilidad de las resinas epoxi restringe
25 enormemente sus aplicaciones. A medida que aumenta la concienciación acerca de la seguridad contra incendios, la mejora en el retardo de llama ha sido el desafío clave para la investigación de resinas epoxi.

Aunque la adición de retardantes de llama halogenados a matrices de resinas epoxi, tales
30 como tetrabromobisfenol A (TBBPA), es un método bastante efectivo para mejorar el retardo de llama de resinas epoxi con aplicaciones eléctricas y electrónicas, producen un humo venenoso y corrosivo y puede generar dibenzodioxinas y dibenzofuranos halogenados supertóxicos durante su combustión, que está prohibido en la nueva normativa medioambiental de Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical
35 substances (REACH), Waste Electrical and Electronic Equipment Directive (WEEE) y

Restriction of Hazardous Substances (RoHS).

Desde la puesta en práctica de directivas medioambientales que prohíben o limitan el uso de compuestos halogenados, el desarrollo de retardantes de llama a base de resinas epoxi se ha centrado en alternativas más respetuosas con el medio ambiente. En los últimos años, se ha desarrollado un amplio espectro de nuevos retardantes de llama libres de halógenos.

Los retardantes de llama se pueden mezclar físicamente con el material base (retardantes de llama aditivos) o se pueden unir químicamente a él (retardantes de llama reactivos). Las nuevas formulaciones retardantes de llama aditivas sin halógeno son, por ejemplo, polifosfato de amonio (APP), fosfato de trifenilo (TPP), metilfosfonato de dimetilo (DMMP), fosfato de tricresilo (TCP), fosfato de cresildifenilo (CDP), resorcinol bis(fosfato de difenilo) (RDP) y bis(fosfato de difenilo) de bisfenol A (BDP), que se describen en las patentes correspondientes US5945467, US5919844, US4918122, US5932637, US6348523, US6713163 y EP1359174. En este caso, el retardo de llama de las resinas epoxi se ha mejorado en cierta medida; sin embargo, este efecto sacrifica el comportamiento de aplicación tal como la resistencia al agua, resistencia mecánica y transparencia debido al alto porcentaje de adición y la mala compatibilidad química con la estructura del polímero.

La desventaja principal del retardante de llama aditivo ha sido superada por un gran número de las formulaciones de tipo reactivo. Por ejemplo, habitualmente se incorporan compuestos orgánicos de fósforo a resinas epoxi debido a su estabilidad térmica e hidrolítica [documentos US6353080 y US6403690]. Además, otros compuestos que contienen fósforo se describen como reticulantes de óxido de fosfina difuncionales o trifuncionales, es decir, como agentes de curado eficaces [documento US0065869]. Los retardantes de llama reactivos tales como 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y sus derivados también son ejemplos a mencionar [US4280951]. Se logró una calificación UL 94-V0 de la norma de inflamabilidad de plásticos publicada de 3 mm aproximadamente, al incorporar el 12 % en peso aproximadamente de DOPO en el sistema DGEBA/DDS [D. Sunand Y. Yao, Polymer Degradation and Stability, 96, 1720-1724 (2011)]. Sin embargo, en este caso también se observa una disminución de la temperatura de transición vítrea (Tg). Las desventajas principales de los retardantes de llama reactivos se refieren a la reducción del comportamiento mecánico, resistencia térmica, y procesabilidad de la composición de resina epoxi que las contienen. Además, la eficacia del retardante de llama es baja y la combustión produce una gran cantidad de humo.

Por las razones indicadas anteriormente, es necesario desarrollar una nueva composición de resina epoxi retardante de llama libre de halógenos con una resistencia térmica excelente, propiedades mecánicas superiores y baja liberación de humo.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención divulga una nueva composición de resina epoxi retardante de llama libre de halógenos con unas propiedades mecánicas excelentes, resistencia térmica, retardo al fuego, baja liberación de humo y buena procesabilidad. Su retardo a la llama procede del ingrediente de fósforo retardante de llama libre de halógenos.

10

La invención también se refiere al proceso de obtención de dicha composición de resina epoxi.

15

Además, la presente invención se refiere al uso de la composición de resina epoxi retardante de llama/fuego libre de halógenos como adhesivo.

20

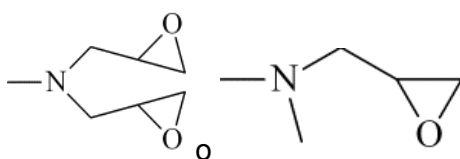
Por otra parte, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la composición de resina epoxi retardante de llama/fuego libre de halógenos y sus usos como componente eléctrico o de circuitos electrónicos o como elemento estructural para el transporte y la construcción.

25

Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi curada libre de halógenos que comprende los componentes siguientes:

30

- al menos una matriz de resina epoxi seleccionada de la lista que comprende una resina epoxi de tipo éter/éster de glicidilo, una resina epoxi de tipo glicidilamina y una combinación de los mismos, en la que la resina epoxi de tipo glicidilamina tiene al menos uno de los siguientes grupos moleculares,

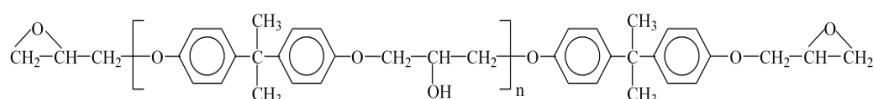


- al menos un compuesto de fósforo retardante de llama, en el que el compuesto retardante de llama se encuentra en un porcentaje en peso de entre el 0,5 y el 15 % en base al peso de la composición curada,

5

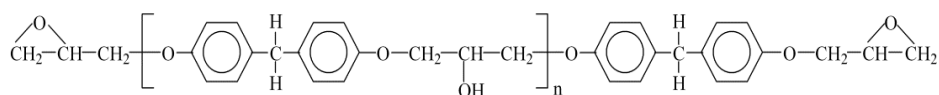
- y al menos un endurecedor de la matriz de resina epoxi en una cantidad estequiométrica en base al peso de la composición curada, que comprende un grupo amina, un grupo anhídrido, un grupo arilo, un grupo sulfhidrilo o una combinación de los mismos.

10 Así, una realización preferida de la presente invención proporciona una composición curada de resina epoxi, en la que la resina epoxi de tipo éter/éster de glicidilo se selecciona de la lista que consiste en



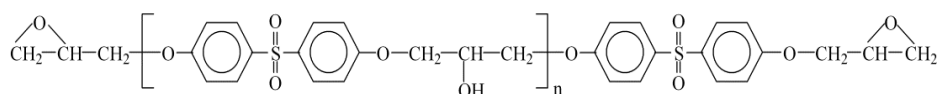
15

resina epoxi de bisfenol A,



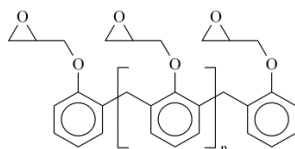
20

resina epoxi de bisfenol F,



resina epoxi de bisfenol S

25

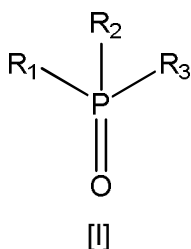


y resina epoxi de novolaca,

en las que n es un valor entre 0 y 10. Más preferentemente, las resinas epoxi de tipo éter/éster de glicidilo tienen valores de n entre 1 y 5.

5 En otra realización preferida, la resina epoxi de tipo glicidilamina de la composición curada de resina epoxi descrita anteriormente, se selecciona de la lista que comprende isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilanolilina), bis(N,N-diglicidilaminometil)ciclohexano, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina y una combinación de los mismos.

10 Una realización adicional de la presente invención proporciona una composición curada de resina epoxi, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama es un compuesto de fórmula I



15

en la que

20 R₁ y R₃ se seleccionan independientemente de la lista que comprende epóxidos, -XR₄, -alquilo (C₁-C₄)-COO-R₅, -COOR₆ e -Y-NH₂,

X se selecciona entre O, -NH, -S-,

25 Y se selecciona de la lista que comprende hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), cicloalquilo, arilo y aralquilo,

R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de la lista que comprende hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), arilo y diol,

30 y R₂ se selecciona de la lista que comprende hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo, arilo y aralquilo,

En la presente invención, el término “epóxido” se refiere a un éter cíclico con tres átomos en el anillo. Como grupo funcional, los epóxidos se caracterizan por el prefijo epoxi, tal como en el compuesto 1,2-epoxicicloheptano, que también se puede denominar epóxido de ciclohepteno, o simplemente óxido de ciclohepteno.

5

El término “alquilo (C₁-C₄)” como se usa en el presente documento se refiere a una cadena alifática lineal o ramificada, que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, ter-butilo y sec-butilo. Preferentemente, el grupo alquilo tiene entre 1 y 3 átomos, más preferentemente entre 1 y 2 átomos, más preferentemente es metilo. El término “alquilo (C₁-C₁₀)” como se usa en el presente documento se refiere a una cadena alifática lineal o ramificada, que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, ter-butilo y sec-butilo. Preferentemente el grupo alquilo tiene entre 1 y 6 átomos.

10

En la presente invención, el término “arilo” se refiere a una cadena carbocíclica aromática, que tiene entre 6 y 18 átomos de carbono, y puede ser un anillo sencillo o múltiple, en este último caso con anillos separados y/o condensados. En la presente invención, preferentemente el grupo arilo es un fenilo. Ejemplos no limitantes de grupos arilo son grupos fenilo, naftilo e indenilo. Preferentemente el grupo arilo es un fenilo, en el que el grupo fenilo puede contener 1 o más sustituyentes tales como grupos alquilo, hidroxilo, nitro y amina.

15

20

El término “diol” como se usa en el presente documento se refiere a un compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilo (grupos —OH), que pueden ser geminales, es decir, el diol quiere dos grupos hidroxilo unidos al mismo átomo o a átomos vecinos (glicoles), en el que los dos grupos hidroxilo ocupan posiciones vecinas, es decir, están unidos a átomos adyacentes. Un ejemplo de grupo diol es —CH₂-CHOH-CH₂OH.

25

El término “cicloalquilo” se refiere a un radical monocíclico o bicíclico estable de 3 a 10 miembros que está saturado o parcialmente saturado, y que consta únicamente de átomos de carbono e hidrógeno, tales como ciclopentilo, ciclohexilo o adamantilo.

30

El término “aralquilo” se refiere, en la presente invención, a una cadena alifática en la que al menos uno de los hidrógenos ha sido sustituido por un grupo arilo, con el significado previo pero sin estar limitado a un grupo bencilo o fenetilo.

35

En una realización más preferida, R_1 y R_3 son $-OH$ y R_2 es un grupo fenilo.

En otra realización más preferida, R_1 es un $-OH$, R_2 es un grupo fenilo, R_3 es un alquilo (C_1 - C_4)- $COO-R_5$ y R_5 es un hidrógeno.

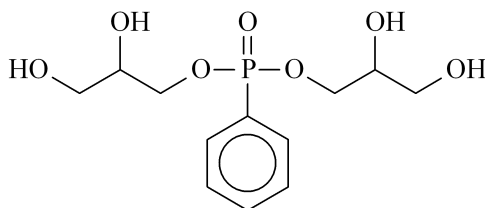
En otra realización más preferida, R_1 y R_3 son $-OH$ y R_2 es un grupo metilo.

En otra realización más preferida, R_1 y R_3 son $-OH$ y R_2 es hidrógeno.

10

Estos compuestos de fósforo reactivos proporcionan retardo de llama y en consecuencia retardo al fuego a las composiciones curadas de resina epoxi. Por otra parte, mejoran las propiedades mecánicas de las composiciones curadas de resina epoxi.

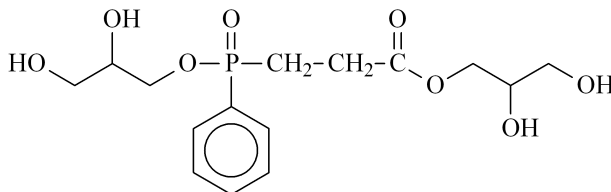
15 En otra realización más preferida, el compuesto de fórmula I es el compuesto de fórmula II.



[II]

20

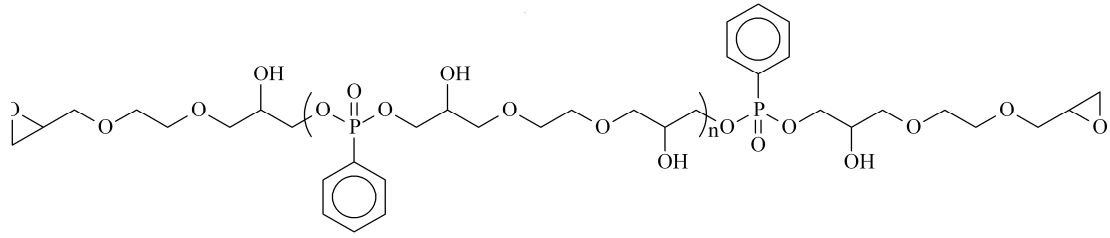
En otra realización preferida, el compuesto de fórmula I es el compuesto de fórmula III.



[III]

25

Otra realización preferida se refiere a una composición curada de resina epoxi, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama es un compuesto de fórmula IV que tiene valores de n entre 0 y 10.

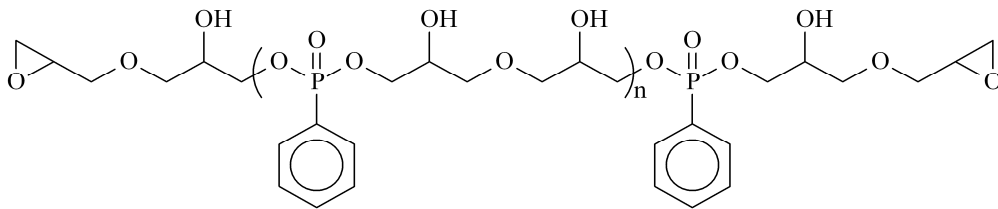


[IV]

5

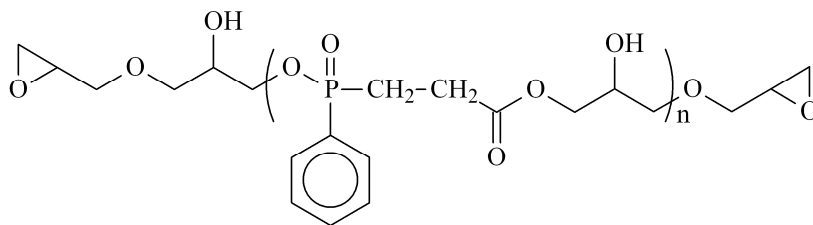
Otra realización preferida se refiere a una composición curada de resina epoxi, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama es un compuesto de fórmula V que tiene n entre 0 y 10.

10



[V]

15 Otra realización preferida se refiere a una composición curada de resina epoxi, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama es un compuesto de fórmula VI que tiene valores de n entre 0 y 10.

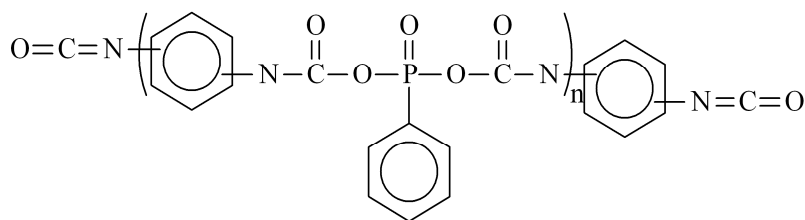


20

[VI]

Otra realización preferida se refiere a una composición de resina epoxi, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama es un compuesto de fórmula VII que tiene valores

de n entre 0 y 5.

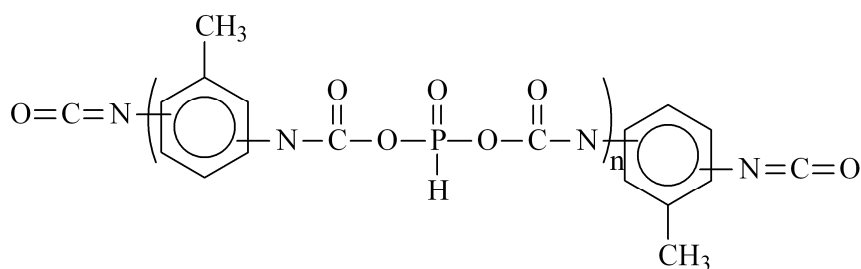


5

[VII]

Otra realización preferida se refiere a una composición curada de resina epoxi, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama es un compuesto de fórmula VII que tiene valores de n entre 0 y 5.

10



[VIII]

15 Una realización adicional de la presente invención proporciona una composición curada de resina epoxi, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama se encuentra en un porcentaje en peso de entre el 0,5 y el 5 % en base al peso total de la composición curada. Más preferentemente se encuentra en un porcentaje en peso de entre el 0,5 y el 4 % en base al peso total de la composición curada.

20

Otra realización preferida se refiere a una composición curada de resina epoxi, en la que el endurecedor de la matriz de resina epoxi comprende un grupo arilo. Este grupo arilo se ha definido más arriba. Más preferentemente, el endurecedor se selecciona de la lista que comprende aminofenil sulfona (DDS), diaminodifenil metano (DDM) y una combinación de los mismos.

25

En la presente invención, el término “endurecedor” como se usa en el presente documento se refiere a compuestos que sirven como agentes de reticulación de las resinas epoxi de manera que mejoran las propiedades mecánicas así como la resistencia química y resistencia a alta temperatura.

5

En otra realización preferida, el endurecedor de la composición de resina epoxi descrita anteriormente se encuentra en un porcentaje en peso de entre el 10 y el 40 % en base al peso total de la composición curada.

10 Una realización adicional de la presente invención se refiere a la composición curada de resina epoxi descrita anteriormente, que además comprende un agente de relleno nanométrico. Más preferentemente, el agente de relleno nanométrico se selecciona de la lista que comprende nanoarcilla, nanotubos y nanofibras de carbono, nanodiamantes, fosfato de circonio nanométrico, grafito, y una combinación de los mismos.

15

En la presente invención, el término “agente de relleno nanométrico” se refiere a un agente dopante distribuido en la matriz de una composición de resina epoxi, cuyos elementos individuales tienen al menos una de sus dimensiones en la escala nano métrica. Ejemplos de agentes de relleno nanométricos incluyen nanoarcillas, nanotubos y nanofibras de carbono, nanodiamantes, fosfato de circonio nanométrico y grafito.

20

Además, el segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la obtención de la composición curada de resina epoxi descrita anteriormente que comprende las siguientes etapas:

25

a) mezcla de al menos una matriz de resina epoxi y al menos un endurecedor a un valor de temperatura entre 60 y 150 °C,

30

b) adición de al menos un compuesto de fósforo retardante de llama a la mezcla de la etapa (a),

c) transferencia de la mezcla obtenida en la etapa (b) a un molde, y

35

d) curado de la mezcla dentro de un molde de la etapa (c) al menos una vez a un valor de temperatura entre 120 y 220 °C.

En una realización preferida, la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, en el que la etapa de curado (d) se realiza en una etapa a una temperatura de 180 °C y manteniendo dicha temperatura durante 2 horas.

5

En otra realización preferida, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que la etapa de curado (d) se realiza en tres etapas a valores de temperatura entre 120 °C y 220 °C y manteniendo dicha temperatura entre 30 y 150 minutos.

10 Otra realización preferida se refiere al proceso mencionado anteriormente, en el que la etapa de curado (d) se realiza siguiendo de forma continua las tres etapas siguientes:

i) curado de la mezcla obtenida en la etapa (c) a una temperatura de 150 °C y mantenimiento de la temperatura durante 1 hora,

15

ii) curado de la mezcla obtenida en (i) a una temperatura de 180 °C y mantenimiento de la temperatura durante 2 horas, y

20

iii) curado de la mezcla obtenida en (ii) a una temperatura de 200 °C y mantenimiento de la temperatura durante 1 hora.

Una realización adicional de la presente invención se refiere al proceso mencionado anteriormente descrito más arriba, en el que el compuesto de fósforo retardante de llama de la etapa (b) se combina adicionalmente con un agente de relleno nanométrico. Más preferentemente, el agente de relleno nanométrico se selecciona de la lista que comprende nanoarcilla, nanotubos y nanofibras de carbono, nanodiamantes, fosfato de circonio nanométrico, grafito, y una combinación de los mismos.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición curada de resina epoxi descrita anteriormente como adhesivo.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a un artículo que comprende la composición curada de resina epoxi mencionada anteriormente.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un artículo revestido por la

composición curada de resina epoxi descrita anteriormente.

Un sexto aspecto de la invención se refiere a un artículo compuesto reforzado por fibras que comprende la composición curada de resina epoxi descrita anteriormente.

5

En una realización preferida, el artículo compuesto reforzado por fibras es un laminado o preimpregnado.

10

Preimpregnado como se usa en el presente documento es un término para las fibras compuestas “preimpregnadas” en las que ya hay presente material, tal como epoxi. Normalmente el preimpregnado adopta la forma de tejido o es unidireccional. La resina epoxi solo está parcialmente curada para permitir la manipulación sencilla y requiere el almacenamiento en frío para impedir el curado completo hasta que se haya conseguido la polimerización completa, lo más habitual mediante calor.

15

Un séptimo aspecto de la invención se refiere al artículo anteriormente mencionado que es un componente eléctrico o de circuitos electrónicos o un elemento estructural para el transporte y la construcción.

20

En la presente invención el término “transporte” se refiere a aeronaves, barcos, ferrocarriles, coches, bicicletas y similares.

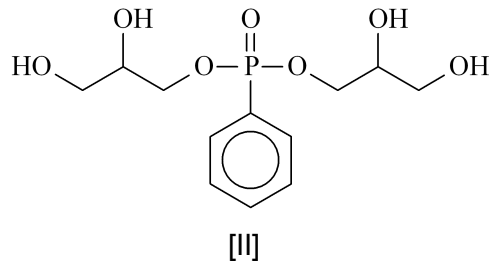
25

El término “construcción” se refiere a cualquier elemento estructural que forme cualquier tipo de construcción. Por otra parte, el término se refiere a cualquier elemento que tome parte en la decoración de interiores de una construcción.

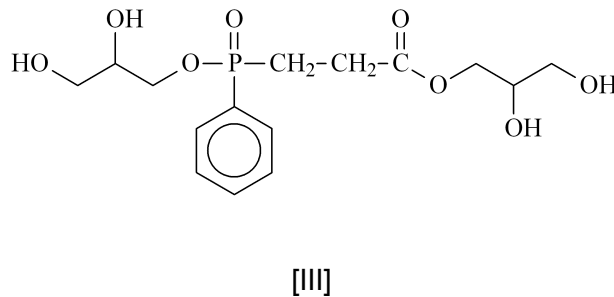
30

Un octavo aspecto de la invención se refiere a un componente eléctrico o de circuitos electrónicos que tiene un revestimiento aislante de la composición curada de resina epoxi descrita anteriormente.

Un noveno aspecto de la invención es un compuesto de fórmula II, que se obtiene mediante la reacción de ácido fenilfosfónico con glicidol a temperaturas entre 30 y 70 °C.



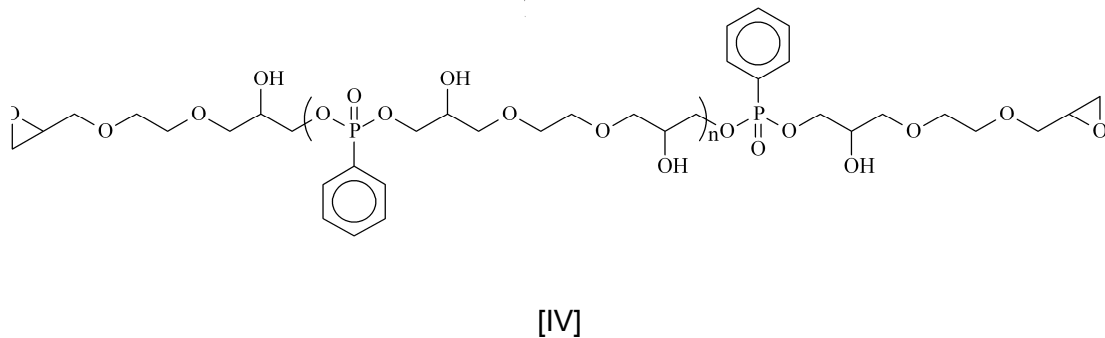
Un décimo aspecto de la invención es un compuesto de fórmula III, que se obtiene mediante la reacción de ácido 2-carboxetil(fenil) fosfónico con glicidol a temperaturas entre 30 y 70 °C.



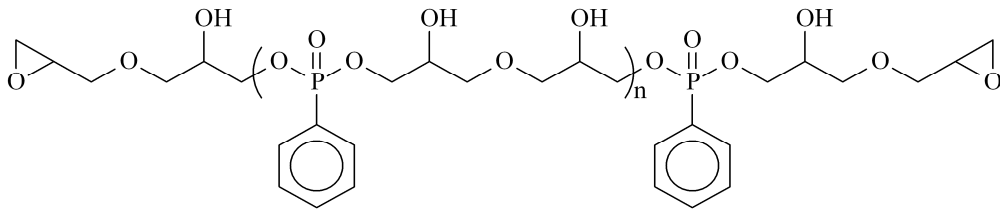
10

Un undécimo aspecto de la invención es un compuesto de fórmula IV, que se obtiene mediante la reacción de ácido fenilfosfónico con diglicidil éter de etilenglicol a temperaturas entre 30 y 70 °C.

15

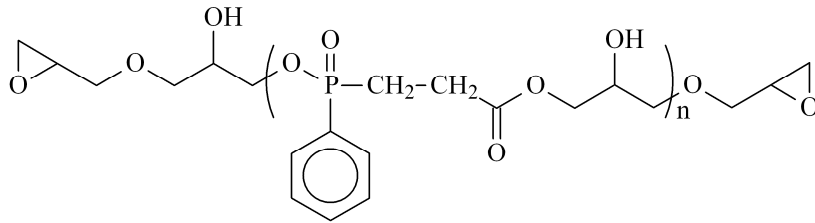


Un duodécimo aspecto de la presente invención es un compuesto de fórmula V, que se obtiene mediante la reacción de ácido fenilfosfónico con diglicidil éter a temperaturas entre 30 y 70 °C.



[V]

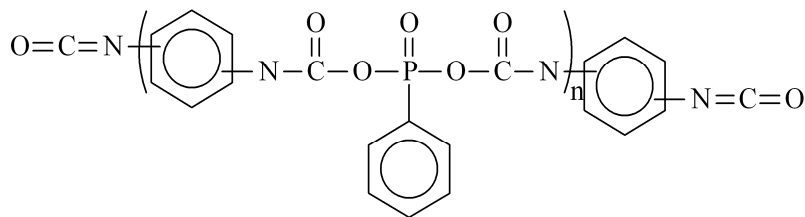
- 5 Un decimotercer aspecto de la presente invención es un compuesto de fórmula VI, que se obtiene mediante la reacción de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico con diglicidil éter a temperaturas entre 30 y 70 °C.



10

[VI]

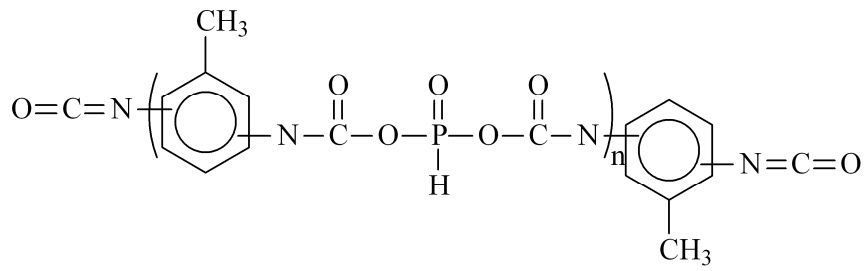
- 15 Un decimocuarto aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula VII, que se obtiene mediante la reacción de ácido fenilfosfónico con diisocianato de fenileno a temperaturas entre 30 y 70 °C.



[VII]

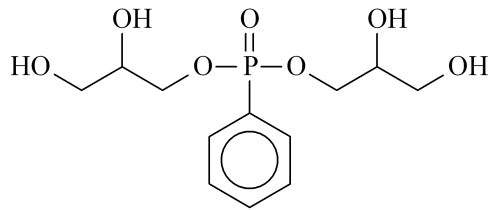
20

- Un decimoquinto aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula VIII, que se obtiene mediante la reacción de ácido fosforoso con diisocianato de tolieno a temperaturas entre 30 y 70 °C.



[VII]

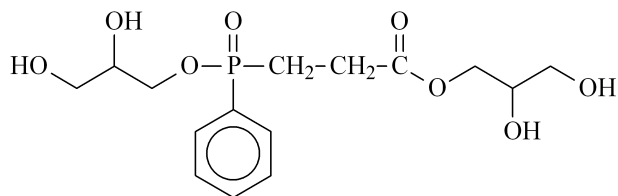
- 5 Un decimosexto aspecto de la invención se refiere al uso de un compuesto seleccionado de la lista que comprende el compuesto de fórmula II



[II],

10

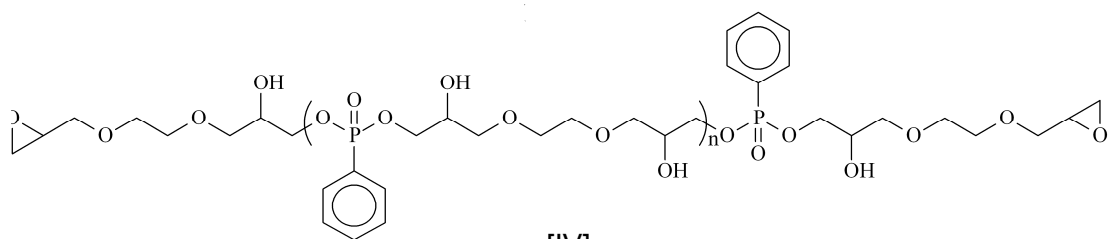
el compuesto de fórmula III



[III],

15

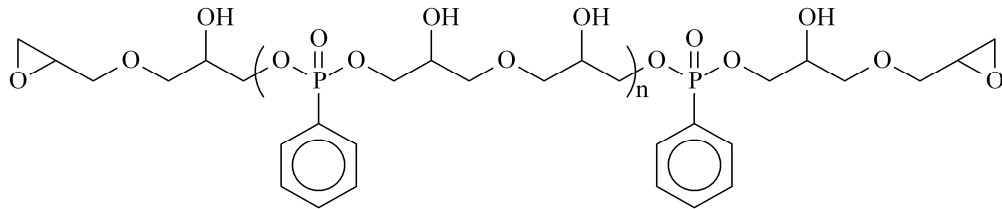
el compuesto de fórmula IV



[IV],

20

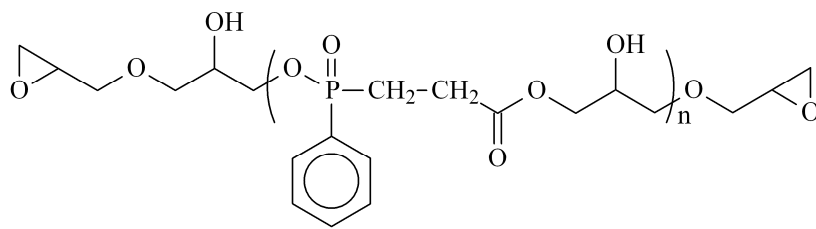
el compuesto de fórmula V



5

[V],

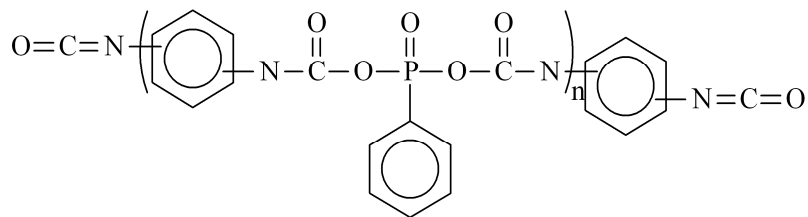
el compuesto de fórmula VI



10

[VI],

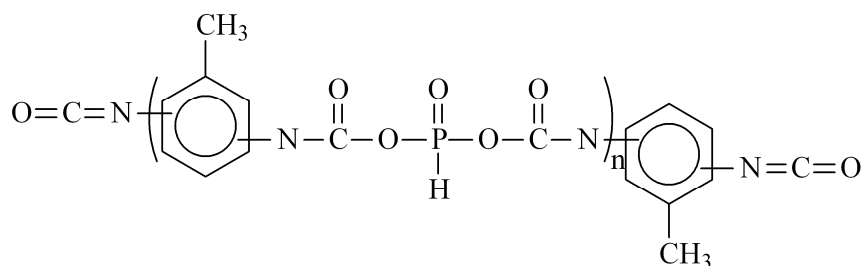
15 el compuesto de fórmula VII



20

y el compuesto de fórmula VIII

[VII]



[VIII],

5 como retardantes de llama.

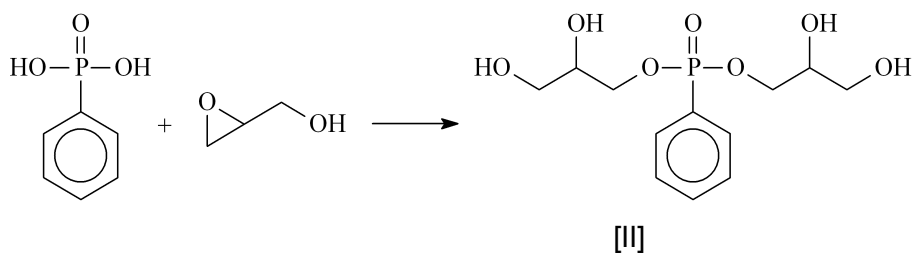
Los compuestos de fórmulas II, III, IV, V, VI, VII y VIII descritos anteriormente como retardantes de llama. Estos compuestos también se pueden considerar diluyentes de retardantes de llama, como se muestra en los ejemplos, reducen la viscosidad de las composiciones de resina epoxi a valores por debajo de 30 mPa·s. Los valores habituales de la viscosidad son de 30-70 mPa·s cuando se usan otros retardantes de llama de fósforo.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen los mismos significados que entiende habitualmente el experto en la materia a la que pertenece esta invención. En la práctica de la presente invención se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprenden" y sus variaciones no se pretende que excluyan otras características técnicas, aditivos, componentes, o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción o se pueden aprender mediante la puesta en práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean una limitación de la presente invención.

EJEMPLOS

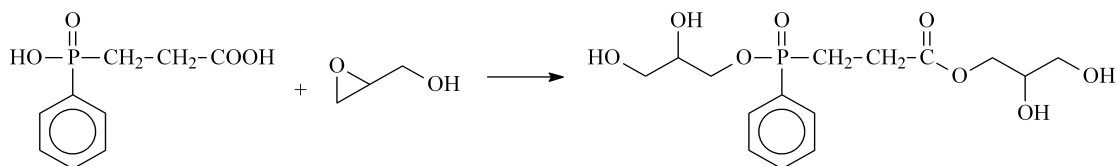
25

Ejemplo 1: Síntesis del compuesto de fórmula II.



5 En un matraz de 1 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador, y un embudo de goteo, se pusieron 142,3 g (0,9 mol) de ácido fenilfosfónico y 300 ml de acetona para obtener una solución. A continuación, se añadieron 133,4 g (1,8 mol) de glicidol a la solución de acetona de ácido fenilfosfónico durante 30 min. Después de la adición, se prosiguió adicionalmente con la reacción a 50 °C durante otras 6 horas para completar la reacción. Después de que la reacción se hubo completado, el matraz se conectó a un sistema de vacío para eliminar la acetona dejando 273 g de un producto líquido incoloro y transparente con un rendimiento del 99 %.

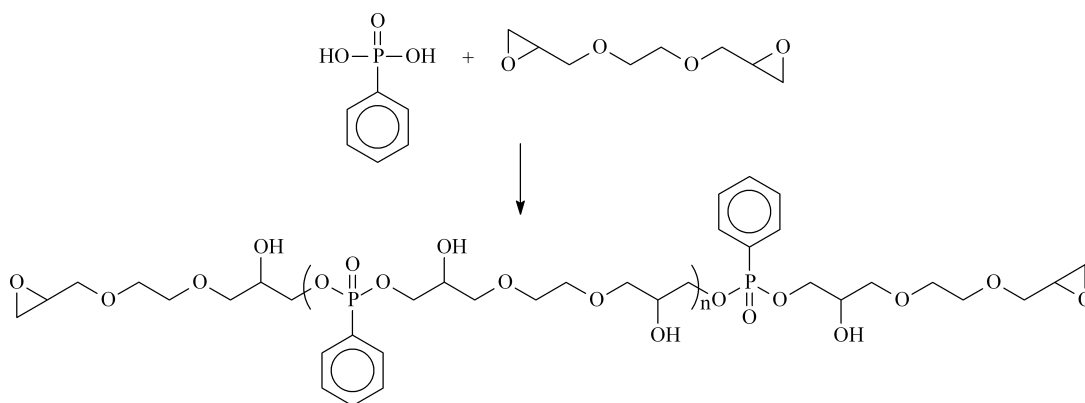
Ejemplo 2 Síntesis del compuesto de fórmula III



15 En un matraz de 1 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador, y un embudo de goteo, se pusieron 192,7 g (0,9 mol) de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico y 300 ml de etanol para obtener una solución. A continuación, se añadieron 133,4 g (1,8 mol) de glicidol a la solución de etanol de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico durante 30 min. Después de la adición, se prosiguió adicionalmente con la reacción a 50 °C durante otras 8 horas para completar la reacción. Después de que la reacción se hubo completado, el matraz se conectó a un sistema de vacío para eliminar el etanol dejando 319,6 g de un producto líquido incoloro y transparente con un rendimiento del 98 %.

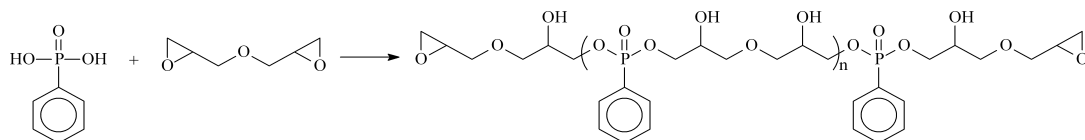
25

Ejemplo 3 Síntesis del compuesto de fórmula IV



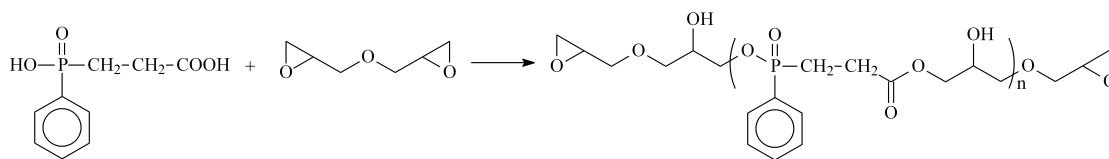
En un matraz de 1 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador, y un embudo de goteo, se pusieron 142,3 g (0,9 mol) de ácido fenilfosfónico y 300 ml de acetona para obtener una solución. A continuación, se añadieron 142,4 g (0,9 mol) de diglicidil éter de etilenglicol a la solución de acetona de ácido fenilfosfónico durante 30 min. Después de la adición, se prosiguió adicionalmente con la reacción a 50 °C durante otras 6 horas para completar la reacción. Después de que la reacción se hubo completado, el matraz se conectó a un sistema de vacío para eliminar la acetona dejando 281,9 g de un producto líquido incoloro y transparente con un rendimiento del 99 %.

Ejemplo 4 Síntesis del compuesto de fórmula V



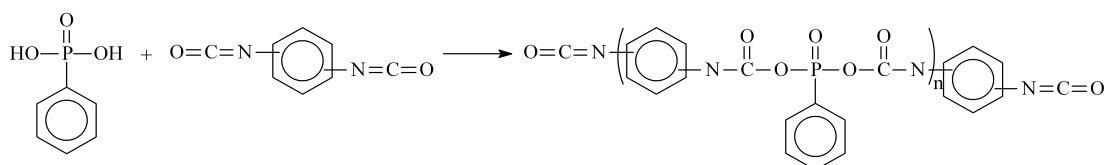
En un matraz de 1 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador, y un embudo de goteo, se pusieron 142,3 g (0,9 mol) de ácido fenilfosfónico y 300 ml de acetona para obtener una solución. A continuación, se añadieron 117,1 g (0,9 mol) de diglicidil éter a la solución de acetona de ácido fenilfosfónico durante 30 min. Después de la adición, se prosiguió adicionalmente con la reacción a 50 °C durante otras 6 horas para completar la reacción. Después de que la reacción se hubo completado, el matraz se conectó a un sistema de vacío para eliminar la acetona dejando 256,9 g de un producto líquido incoloro y transparente con un rendimiento del 99 %.

25 Ejemplo 5 Síntesis del compuesto de fórmula VI



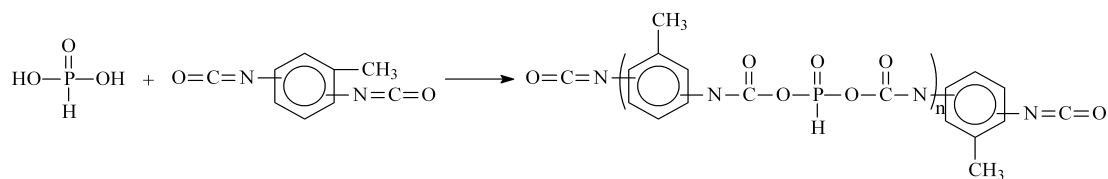
En un matraz de 1 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador, y un embudo de goteo, se pusieron 192,7 g (0,9 mol) de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico y 300 ml de etanol para obtener una solución. A continuación, se añadieron 117,1 g (0,9 mol) de diglicidil éter a la solución de etanol de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico durante 30 min. Después de la adición, se prosiguió adicionalmente con la reacción a 50 °C durante otras 6 horas para completar la reacción. Después de que la reacción se hubo completado, el matraz se conectó a un sistema de vacío para eliminar la acetona dejando 303,5 g de un producto líquido incoloro y transparente con un rendimiento del 98 %.

Ejemplo 6 Síntesis del compuesto de fórmula VII



En un matraz de 1 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador, y un embudo de goteo, se pusieron 142,3 g (0,9 mol) de ácido fenilfosfónico, 1,5 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y 300 ml de acetona para obtener una solución. A continuación, se añadieron 144,1 g (0,9 mol) de diisocianato de fenileno a la solución de acetona de ácido fenilfosfónico durante 30 min. Después de la adición, se prosiguió adicionalmente con la reacción a 50 °C durante otras 8 horas para completar la reacción. Después de que la reacción se hubo completado, el matraz se conectó a un sistema de vacío para eliminar la acetona dejando 282,9 g de un producto líquido incoloro y transparente con un rendimiento del 99 %.

Ejemplo 7 Síntesis del compuesto de fórmula VIII



En un matraz de 500 ml equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador, y un embudo de goteo, se pusieron 73,8 g (0,9 mol) de ácido fosforoso, 1,5 g de
 5 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, y 300 ml de acetona para obtener una solución. A continuación, se añadieron 156,7 g (0,9 mol) de diisocianato de tolieno a la solución de acetona de ácido fenilfosfónico durante 30 min. Después de la adición, se prosiguió adicionalmente con la reacción a 50 °C durante otras 8 horas para completar la reacción. Después de que la reacción se hubo completado, el matraz se conectó a un sistema de
 10 vacío para eliminar la acetona dejando 225,9 g de un producto líquido incoloro y transparente con un rendimiento del 98 %.

Ejemplo 8:

15 Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

100 partes en peso de 4,4'-metilénbis(N,N-diglicidilánilina);

59 partes de 4-aminofenil sulfona;

20

8 partes del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol (4,8 % en peso en base al peso total del producto curado)

25 Proceso de curado:

Se mezclaron 100 g de 4,4'-metilénbis(N,N-diglicidilánilina) y 59 g de 4-aminofenil sulfona a 80 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 8 g del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el
 30 producto de ácido fenilfosfónico y glicidol como retardante de llama. La mezcla se curó a 180 °C durante 2 horas.

Viscosidad (mPa·s a 80 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
<45	32,8	V0	484	63	17	207

IOL: Índice de oxígeno limitante

5 El índice de oxígeno limitante (IOL) es la concentración mínima de oxígeno (expresada como porcentaje) que soporta la combustión de un polímero. Se midió haciendo pasar una mezcla de oxígeno y nitrógeno sobre una muestra en combustión, y reduciendo el nivel de oxígeno hasta que se alcanzó un nivel crítico. Los valores del IOL para los materiales compuestos se determinaron mediante pruebas estandarizadas, de acuerdo con la norma ASTM D2863 (muestras de dimensiones 130 × 6,5 × 3,2 mm³).

10

UL 94 es una norma de inflamabilidad de plásticos publicada por Underwriters Laboratories de EE.UU. La norma clasifica los plásticos de acuerdo a cómo se queman en diversas orientaciones y espesores. De la más baja (menos ignífuga) a la más alta (más ignífuga), las clasificaciones son:

15

- HB: combustión lenta sobre una muestra horizontal; velocidad de combustión < 76 mm/min para un espesor < 3 mm y la combustión se detiene antes de 100 mm

20

- V2: la combustión se detiene en 30 segundos en una muestra vertical; se permiten gotas de partículas en llamas.

- V1: la combustión se detiene en 30 segundos en una muestra vertical; se permiten gotas de partículas siempre y cuando no se inflamen.

25

- V0: la combustión se detiene en 10 segundos en una muestra vertical; se permiten gotas de partículas siempre y cuando no se inflamen.

- 5VB: la combustión se detiene en 60 segundos en una muestra vertical; no se permiten gotas; las muestras en placa pueden desarrollar un agujero.

• 5VA: la combustión se detiene en 60 segundos en una muestra vertical; no se permiten gotas; las muestras en placa pueden no desarrollar un agujero

5 *Ensayo de Calorímetro en Cono (CCT):* p-HRR: Tasa máxima de liberación de calor, THR: Liberación de calor total y TSP: Producción total de humo.

10 El ensayo de calorímetro en cono (CCT) es el instrumento a escala de laboratorio más importante para estudiar el comportamiento frente al fuego de muestras pequeñas de diversos materiales, siguiendo los procedimientos establecidos en la norma ISO 5660 (sin el uso del "marco y rejilla") utilizando un calorímetro de cono FTT. Muestras cuadradas (100 × 100 × 3 mm³) se irradiaron a un flujo de calor de 50 kW/m². Este método es capaz de investigar algunos parámetros importantes en un fuego, como la tasa de liberación de calor (HRR), la tasa máxima de liberación de calor (p-HRR), la liberación total de calor (THR), la producción total de humo (TSP), entre otros.

15

Tg (temperatura de transición vítrea)

20 La transición *vidrio*-líquido (o transición vítrea para abreviar) es la transición reversible en materiales amorfos (o en regiones amorfas dentro de materiales semicristalinos) de un estado duro y relativamente frágil a un estado fundido o similar al caucho. En esta invención todas las Tg se han medido por análisis mecánico dinámico (DMA).

Ejemplo 9:

25

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

70 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), un líquido super-enfriado transparente que tiene un peso equivalente de epóxido de 171-175 y está disponible en el mercado en the DOW Chemical Company;

30

30 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

43 partes de 4-aminofenil sulfona;

35

1,5 partes de ácido fenilfosfónico (1 % en peso en base al peso total del producto curado)

Proceso de curado:

- 5 Se mezclaron 70 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 30 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 43 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 1,5 g de ácido fenilfosfónico como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que el ácido fenilfosfónico se hubo disuelto completamente, y a continuación la mezcla se transfirió al
- 10 molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 120 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
30-40	30,4	V1	665	85	21	268

Ejemplo 10

15

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

70 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

20

30 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

42 partes de 4-aminofenil sulfona;

2,9 partes de ácido fenilfosfónico (2 % en peso en base al peso total del producto curado)

25

Proceso de curado:

- Se mezclaron 70 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 30 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 42 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la
- 30 eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 2,9 g de ácido fenilfosfónico como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que el ácido fenilfosfónico se hubo disuelto completamente, y a continuación la mezcla se transfirió al

molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 120 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
35-45	31,0	V0	518	74	20	257

5 Ejemplo 11

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

70 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

10

30 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

40 partes de 4-aminofenil sulfona;

15 5,8 partes de ácido fenilfosfónico (4 % en peso en base al peso total del producto curado)

Proceso de curado:

20 Se mezclaron 70 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 30 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 40 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 5,8 g de ácido fenilfosfónico como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que el ácido fenilfosfónico se hubo disuelto completamente, y a continuación la mezcla se transfirió al
25 molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 120 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
50-70	33,4	V0	432	67	19	234

Ejemplo 12

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

75 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

5 25 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

38 partes de 4-aminofenil sulfona;

7,2 partes de ácido fenilfosfónico (5 % en peso en base al peso total del producto curado)

10

Proceso de curado:

Se mezclaron 75 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 25 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 38 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 7,2 g de ácido fenilfosfónico como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que el ácido fenilfosfónico se hubo disuelto completamente, y a continuación la mezcla se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

20

Viscosidad (mPa·s a 120 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
50-60	33,2	V0	392	75	24	194

Ejemplo 13

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

25

70 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

30 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

30

44 partes de 4-aminofenil sulfona;

16 partes del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir,

el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol (10 % en peso en base al peso total del producto curado)

Proceso de curado:

5

Se mezclaron 70 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 30 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 44 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 16 g del producto del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea, y a continuación la solución se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

10

Viscosidad (mPa·s a 120 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
<30	32,8	V0	406	62	17	258

15

Ejemplo 14

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

20

80 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

20 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

42 partes de 4-aminofenil sulfona;

25

20 partes del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol (12 % en peso en base al peso total del producto curado)

30

Proceso de curado:

Se mezclaron 80 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 20 g de

isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 42 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 20 g del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea, y a continuación la solución se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 120 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
<30	32,1	V0	452	68	18	194

10 Ejemplo 15

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

70 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

15

30 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

40 partes de 4-aminofenil sulfona;

20 7,4 partes de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico (5 % en peso en base al peso total del producto curado)

Proceso de curado:

25 Se mezclaron 70 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 30 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 40 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 7,4 g de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que el ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico se hubo disuelto completamente, y a continuación la
30 mezcla se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 120 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
50-70	32,5	V0	545	69	19	224

Ejemplo 16

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

5

70 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

30 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

10

44 partes de 4-aminofenil sulfona;

16 partes del compuesto retardante de llama de fórmula III descrito en el Ejemplo 2, es decir, el producto de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico y glicidol (10 % en peso en base al peso total del producto curado)

15

Proceso de curado:

Se mezclaron 70 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 30 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 44 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 16 g del compuesto retardante de llama de fórmula III descrito en el Ejemplo 2, es decir, el producto de ácido 2-carboxietil(fenil) fosfínico y glicidol como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea, y a continuación la solución se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

25

Viscosidad (mPa·s a 80 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
<30	31,9	V0	451	67	21	239

Ejemplo 17

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

50 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

5 50 partes de 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilanilina);

48 partes de 4-aminofenil sulfona;

10 16,5 partes del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol (10 % en peso en base al peso total del producto curado)

Proceso de curado:

15 Se mezclaron 50 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 50 g de 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilanilina), y 48 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 16,5 g del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C

20 hasta que se obtuvo una solución homogénea, y a continuación la solución se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 80 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
<30	33,7	V0	463	58	17	229

25 **Ejemplo 18**

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

50 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

30

50 partes de N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina;

50 partes de 4-aminofenil sulfona;

16 partes del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol (10 % en peso en base al peso total del producto curado)

Proceso de curado:

Se mezclaron 50 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 50 g de N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, y 50 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 16 g del compuesto retardante de llama de fórmula II descrito en el Ejemplo 1, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y glicidol como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea, y a continuación la solución se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 80 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
<30	32,4	V0	493	65	19	211

Ejemplo 19

20

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

70 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

25 30 partes de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo);

44 partes de 4-aminofenil sulfona;

16 partes del compuesto retardante de llama de fórmula V descrito en el Ejemplo 4, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y diisocianato de fenileno (10 % en peso en base al peso total del producto curado)

30

Proceso de curado:

Se mezclaron 70 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 30 g de isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), y 44 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 16 g del compuesto retardante de llama de fórmula V descrito en el Ejemplo 4, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y diisocianato de fenileno como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea, y a continuación la solución se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

Viscosidad (mPa·s a 80 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
30-40	30,9	V0	592	73	26	193

Ejemplo 20

Se preparó una composición de resina epoxi curable mediante la mezcla de:

50 partes en peso de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332);

50 partes de 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilanilina);

48 partes de 4-aminofenil sulfona;

16 partes del compuesto retardante de llama de fórmula V descrito en el Ejemplo 4, es decir, el producto de ácido fenilfosfónico y diisocianato de fenileno (10 % en peso en base al peso total del producto curado)

Proceso de curado:

Se mezclaron 50 g de diglicidiléter de bisfenol A de alta pureza (D.E.R. 332), 50 g de 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilanilina), y 48 g de 4-aminofenil sulfona a 120 °C mediante la eliminación de burbujas de aire y de la humedad al vacío. Se añadieron 16 g del compuesto retardante de llama de fórmula V descrito en el Ejemplo 4, es decir, el producto de ácido

fenilfosfónico y diisocianato de fenileno como retardante de llama. La mezcla se agitó a 120 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea, y a continuación la solución se transfirió al molde y se curó a 150 °C durante 1 hora, 180 °C durante 2 horas, y por último se sometió a post-curado a 200 °C durante 1 hora.

5

Viscosidad (mPa·s a 80 °C)	IOL (%)	UL94 (3,2±0,3 mm)	p-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	Tg (°C)
<30	29,7	V0	563	69	23	208

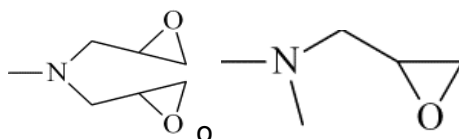
REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxi curada libre de halógenos que comprende los componentes siguientes:

5

- al menos una matriz de resina epoxi seleccionada de la lista que comprende una resina epoxi de tipo éter/éster de glicidilo, una resina epoxi de tipo glicidilamina y una combinación de los mismos, en la que la resina epoxi de tipo glicidilamina tiene al menos uno de los siguientes grupos moleculares

10



15

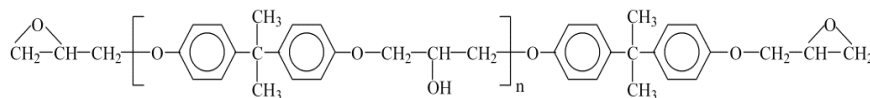
- al menos un compuesto de fósforo retardante de llama, en el que el compuesto retardante de llama se encuentra en un porcentaje en peso de entre el 0,5 y el 15 % en base al peso de la composición curada,

20

- y al menos un endurecedor de la matriz de resina epoxi en una cantidad estequiométrica en base al peso de la composición curada, que comprende un grupo amina, un grupo anhídrido, un grupo arilo, un grupo sulfhidrilo o una combinación de los mismos.

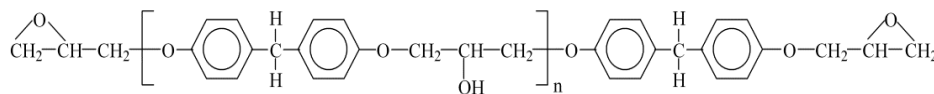
2. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina epoxi de tipo éter/éster de glicidilo se selecciona de la lista que consiste en

25

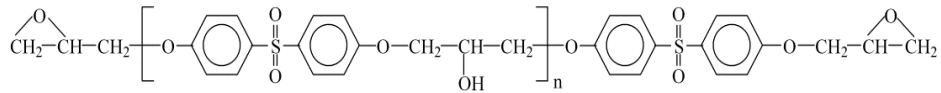


resina epoxi de bisfenol A,

30

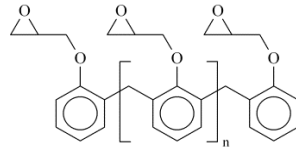


resina epoxi de bisfenol F,



resina epoxi de bisfenol S

5



y resina epoxi de novolaca.

en las que n es un valor entre 0 y 10.

10

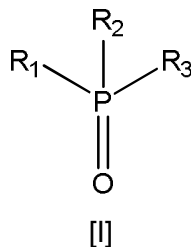
3. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 2, en la que las resinas epoxi de tipo éter/éster de glicidilo tienen valores de n entre 1 y 5.

15

4. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina epoxi de tipo glicidilamina se selecciona de la lista que comprende isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilnilina), bis(N,N-diglicidilaminometil)ciclohexano, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina y una combinación de los mismos.

20

5. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama es un compuesto de fórmula I



25

en la que

R₁ y R₃ se seleccionan independientemente de la lista que comprende epóxidos, -XR₄, -alquilo (C₁-C₄)-COO-R₅, -COOR₆ e -Y-NH₂

X se selecciona entre O, -NH, -S-,

5

Y se selecciona de la lista que comprende hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), cicloalquilo, arilo y aralquilo,

10 R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de la lista que comprende hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), arilo y diol,

y R₂ se selecciona de la lista que comprende hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo, arilo y aralquilo.

15 6. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 5, en la que R₁ y R₃ son -OH y R₂ es un grupo fenilo.

20 7. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 5, en la que R₁ es un -OH, R₂ es un grupo fenilo, R₃ es un alquilo (C₁-C₄)-COO-R₅ y R₅ es un hidrógeno.

8. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 5, en la que R₁ y R₃ son -OH y R₂ es un grupo metilo.

25 9. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 5, en la que R₁ y R₃ son -OH y R₂ es hidrógeno.

30 10. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama se encuentra en un porcentaje en peso de entre el 0,5 y el 5 % en base al peso total de la composición curada.

35 11. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el compuesto de fósforo retardante de llama se encuentra en un porcentaje en peso de entre el 0,5 y el 4 % en base al peso total de la composición curada.

12. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 11, en la que el endurecedor de la matriz de resina epoxi comprende un grupo arilo.

5

13. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el endurecedor se selecciona de la lista que comprende aminofenil sulfona (DDS), diaminodifenil metano (DDM) y una combinación de los mismos.

10

14. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 13, en la que el endurecedor se encuentra en un porcentaje en peso entre el 10 y el 40 % en base al peso total de la composición curada.

15

15. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 14, que además comprende un agente de relleno nanométrico.

20

16. La composición curada de resina epoxi, de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el agente de relleno nanométrico se selecciona de la lista que comprende nanoarcilla, nanotubos y nanofibras de carbono, nanodiamantes, fosfato de circonio nanométrico, grafito, y una combinación de los mismos.

25

17. Un proceso para la obtención de la composición curada de resina epoxi de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 16 que comprende las siguientes etapas:

30

a) mezcla de al menos una matriz de resina epoxi y al menos un endurecedor a un valor de temperatura entre 60 y 150 °C,

b) adición de al menos un compuesto de fósforo retardante de llama a la mezcla de la etapa (a),

c) transferencia de la mezcla obtenida en la etapa (b) a un molde, y

35

d) curado de la mezcla dentro de un molde de la etapa (c) al menos una vez a un valor de temperatura entre 120 y 220 °C.

18. El proceso, de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la etapa de curado (d) se realiza en una etapa a una temperatura de 180 °C y manteniendo dicha temperatura durante 2 horas.

5

19. El proceso, de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la etapa de curado (d) se realiza en tres etapas a valores de temperatura entre 120 °C y 220 °C y manteniendo dicha temperatura entre 30 y 150 minutos.

10 20. El proceso, de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la etapa de curado (d) se realiza siguiendo de forma continua las tres etapas siguientes:

i) curado de la mezcla obtenida en la etapa (c) a una temperatura de 150 °C y mantenimiento de la temperatura durante 1 hora,

15

ii) curado de la mezcla obtenida en (i) a una temperatura de 180 °C y mantenimiento de la temperatura durante 2 horas, y

20

iii) curado de la mezcla obtenida en (ii) a una temperatura de 200 °C y mantenimiento de la temperatura durante 1 hora.

21. El proceso, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el que el compuesto de fósforo retardante de llama de la etapa (b) se combina adicionalmente con un agente de relleno nanométrico.

25

22. El proceso, de acuerdo con la reivindicación 21, en el que el agente de relleno nanométrico se selecciona de la lista que comprende nanoarcilla, nanotubos y nanofibras de carbono, nanodiamantes, fosfato de circonio nanométrico, grafito, y una combinación de los mismos.

30

23. Uso de la composición curada de resina epoxi, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 16, como adhesivo.

35

24. Un artículo que comprende la composición curada de resina epoxi de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 16.

25. Un artículo revestido por la composición curada de resina epoxi de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 16.

5 26. Un artículo de un material compuesto reforzado por fibras que comprende la composición curada de resina epoxi de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 16.

10 27. El artículo de un material compuesto reforzado por fibras, de acuerdo con la reivindicación 26, que es un laminado o preimpregnado.

28. Un artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, en el que el artículo es un componente eléctrico o de circuitos electrónicos o un elemento estructural para el transporte y la construcción.

15 29. Componente eléctrico o de circuitos electrónicos que tiene un revestimiento aislante de la composición curada de resina epoxi de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 10 a 16.

20



- ②① N.º solicitud: 201590133
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.06.2013
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4632973 A (BECK H NELSON) 30.12.1986, columna 1, líneas 6-20; columnas 4-5; columna 7, líneas 13-27; tabla 1; reivindicaciones 1,4,12.	1-3,5,10-14,17-20
Y		15,16,21,22
Y	KATSOU LIS, C. et al. "The effect of nanoparticles on structural morphology, thermal and flammability properties of two epoxy resins with different functionalities". Polymer Degradation and Stability, 2011, 96, páginas 529-540. Ver resumen; apartados 2.1 y 2.2.	15,16,21,22
X	US 5854361 A (HOEROLD SEBASTIAN et al.) 29.12.1998, columna 1, líneas 4-13; columna 4, línea 35 – columna 5, línea 61; ejemplo 1; reivindicaciones 1,5.	1-5,10-14,23-29
X	EP 1359174 A1 (MITSUBISHI RAYON CO) 05.11.2003, ejemplos 1-7; tabla 3, reivindicaciones 1-8,15,16.	1-5,10,11,24-28
A	US 2732367 A (SHOKAL, E. C. et al.) 24.01.1956, ejemplo 8.	1-29
A	JP 2002275244 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 25.09.2002, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 11.04.2016] DW 200307, N° de acceso 2003-070406.	1-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 28.04.2016	Examinador N. Martín Laso	Página 1/5
---	-------------------------------------	----------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/22 (2006.01)

C08G59/32 (2006.01)

C08K5/5313 (2006.01)

C08K5/5317 (2006.01)

C07F9/30 (2006.01)

C07F9/38 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L, C08G, C08K, C07F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.04.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 6-9, 15,16, 21, 22	SI
	Reivindicaciones 1-5, 10-14, 17-20, 23-29	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6-9	SI
	Reivindicaciones 1-5, 10-29	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4632973 A (BECK H NELSON)	30.12.1986
D02	US 5854361 A (HOEROLD SEBASTIAN et al.)	29.12.1998
D03	EP 1359174 A1 (MITSUBISHI RAYON CO)	05.11.2003
D04	KATSOULIS, C. et al. "The effect of nanoparticles on structural morphology, thermal and flammability properties of two epoxy resins with different functionalities". Polymer Degradation and Stability, 2011, 96, páginas 529-540.	19.01.2011
D05	US 2732367 A (SHOKAL, E. C. et al.)	24.01.1956
D06	JP 2002275244 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS)	25.09.2002

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a composiciones curadas de resina epoxi libres de halógenos que comprenden un compuesto de fósforo retardante de llama y un endurecedor de la resina epoxi, a un procedimiento de obtención de dichas resinas, a su uso como adhesivos o como material de refuerzo y a artículos que contienen dichas resinas.

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986):

El documento D01 divulga composiciones curadas de resina epoxi que incorporan un agente de curado y un fosfonato retardante de llama de fórmula (I) concordante con la fórmula del fosfonato definido en la reivindicación 5 de la solicitud. Como resina epoxi base se utiliza una resina epoxi de bisfenol A, del tipo éter de glicidilo. El retardante de llama se puede encontrar en las composiciones en un porcentaje del 1 al 20% en peso respecto al total de la composición. Dichas composiciones se preparan mezclando la resina con el agente de curado (metileno-dianilina) y el fosfonato retardante de llama, calentando dicha mezcla a 100°C, vertiendo sobre un molde y posterior curado a 182-185°C (columna 1, líneas 6-20; columna 4 - columna 5; columna 7, líneas 13-27; Tabla 1; reivindicaciones 1, 4 y 12).

La invención definida en las reivindicaciones 1-3, 5, 10-14, 17-20 de la solicitud carece de novedad a la vista de lo divulgado en el documento D01 (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D02 divulga composiciones curadas de resina epoxi retardante de llama que contienen ésteres fosfónicos o fosfínicos derivados de resinas epoxi, cuya fórmula es concordante con la del compuesto definido en la reivindicación 5 de la solicitud. Los ésteres fosfónicos de la resina se preparan haciendo reaccionar la resina con un ácido fosfónico o fosfínico como puede ser el ácido 2-carboxietanfenil fosfínico. Posteriormente las resinas epoxi fosforiladas reaccionan con un endurecedor y se someten a curado. Las resinas epoxi pueden ser bisfenol A o F con grupos O-glicidilo, N-glicidilo o N-diglicidilo. Dichas resinas poseen buenas propiedades como retardantes de llama siendo aptas para la preparación de recubrimientos, componentes eléctricos o adhesivos (columna 1, líneas 4-13; columna 4, línea 35 - columna 5, línea 61; ejemplo 1; reivindicaciones 1, 5).

La invención definida en las reivindicaciones 1-5, 10-14 y 23-29 de la solicitud se encuentra recogida en el documento D02, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D03 divulga composiciones de resina epoxi retardantes de llama que comprenden ésteres del ácido fenilfosfónico de fórmula concordante con los compuestos definidos en la reivindicación 5 de la solicitud. Las composiciones se forman a partir de una resina epoxi, un agente de curado como puede ser una dicianamida y dimetilfenilfosfonato. El fosfonato puede utilizarse en las composiciones en una proporción del 3-15%. Las composiciones se utilizan en composites como recubrimiento de fibras (Ejemplos 1-7, Tabla 3, reivindicaciones 1-8, 15 y 16).

La invención definida en las reivindicaciones 1-5, 10, 11 y 24-28 y de la solicitud carece de novedad a la vista de lo divulgado en el documento D03 (Art. 6.1 LP 11/1986).

Actividad Inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986):

Las reivindicaciones dependientes 15, 16, 21 y 22 se refieren a la incorporación en las composiciones de agentes de relleno de tamaño nanométrico. Ninguno de los documentos anteriormente citados recoge dicha característica por lo que se reconoce novedad, pero no así actividad inventiva. Dado que es conocido en el estado de la técnica la utilización de nanopartículas en composiciones de resinas epoxi para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades de retardante de llama (ver por ejemplo documento D04 que divulga composiciones de resinas epoxi que incorporan nanoarcillas o nanotubos de carbono. Ver resumen; apartados 2.1 y 2.2.), se considera que un experto en la materia podría incorporar nanopartículas como las recogidas en el documento D04 a las composiciones recogidas en el documento D01 para la mejora de las propiedades térmicas de las composiciones, dando lugar a la invención definida en las reivindicaciones 15, 16, 21 y 22 de la solicitud.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 15, 16, 21 y 22 de la solicitud carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).

En relación a las reivindicaciones 6-9 de la solicitud, la diferencia entre la invención recogida en dichas reivindicaciones y lo divulgado en los documentos D01-D03 reside en que las composiciones incorporan en concreto como retardantes de llama los ácidos fenil fosfónico, metil fosfónico, el ácido 2-carboxietanfenil fosfónico o el ácido fosforoso.

Los documentos D05 (ejemplo 8) y D06 (resumen) divulgan la utilización de los ácidos fenil fosfónico y metil fosfónico en composiciones de resinas epoxi retardantes de llama. En dichos documentos los ácidos preaccionan con la resina epoxi, encontrándose esterificados y siendo dicha resina fosforilada la que actúa como retardante de llama.

Se considera que dichos documentos no dirigen a un experto en la materia a incorporar dichos ácidos fosfónicos o fosfínicos sin esterificar como retardantes de llama en composiciones de resina epoxi, obteniéndose resinas en las que los ácidos se encuentran con grupos hidroxilos libres, resultando resinas con buenas propiedades de retardo de llama.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 6-9 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).