

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 060**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2005 PCT/EP2005/001564**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2005 WO05078012**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2005 E 05726406 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 1716201**

54 Título: **Composiciones retardantes del fuego que usan siloxanos**

30 Prioridad:

18.02.2004 US 546026 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**JUN, KATHY, M. y
LEWIS, KATHRINE, J.**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 606 060 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).

COMPOSICIONES RETARDANTES DEL FUEGO QUE USAN SILOXANOS**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición retardante del fuego y al uso de esta composición en la producción de un material laminado curado que tiene propiedades de autoextinción y buenas propiedades mecánicas.

10

Antecedentes de la invención

15

La demanda de materiales de plástico continúa creciendo en diversas industrias tales como automotriz, aeroespacial, civil, militar y de fabricación, con aplicaciones tales como mobiliario de hogar y de oficina y revestimientos de paredes, interiores de automóviles, ferrocarriles, buques y aviones, ebanistería y molduras, soportes para sistemas electrónicos e informáticos y diversos componentes para máquinas y utensilios de cocina. Como resultado de este crecimiento, hay una demanda en aumento de materiales de plástico retardantes del fuego, supresores de humos puesto que los incendios fortuitos siguen cobrándose muchas vidas y daños materiales. Desafortunadamente, las resinas termoplásticas y termoendurecibles, al ser de naturaleza orgánica, son intrínsecamente combustibles. Este déficit se ha abordado en el pasado, de la manera más notable incorporando diversos aditivos retardantes del fuego de halógeno o fósforo a la composición de plástico.

20

25

Una composición retardante del fuego es una composición que contiene al menos un componente/compuesto/aditivo que puede disminuir o retrasar la combustión de la composición curada. Un objeto retardante del fuego puede retrasar o disminuir la llama (retardante de la llama), los humos (supresor de humos) y/o la transmisión de la combustión (cortafuegos). Preferiblemente, una composición retardante del fuego aborda al menos el aspecto de retardo de la llama.

30

Sin embargo, la adición de tales aditivos retardantes del fuego disminuye generalmente las propiedades mecánicas deseables de los materiales de plástico. Por ejemplo, se sabe que los aditivos retardantes del fuego basados en fósforo potencian el carácter retardante del fuego de diversos plásticos cuando se incorporan en ellos, pero se ha encontrado que las cantidades de aditivo requeridas degradan gravemente la resistencia mecánica y la resistencia al impacto de las composiciones en relación con resinas vírgenes.

35

40

Además, la toxicidad de los aditivos retardantes del fuego tradicionales es una preocupación importante. Los productos preimpregnados (*prepregs*), las láminas conductoras recubiertas con resina, los núcleos reforzados y otros sustratos usados en la fabricación de placas de circuito, incluyen normalmente componentes de resina inflamables. Se añaden retardantes de la llama halogenados, tales como compuestos de bromo, a estas resinas antes de su uso para producir materiales laminados y los sustratos de placa de circuito retardantes de la llama. Sin embargo, el uso de compuestos retardantes de la llama que contienen halógeno en formulaciones de resina de sustrato de placa de circuito produce problemas peligrosos cuando se desechan componentes de placa de circuito usados en vertederos puesto que existe la posibilidad de que los halógenos lixivien desde los componentes de placa de circuito al entorno.

45

50

Como resultado, iniciativas mundiales están prohibiendo el uso de muchos sistemas de resina retardantes de la llama disponibles comercialmente que contienen compuestos halogenados, tales como pentabromodifenil éter, puesto que se clasifica como contaminante orgánico persistente (bioacumulativo). De manera similar, está restringiéndose el uso de compuestos de antimonio tales como trióxido de antimonio, usados a menudo de manera sinérgica con retardantes de la llama halogenados, debido a preocupaciones en cuanto a su toxicidad.

55

60

65

Se ha notificado que pueden combinarse resinas de silicona con cargas para producir materiales compuestos de baja inflamabilidad. Chao *et al.*, "Development of Silicone Resins for Use in Fabricating Low Flammability Composite Materials", 42° Simposio Internacional SAMPE, 4-8 de mayo, 1997. Sin embargo, a diferencia de los materiales compuestos basados en resinas orgánicas bien conocidos, los materiales compuestos de silicona son caros y se esperaría que tengan propiedades mecánicas menos deseables. En general, las siliconas no son fácilmente compatibles con resinas orgánicas. Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de encontrar resinas de silicona que sean compatibles con resinas de ingeniería de baja viscosidad para su uso en la producción de materiales compuestos. El documento WO 03/072656 se refiere a una composición para moldeo sólida que usa una mezcla de resinas de silicona caracterizada por una baja viscosidad del fundido [por ejemplo, menos de 10.000 mPas⁻¹ a 100°C]. Estos son todavía materiales similares a una pasta que requieren un calor excesivo para provocar el flujo. El documento US6177489 se refiere a composiciones para moldeo mixtas en estado fundido que comprenden resinas epoxídicas, agente de curado fenólico, sílice y organosiloxano. El documento EP1188794 se refiere a una composición moldeable mixta en estado fundido que comprende una resina termoplástica, hidróxido de metal y una mezcla de organosiloxanos. Los documentos EP0918073 y EP1026204 se refieren asimismo a una composición moldeable amasada en estado fundido que comprende una resina sintética que tiene un grupo aromático y de 01 a 10 partes en peso de compuesto de siloxano. El documento EP0806874 se refiere a una composición que comprende como resina de base poliorganosiloxano con grupos alqueno.

Existe la necesidad en la técnica de formulaciones de resina adhesiva y materiales de plástico que tengan un alto

grado de retardo del fuego mientras que todavía se procesan fácilmente y que conserven buenas propiedades mecánicas sin depender en modo alguno de los medios convencionales mencionados anteriormente para lograr las propiedades retardantes del fuego. Por "procesado fácilmente" quiere decirse formular composiciones líquidas que tienen bajas viscosidades para la dispensación por máquinas de humectación inducida por vacío. Por ejemplo: los mejores intervalos de viscosidad para su uso en sistemas de laminación y humectación de fibras (distribución de líquido de baja energía superficial sobre fibras de mayor energía superficial) es de 500-10.000 mPa·s, lo más preferiblemente 1000-5000 mPa·s a las temperaturas ambientales, por ejemplo, 25°C o 50°C. Las mayores viscosidades descritas en la técnica anterior, por ejemplo, a partir de composiciones que requieren mezclado en estado fundido, por ejemplo, proporcionarían indiscutiblemente una mayor libertad en la formulación de composiciones retardantes del fuego, ya que podrían usarse altos niveles de materiales oligoméricos/poliméricos, con o sin carácter aromático, incluyendo materiales inorgánicos. Sin embargo tales composiciones pastosas o líquidas, de alta viscosidad no son siempre adecuadas para aplicaciones tales como productos preimpregnados o resinas de laminación en los que el proceso de fabricación implica el uso de una composición curable que es fluida a temperatura ambiente. Además, las composiciones pastosas requieren una etapa de mezclado en estado fundido que consume mucho tiempo y energía a temperatura elevada para garantizar un mezclado apropiado de los componentes. Se ha encontrado que puede obtenerse de forma útil una mezcla de baja viscosidad adecuada preferiblemente con un alto nivel de compuestos de siloxano siempre que estos tengan compatibilidad con la parte curable de las composiciones. Además, existe la necesidad de una composición de resina adhesiva, libre de halógenos, resistente al fuego que produzca materiales de sustrato de placa de circuito con altas Tg (temperaturas de transición vítrea), bajas Dk (constantes dieléctricas) y bajas propiedades de absorción de humedad.

La presente invención se refiere a una composición retardante del fuego que es especialmente útil para producir materiales laminados curados que son retardantes de la llama, supresores de humos y tienen buenas prestaciones mecánicas sin el uso de aditivos de halógeno o de antimonio.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición retardante del fuego que comprende (a) un monómero, oligómero o polímero, o cualquier mezcla de los mismos; (b) un siloxano compatible; y (c) opcionalmente, un aditivo retardante del fuego adicional, en la que la composición está en forma líquida a 25°C y en la que el componente (a) es una mezcla de resinas epoxídicas seleccionadas del grupo que consiste en diglicidil éteres de bisfenol A, diglicidil éteres de bisfenol A hidrogenado, diglicidil éteres de bisfenol F, diglicidil éteres de bisfenol F hidrogenado, epoxi-novolaca, resinas epoxídicas cicloalifáticas y aminas terciarias glicidil-funcionales tri y tetrafuncionales.

La presente invención proporciona además una composición retardante del fuego que comprende (a) un monómero, oligómero o polímero, o cualquier mezcla de los mismos; (b) un siloxano compatible; y (c) un aditivo retardante del fuego que no es un compuesto halogenado o de antimonio.

En otro aspecto, se proporciona un procedimiento de producción de un material laminado retardante del fuego, comprendiendo el procedimiento las etapas de aplicar las composiciones retardantes del fuego descritas anteriormente a un sustrato y curar o endurecer la composición y el sustrato para formar un material laminado.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición retardante del fuego que produce o puede curarse para producir polímeros o materiales basados en polímero, por ejemplo, poliamidas, nailones, poliésteres, resinas epoxídicas, resinas fenoxi, combinaciones ABS, polietilenos, polipropilenos, poliuretanos, poliureas, poliacrilatos/polimetacrilatos (homo- y copolímeros), poliestirenos, policlopropeno, compuestos fenólicos, siliconas, cauchos de silicona y copolímeros y combinaciones de polímeros.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición retardante del fuego que es particularmente útil como resina de laminación para las industrias aeroespacial (incluyendo de satélites), automotriz, naval, electrónica, y determinadas industrias arquitectónicas.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un artículo curado producido a partir de las composiciones retardantes de la llama descritas anteriormente.

Aún un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para combinar un sustrato no combustible, habitualmente fibras inorgánicas tales como fibras de vidrio, con las composiciones retardantes del fuego descritas anteriormente para formar materiales compuestos retardantes del fuego que son útiles como adhesivos, selladores, recubrimientos, y en materiales compuestos laminados para revestimientos de suelos, techos o paredes, así como materiales compuestos laminares moldeados (por ejemplo, para aplicaciones automotrices, ferroviarias, aeroespaciales, y determinadas aplicaciones arquitectónicas).

Descripción detallada de la invención

La composición de la presente invención puede usarse para producir materiales retardantes del fuego con propiedades de autoextinción y buenas propiedades mecánicas.

ES 2 606 060 T3

MONÓMERO, OLIGÓMERO O POLÍMERO, O CUALQUIER MEZCLA DE LOS MISMOS

5 Preferiblemente, la mezcla de resinas epoxídicas según el componente (a) será una que sea útil en la fabricación de láminas metálicas recubiertas con resina adhesiva. La composición retardante del fuego puede incluir una combinación de dos o más monómeros, oligómeros o polímeros que tienen pesos moleculares y grados de funcionalidad iguales o diferentes. Tales combinaciones pueden combinarse ventajosamente en una formulación que da como resultado una resina curada que tiene una alta Tg (temperatura de transición vítrea) y baja Dk (constante dieléctrica).

10 La resina de base es líquida a 25°C. Esto permite formar una composición curable retardante del fuego a temperatura ambiente.

15 La composición no contiene una resina de base en forma sólida, tal como, por ejemplo, resinas epoxídicas cristalinas. En efecto, estas no son tan fáciles de procesar al requerir mezclado en estado fundido y tienden a proporcionar composiciones curables de tipo pastoso o sólidas.

20 El monómero, oligómero o polímero, o la mezcla de los mismos tiene preferiblemente un intervalo de viscosidad de desde aproximadamente 900 hasta 20.000 mPa·s, más preferiblemente desde aproximadamente 1200 hasta aproximadamente 12.000 mPa·s. Todos los valores de viscosidad facilitados en la memoria descriptiva se miden a 25°C a menos que se mencione específicamente otra temperatura.

25 Los ejemplos de monómeros, oligómeros o polímeros útiles incluyen resinas epoxídicas de bis-fenol y resinas de novolaca fenólicas epoxidadas. Más preferiblemente, las resinas epoxídicas según el componente (a) contienen grupos aromáticos.

Lo más preferiblemente, la mezcla de resinas epoxídicas según el componente (a) es de una viscosidad de menos de 20.000 mPa·s, lo más preferiblemente menos de 10.000 mPa·s. Preferiblemente, tiene un bajo peso molecular (300-1000).

30 Lo más sumamente preferido es una mezcla de resinas bis-glicidil-epoxídicas de baja viscosidad de bisfenol A y bisfenol F, sin diluyentes de epoxi reactivos, para una resistencia mecánica máxima del material laminado curado.

35 La composición retardante del fuego de la presente invención comprende de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 85 por ciento en peso del monómero, oligómero o polímero, o mezcla de los mismos.

SILOXANO COMPATIBLE

40 El siloxano compatible de la presente invención es un siloxano que es completamente miscible con la resina de base descrita anteriormente o dentro de una disolución líquida de la resina de base. El siloxano compatible puede ser sólido o líquido a temperatura ambiente. En una realización, el siloxano compatible en forma sólida se mezcla dentro de una resina de base líquida. Preferiblemente, los siloxanos son tan completamente miscibles si, cuando se mezclan con la resina de base, producen una mezcla transparente. Las mezclas transparentes tienen preferiblemente una única Tg.

45 Los siloxanos compatibles pueden ser de bajo o alto peso molecular. Los siloxanos de bajo peso molecular son más fácilmente miscibles con la resina de base, sin embargo los siloxanos de alto peso molecular tienden a proporcionar mejores propiedades retardantes del fuego. Los siloxanos compatibles de alto peso molecular pueden seleccionarse basándose en grupos funcionales que ayudan a hacer que la molécula sea completamente miscible con la resina de base. Por ejemplo, se ha descubierto que cadenas laterales que contienen epoxi o anillos de fenilo en los átomos de silicio de la estructura principal del siloxano tienden a aumentar su compatibilidad con monómeros aromáticos tales como resinas epoxídicas de bisfenol A, resinas epoxídicas de bisfenol F y combinaciones de las mismas. Ejemplos de siloxanos compatibles con resina epoxídica son aquellos en los que el átomo de silicio de la(s) unidad(es) de repetición está mono- o disustituido con un(os) grupo(s) fenilo, o está disustituido con metilo, fenilo, o sustituido con metilo, disustituido con fenilo (por ejemplo, glicidilpropopilfenilo), o disustituido con metilo, glicidil-propilo, siempre que en este último caso el oligómero de siloxano no tenga un peso molecular demasiado alto como para ser compatible con la resina de base.

60 Ejemplos específicos de siloxanos compatibles con resina epoxídica son siloxanos epoxifuncionales colgantes alifáticos (por ejemplo, GP- 611), que son compatibles con resina epoxídica de bisfenol A (por ejemplo, DER 330) y resina epoxídica cicloalifática (por ejemplo, ERL 4221). Diepoxi-silicona (por ejemplo, SIB 1115), fenilsilsesquioxano-siloxano oligomérico (por ejemplo, Dow Corning 217 Flake) y fenil/metilsilsesquioxano-siloxano oligomérico (por ejemplo, 3074) son compatibles con resina epoxídica de bisfenol A (por ejemplo, DER 330). La tabla A proporciona información descriptiva para los siloxanos compatibles con resina epoxídica mencionados anteriormente.

sustrato deseado. Por ejemplo, se ha descubierto que la presencia de grupos hidroxilo en el siloxano compatible produce una humectación y un acoplamiento mecánico particularmente buenos con el tejido de refuerzo de fibra de vidrio, lo que conduce a una resistencia mecánica superior en un material laminado curado.

5 Preferiblemente, cuando se usan resinas de base aromáticas en la presente invención, el siloxano compatible será un polifenilsiloxano. Este es un polisiloxano en el que el átomo de silicio de la(s) unidad(es) de repetición está mono o disustituido con un(os) grupo(s) fenilo.

10 Además, el polifenilsiloxano de la presente invención puede ser epoxifuncional. Preferiblemente, cuando se contemplan materiales compuestos con fibra de vidrio, el polifenilsiloxano polifenil o epoxifuncional de la presente invención será hidroxifuncional. Lo más preferiblemente, en estas aplicaciones, el siloxano de la presente invención es polifenilsiloxano hidroxifuncional.

15 También se prefiere un polifenilsiloxano hidroxifuncional que está monosustituido en al menos el 40 por ciento molar con grupos fenilo o grupos fenilo sustituido y comprende de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 por ciento en peso de dióxido de silicio y grupos hidroxilo de silanol. Preferiblemente, el hidroxilo de silanol es más de aproximadamente el 2 por ciento. Se prefiere particularmente un polifenilsiloxano hidroxifuncional que comprende aproximadamente el 50 por ciento en peso de dióxido de silicio y grupos hidroxilo de silanol. Se prefiere sumamente un polifenilsiloxano hidroxifuncional que comprende el 100 por ciento molar de monofenilsiloxano y aproximadamente el 47 por ciento en peso de dióxido de silicio y aproximadamente el 6 por ciento en peso de grupos hidroxilo de silanol.

25 El polifenilsiloxano hidroxifuncional más sumamente preferido es un fenilsilsesquioxano-siloxano oligomérico, por ejemplo, Flake 217 fabricado por Dow Corning. Flake 217 comprende una estructura cíclica de átomos de Si-O-Si-O alternos de 8 miembros oligomerizada, y algunas estructuras de tipo jaula de 20 miembros, con grupos fenilo o fenilo sustituido y grupos hidroxilo en los átomos de silicio además de los dos átomos de oxígeno a los que se une cada átomo de silicio en los anillos y las jaulas, así como oligómeros de siloxano de cadena lineal menos polimerizados y adicionales (véase la tabla A).

30 La composición retardante del fuego de la presente invención comprende preferiblemente de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 50 por ciento en peso del siloxano compatible.

ADITIVO RETARDANTE DEL FUEGO

35 La composición retardante del fuego de la presente invención comprende preferiblemente un aditivo retardante del fuego adicional distinto de siloxano. El aditivo puede ser un compuesto de fósforo, nanopartículas de sílice, o cualquier otro aditivo retardante del fuego tradicional distinto de compuestos halogenados o de antimonio. Preferiblemente, la composición retardante del fuego no comprende más que cantidades traza de componentes de resina halogenados, aditivos halogenados o trióxido de antimonio.

40 Los compuestos retardantes del fuego basados en fósforo convencionales que tienen un punto de ebullición, o punto de descomposición, de al menos aproximadamente 180°C son adecuados para la presente invención. Se requiere un punto de descomposición de al menos aproximadamente 180°C para aplicaciones en las que se usa curado con calor, puesto que el compuesto de fósforo debe combinarse completamente con el monómero, oligómero o polímero, o cualquier mezcla de los mismos, y no debe volatilizarse o degradarse a las temperaturas del procedimiento.

45 El compuesto de fósforo de la presente invención puede seleccionarse de compuestos tales como fósforo rojo; polifosfatos de amonio; fosfonatos de alquilo o arilo oligoméricos (por ejemplo, de fenoles dihidroxilados); fosfatos de triarilo, tales como fosfato de tricresilo; difenilfosfatos de alquilo, tales como difenilfosfato de isodecilo y difenilfosfato de 2-etilhexilo; fosfatos de trifenilo, tales como fosfato de trifenilo; fosfonitrilos; bromuros de fosfonio; óxidos de fosfina; monómeros de organofósforo reactivos, y diversos dioles y polioles que contienen fósforo. Pueden encontrarse detalles adicionales relativos a estos materiales en la sección de E. D. Weil en The Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 10, 3ª edición, páginas 396-419 (1980), incorporado como referencia al presente documento.

55 Preferiblemente, el compuesto de fósforo es un compuesto de organofosfato o fosfonato líquido. Lo más preferiblemente, el compuesto de fósforo de la presente invención es un compuesto de éster de fosfonato líquido que comprende más de aproximadamente el 20 por ciento en peso de fósforo y más de aproximadamente el 50 por ciento en peso de óxido de fósforo.

60 Alternativamente, el aditivo retardante del fuego puede ser nanopartículas de sílice. Una nanopartícula de sílice a modo de ejemplo es Nanopox XP 22/0525, fabricado por Hanse Chemie.

65 La composición retardante del fuego de la presente invención no comprende más que cantidades traza de componentes de resina halogenados, que pueden ser residuales del procedimiento de síntesis de la resina epoxídica original.

La composición retardante del fuego de la presente invención puede comprender hasta aproximadamente el 40 por ciento en peso de un aditivo retardante del fuego adicional distinto de siloxano.

OTROS COMPONENTES

5 La composición retardante del fuego de la presente invención puede comprender además un agente de curado tal como un endurecedor de amina, por ejemplo, aminas y aductos alifáticos o cicloalifáticos, aductos con bisfenol u otros catalizadores hidroxifuncionales, amidoaminas, aductos de imidazolina, un anhídrido, cianoguanidina, poliamidas y mezclas de los mismos. Se prefiere sumamente que la composición retardante del fuego sea curable a temperatura ambiente con vida útil/tiempo de gelificación controlado mediante la elección del endurecedor. También puede usarse curado con calor, preferiblemente a menos de 100°C.

10 Otros aditivos incluyen una mezcla de un poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato con un poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo o un ácido carboxílico, y una mezcla de acrilatos o metacrilatos con un iniciador apropiado. Se mezclan de manera sumamente preferida aditivos que tienen funcionalidades iguales a 2 con cantidades menores de aditivos que tienen una funcionalidad que es de más de 2. También pueden usarse con isocianatos agentes de tenacidad tales como politetrahidrofurano-diol o -triol y poliglicol-dioles relacionados para crear segmentos de uretano flexibles para conferir tenacidad a los productos laminados producidos a partir de las composiciones descritas en el presente documento.

15 Preferiblemente, la composición retardante del fuego de la presente invención incluirá desde aproximadamente el 10 hasta el 40% en peso de un aditivo retardante de la llama libre de halógenos y de antimonio y desde aproximadamente el 60 hasta el 90% en peso de uno o más monómeros, oligómeros o polímeros, o cualquier mezcla de los mismos. Más preferiblemente, la composición retardante del fuego de la presente invención incluirá desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 25% en peso, lo más preferiblemente desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 25% en peso, de uno o más aditivos retardantes de la llama libres de halógenos y de antimonio, siendo el resto uno o más monómeros, oligómeros o polímeros, o cualquier mezcla de los mismos.

MÉTODOS PARA MATERIALES COMPUESTOS

30 La presente invención proporciona un método de producción de un material compuesto retardante del fuego que comprende las etapas de aplicar la composición retardante del fuego a un sustrato y curar o endurecer la composición y el sustrato para formar un material compuesto.

35 Un método de producción de un material laminado retardante del fuego comprende las etapas de (1) mezclar la composición retardante del fuego de la presente invención con una cantidad apropiada de un endurecedor; (2) ensamblar las múltiples capas de un sustrato mediante (a) disponer una capa; (b) aplicar el componente (1) sobre la superficie de la capa y distribuirlo por todo su área; (c) colocar otra capa encima de la capa anterior; (d) repetir las etapas (a)-(c) hasta que se hayan dispuesto todas las capas; y (3) curar el material laminado multicapa.

40 Un segundo método de producción de un material laminado retardante del fuego comprende las etapas de (1) mezclar la composición retardante del fuego de la presente invención con una cantidad apropiada de un endurecedor; (2) ensamblar las múltiples capas de un sustrato en una pila; (b) aplicar el componente (1) a la pila; (c)

45 Pueden usarse otros métodos de infusión de tejido/resina tales como moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM, *vacuum-assisted resin transfer molding*) con la composición retardante del fuego de la presente invención. En el procedimiento VARTM, la composición retardante del fuego de la presente invención se mezcla con una cantidad apropiada de un endurecedor. Se coloca una pila de fibra de vidrio seca u otro tejido en un molde dotado de una parte superior estanca, flexible, una válvula de vacío en un extremo y una válvula de depósito de resina líquida en el otro. Se vacía el molde antes de la apertura de la válvula de resina. Después de abrirse la válvula de resina y permitirse que fluya la resina al interior de la cavidad llena con la pila de fibra vaciada, se continúa con la aplicación de vacío para "asistir a la transferencia de la resina líquida" a través de la pila de fibra vaciada. Se continúa con la aplicación durante un tiempo después de cerrar la válvula de resina para compactar la estructura de fibra/resina hasta un máximo contenido de fibra libre de huecos. El material laminado multicapa se cura después de eso.

55 El sustrato en los métodos, materiales compuestos y materiales laminados anteriores puede ser cualquier sustrato conocido en la técnica de los materiales compuestos. Por ejemplo, el sustrato puede ser fibra de vidrio, fibras de carbono o nanotubos de carbono. El método de laminación se lleva a cabo habitualmente con la asistencia de vacío, aunque con líquidos de viscosidad suficientemente baja, puede ser posible la laminación asistida sólo por la gravedad y la "tensión superficial". Los mejores intervalos de viscosidad para su uso en sistemas de laminación y humectación de fibras (líquido de baja energía superficial que se distribuye sobre fibras de mayor energía superficial) es de 500-10.000 mPa·s, lo más preferiblemente 1000-5000 mPa·s.

65 La presente invención se refiere a composiciones retardantes del fuego que pueden proporcionar propiedades de autoextinción para aplicaciones que requieren baja viscosidad como resinas de laminación, adhesivos, selladores, recubrimientos, placas de cableado impreso, productos preimpregnados, materiales compuestos con fibras combustibles o no combustibles tales como fibras de vidrio, fibras cortas de borato de aluminio, fibras de granito etc., y otras fibras tales como fibras textiles y de carbono. Estas composiciones comprenden una resina de base y un siloxano compatible y, opcionalmente, un aditivo retardante del fuego adicional que no es un compuesto halogenado o uno de antimonio

Ejemplos

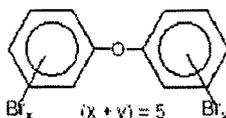
5 La tabla 1 enumera los componentes de las composiciones 1-6. Las cifras en la tabla 1 se refieren al tanto por ciento en peso de cada componente basado en el peso total de la composición retardante del fuego, que se cura con un endurecedor de amina a razones en el intervalo de 100 partes de la composición retardante del fuego con respecto a 13-16 partes del endurecedor de amina. Se prepararon las composiciones 3, 4 y 6 calentando en primer lugar resina epoxídica de bisfenol A hasta aproximadamente 95°C (203°F) mientras se agita. Mientras se mezclaba con alta cizalladura, se añadió lentamente 217 Flake. Se mezclaron resina epoxídica de bisfenol A y 217 Flake mientras se calentaba hasta que se disolvió por completo 217 Flake, formándose un producto intermedio líquido. Entonces se mezclaron el producto intermedio y todos los demás componentes a temperatura ambiente, o hasta aproximadamente 150°F, hasta que se obtuvo una mezcla uniforme. Todos los componentes de partida de las composiciones 1, 2 y 5 eran líquidos y simplemente se mezclaron a la temperatura ambiental, o hasta aproximadamente 150°F, hasta que se obtuvo una mezcla uniforme.

15 TABLA 1

Nombre del componente	Composición 1 control	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5	Composición 6
Resina epoxídica	62,00	62	63,75	65,75	59,3	68,06
FR-001 (fosfonato)	0,00	22,1	0	12,00	0	0
Nanosílice de Nanopox XP 22/0525	0,00	0	0	0	24,8	13,68
DE-71 PBDE	22,10	0	0	0	0	0
217 siloxano	0,00	0	21,25	11,25	0	3,66
TCP	15,00	15	14	10,00	15	13,6
Nonilfenol	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Epoxisilano	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
AF-4	0,00	0	0,1	0,10	0	0,10
Total	100	100	100	100	100	100
% orgánico en la fórmula	80,35	83,87	84,98	84,73	71,18	80,77
% de SiOx	0,15	0,15	11,41	6,11	24,95	15,79
% de POx	3,87	15,99	3,61	9,16	3,87	3,51
% de Br	15,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Parte no combustible total	19,65	16,13	15,02	15,27	28,82	19,30

COMPOSICIÓN 1

20 La composición 1 (el control) contiene pentabromodifenil éter (PBDE), un retardante de la llama bromado. Tiene la siguiente estructura:



25 COMPOSICIONES 3, 4 Y 6

Las composiciones 3, 4 y 6, mostradas anteriormente, comprenden resinas epoxídicas de bisfenol A y bisfenol F y un siloxano que tiene el 100 por ciento molar de un monofenilsiloxano que tiene aproximadamente el 47 por ciento en peso de grupos dióxido de silicio y el 6 por ciento en peso de grupos hidroxilo de silanol.

30 COMPOSICIÓN 4

35 La composición 4 es una resina de laminación epoxídica de baja viscosidad. Comprende un compuesto de éster de fosfonato y un polifenilsiloxano compatible con resina epoxídica, de humectación de carga y fibra de vidrio para lograr una alta resistencia a la compresión y propiedades de retardo de la llama en una combinación de resina de laminación de curado a temperatura ambiente. La composición 4 no contiene aditivos retardantes de la llama típicos, tales como un compuesto o trióxido de antimonio bromado y/o clorado.

40 La tabla 2 enumera los componentes de la composición 4 y cierta información descriptiva referente a cada componente. Las cifras en la tabla 2 se refieren al tanto por ciento en peso de cada componente basado en el peso total de la composición retardante del fuego. La tabla 3 proporciona información descriptiva adicional para los componentes de la composición 4.

ES 2 606 060 T3

TABLA 2

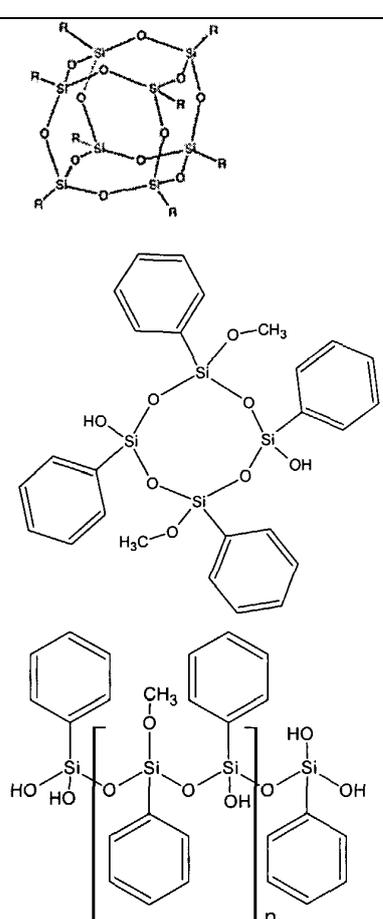
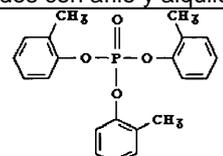
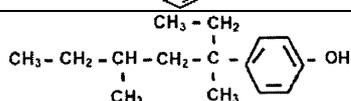
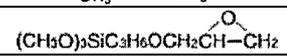
Componente	% en peso	Nombre químico / Descripción	Estructura
Epalloy 8220	32,00	Resina epoxídica de bisfenol F	
DER 330	33,75	Resina epoxídica de bisfenol A	
217 Flake	11,25	<p>Silsesquioxano oligomérico</p> <p>Sólido</p> <p>PM: 1500-2500</p> <p>Razón de fenilo/metilo: 100/0</p> <p>Hidroxilo de silanol: 6%</p> <p>SiO₂: 47%</p> <p>Registrado</p> <p>217 Flake es similar a estas estructuras, pero no totalmente reticulado. Contiene cierta estructura de tipo jaula, algunas estructuras cíclicas de átomos de Si-O-Si-O alternos de 8 miembros con fenilo (R) y -OH u -OCH₃ en cada Si además de los dos O a los que se une cada uno en el anillo o la cadena, y oligómeros de cadena lineal menos polymerizados y adicionales.</p>	
FR-001	12,00	<p>Éster de fosfonato</p> <p>Contenido de P = 21,5%</p> <p>Contenido de PO₃ = ~55%.</p>	<p>Registrado</p> <p>Puede ser una mezcla de ésteres de fosfonato oligoméricos sustituidos con arilo y alquilo.</p>
TCP	10,00	Fosfato de tricresilo	
Nonilfenol	0,45	4-nonilfenol	
Glymo	0,45	Glicidoxipropiltri-metoxisilano	
AF-4	0,10	Copolímero de acrilato	

TABLA 3

Componente	Función	Propiedades
Epalloy 8220	<p>Adhesión</p> <p>Resina epoxídica de baja viscosidad</p>	<p>Funcionalidad epoxi promedio: 2,05</p> <p>PEE: 164-176 g/eq.</p> <p>Viscosidad: 1.800-2.800 cP a 25°C</p>
DER 330	<p>Adhesión</p> <p>Resina epoxídica de bajo coste</p>	<p>PEE: 176-180 g/eq.</p> <p>Viscosidad: 7.000-10.000 cP a 25°C</p>

5

ES 2 606 060 T3

217 polifenilsiloxano	Retardante de la llama Aumenta el acoplamiento entre resina y fibra de vidrio, mientras tiene compatibilidad con resina epoxídica	Sólido PM: 1500-2500 Razón de fenilo/metilo: 100/0 Silanol: 6% SiO ₂ : 47%
FR-001	Retardante de la llama Éster de fosfonato líquido, libre de Br, fácilmente combinable	Contenido de fósforo: 21,5% Viscosidad: 7.000-10.000 cP a 40°C
TCP	Diluyente Reductor de la viscosidad, humectante de fibras, tiene cierto contenido de fósforo	
Nonifenol	Aditivo Baja viscosidad, agente humectante y/o catalizador de reacción	
Glymo	Aditivo Promotor de la adhesión, acoplamiento de resina mejorado con fibra de vidrio y carga de sílice	
AF-4	Aditivo agente humectante, desespumante	

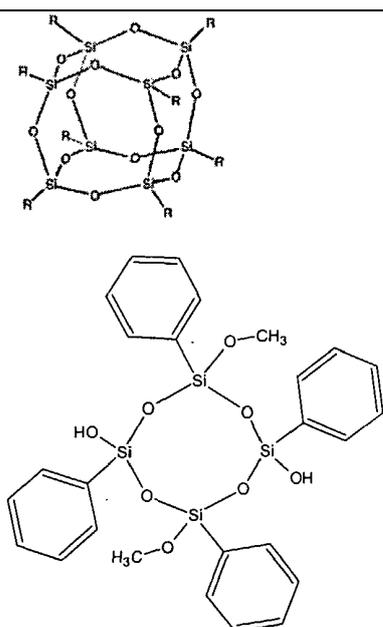
COMPOSICIÓN 6

5 La composición 6 comprende una dispersión de nanosílice en resina epoxídica y un polifenilsiloxano compatible con resina epoxídica, de humectación de carga y fibra de vidrio para obtener propiedades de alta resistencia a la compresión y retardo de la llama en una combinación de resina epoxídica de laminación, de curado a temperatura ambiente. La composición 6 no contiene aditivos retardantes de la llama típicos, tales como un compuesto bromado y/o clorado o trióxido de antimonio. Adicionalmente, la composición 6 no contiene compuestos de fósforo y, por tanto, es la tecnología más “respetuosa” con el medio ambiente.

10 La tabla 4 enumera los componentes de la composición 6 y cierta información descriptiva referente a cada componente. Las cifras en la tabla 4 se refieren al tanto por ciento en peso de cada componente basado en el peso total de la composición retardante del fuego. La tabla 5 proporciona información descriptiva adicional para los componentes de la composición 6.

15

TABLA 4

Componente	% en peso	Nombre químico / Descripción	Estructura
Epalloy 8220	36,55	Resina epoxídica de bisfenol F	
DER 330	10,99	Resina epoxídica de bisfenol A	
217 Flake	3,66	Silsesquioxano oligomérico Sólido PM: 1500-2500 Razón de fenilo/metilo: 100/0 Hidroxilo de silanol: 6% SiO ₂ : 47% Registrado 217 Flake es similar a estas estructuras, pero no totalmente reticulado. Contiene cierta estructura de tipo jaula, algunas estructuras cíclicas de átomos de Si-O-Si- O alternos de 8 miembros con fenilo (R) y -OH u -OCH ₃ en cada Si además de los dos O a los que se une cada uno en el anillo o la cadena, y oligómeros de cadena lineal menos polymerizados y adicionales.	

Nanopox XP 22/0525	34,20	Dispersión de sílice de tamaño nanométrico en resina epoxídica de bisfenol F	
TCP	13,6	Fosfato de tricresilo	
Nonilfenol	0,45	4-nonilfenol	
Glymo	0,45	Glicidoxipropiltri-metoxisilano	
AF-4	0,10	Copolímero de acrilato	

TABLA 5

Componente	Función	Propiedades
Epalloy 8220	Adhesión Resina epoxídica de baja viscosidad	Funcionalidad epoxi promedio: 2,05 PEE: 164-176 g/eq. Viscosidad: 1.800-2.800 cP a 25°C
DER 330	Adhesión Resina epoxídica de bajo coste	PEE: 176-180 g/eq. Viscosidad: 7.000-10.000 cP a 25°C
217 polifenilsiloxano	Retardante de la llama Aumenta el acoplamiento entre resina y fibra de vidrio, mientras tiene compatibilidad con resina epoxídica	Sólido PM: 1500-2500 Razón de fenilo/metilo: 100/0 Silanol: 6% SiO ₂ : 47%
Nanopox XP 22/0525	Adhesión y retardante de la llama Resina epoxídica más fuerte Mejora la resistencia a la compresión y el retardo de la llama, penetrando de manera uniforme en fibra de vidrio tejida	
TCP	Diluyente Reductor de la viscosidad, humectante de fibras, tiene cierto contenido de fósforo	
Nonilfenol	Aditivo Baja viscosidad, agente humectante y/o catalizador de reacción	
Glymo	Aditivo Promotor de la adhesión, acoplamiento de resina mejorado con fibra de vidrio y carga de sílice	
AF-4	Aditivo agente humectante, desespumante	

5 Preparación de materiales laminados

El tejido de vidrio usado tenía las siguientes propiedades: tipo 1581 o 7781, ligamento de satén de 8 lizos, urdimbre/trama de 57/54, un grosor de 0,008-0,012 para el tipo 1581 o 0,008-0,011 para el tipo 7781, y un recubrimiento de Volan.

ES 2 606 060 T3

Para determinar la resistencia a la compresión, inflamabilidad y resistencia a la cizalladura de juntas solapadas de un material laminado curado producido a partir de las composiciones curadas 1-6 con un endurecedor de amina, se añadió el endurecedor de amina a las composiciones en una razón de resina/endurecedor de 100/13-15. Específicamente, la razón resina/endurecedor para las composiciones 1, 2 y 6 fue de 100/15, 100/13 para las composiciones 3 y 5 y 100/14 para las composición 4.

Ensayo de resistencia a la compresión

Se usaron cada una de las composiciones 1-6 individualmente para producir materiales laminados que se sometieron a ensayo posteriormente para determinar la resistencia a la compresión.

Se cortaron doce capas de tejido de vidrio hasta las dimensiones apropiadas. Se mezclaron las composiciones 1-6 con endurecedor Epocast 9816 (suministrado por Huntsman Advanced Materials Americas Inc.) en las razones de resina/endurecedor enumeradas anteriormente. Se ensambló un material laminado de 12 capas disponiendo una capa cada vez, aplicando una de las composiciones a la superficie del tejido de vidrio, y luego distribuyendo la composición por toda el área. Se puso la siguiente capa de tejido de vidrio encima de la primera capa y se repitió el procedimiento anterior hasta que se hubieron dispuesto las 12 capas. Se produjo otro conjunto de materiales laminados usando las composiciones 1-6 con endurecedor Epocast 946 según el protocolo descrito anteriormente. Los datos curados notificados en la tabla 7 son un promedio de los dos conjuntos de materiales laminados.

Se realizó el curado inicial en una bolsa de vacío para retirar el aire y la resina en exceso usando 20 pulgadas de presión de la bolsa de vacío. El tiempo de curado en la bolsa de vacío fue de 16 a 24 horas. Se retiró el material laminado de la bolsa de vacío y se puso en un incubador a 25°C durante 7 días para completar el curado. Se verificó el contenido de fibra al $67 \pm 3\%$ en peso antes de los ensayos.

Se sometió a ensayo el material laminado según el método de ensayo convencional para determinar propiedades de compresión para plásticos rígidos (norma ASTM D695).

Ensayo de inflamabilidad

Se usaron cada una de las composiciones 1-6 individualmente para producir un material laminado que se sometió a ensayo posteriormente para determinar la inflamabilidad.

Se cortaron dos capas de tejido de vidrio hasta las dimensiones apropiadas. Se mezclaron las composiciones 1-6 con endurecedor Epocast 9816 en las razones de resina/endurecedor enumeradas anteriormente. Se ensambló el material laminado de 2 capas disponiendo una capa, aplicando una de las composiciones a la superficie de la capa, distribuyendo la composición por toda el área, y colocando la segunda capa encima. Se produjo otro conjunto de materiales laminados usando las composiciones 1-6 con endurecedor Epocast 946 según el protocolo descrito anteriormente. Los datos curados notificados en la tabla 7 son un promedio de los dos conjuntos de materiales laminados.

Se realizó el curado inicial en una bolsa de vacío para retirar el aire y la resina en exceso usando 20 pulgadas de presión de la bolsa de vacío. El tiempo de curado en la bolsa de vacío fue de 16 a 24 horas. Se retiró el material laminado de la bolsa de vacío y se puso en un incubador a 25°C durante 7 días para completar el curado. Se verificó el contenido de fibra al $67 \pm 3\%$ en peso antes de los ensayos.

Se realizó una determinación de las propiedades de inflamabilidad para los materiales laminados de 2 capas mediante el ensayo de ignición vertical durante 60 segundos especificado por la empresa Boeing en BSS7230, que se referencia como CFR 25.853.

Resistencia a la cizalladura de juntas solapadas

Se usaron las composiciones 1, 2, 4 y 6 para preparar materiales laminados que se sometieron a ensayo posteriormente para determinar la resistencia a la cizalladura de juntas solapadas.

Se mezclaron las composiciones 1, 2, 4 y 6 con endurecedor Epocast 9816 en las razones de resina/endurecedor enumeradas anteriormente. Se ensamblaron materiales laminados de seis capas disponiendo una capa cada vez, aplicando una de las composiciones a la superficie de la capa, y luego distribuyendo la composición por toda el área. Se puso la siguiente capa de tejido de vidrio encima de la primera capa y se repitió el procedimiento anterior hasta que se hubieron dispuesto las 6 capas. Se repitió este procedimiento de producción de un material laminado usando cada composición 1, 2, 4 y 6.

Se realizó el curado inicial en una bolsa de vacío para retirar el aire y la resina en exceso usando 20 pulgadas de presión de la bolsa de vacío. El tiempo de curado en la bolsa de vacío fue de 16 a 24 horas. Se retiró el material laminado de la bolsa de vacío y se puso en un incubador a 25°C durante 7 días para completar el curado. Se verificó el contenido de fibra al $67 \pm 3\%$ en peso antes de los ensayos.

Para determinar la resistencia a la cizalladura de juntas solapadas, se unió a temperatura ambiente el material

ES 2 606 060 T3

5 laminado de 6 capas curado a otro material laminado de 6 capas curado, usando como adhesivo de unión la misma resina de laminación que se usó para preparar los materiales laminados a partir de las composiciones 1, 2, 4 y 6. Se permitió que se curasen las muestras a temperatura ambiente y se midieron para determinar la resistencia a la cizalladura por tracción, según la norma ASTM D1002, después del acondicionamiento de temperatura/humedad. Se desea un fallo de cohesión dentro de la capa de unión o el material laminado para indicar que la fuerza de unión adhesiva es mayor que la fuerza de cohesión de la resina de laminación curada.

RESULTADOS DE ENSAYO

10 La tabla 6 muestra los componentes activos de las composiciones 1-6. La tabla 7 muestra los resultados de ensayo para las composiciones 1-6. Los resultados de ensayo inesperadamente superiores incluyen una viscosidad sin curado de menos de 5000 cps, una resistencia a la compresión de material laminado de más del 45.000 psi tras el curado, y todas las composiciones curadas eran transparentes. Otros resultados de ensayo deseables incluyen ciertas propiedades frente a la llama tales como autoextinción, una longitud de quemado de menos de 4 pulgadas, sin goteo y baja emisión de humos.

20 Tal como se indicó anteriormente, la composición 1 comprende pentabromodifenil éter como retardante de la llama. No comprende componentes de fosfonato o siloxano. La composición 2 comprende un éster de fosfonato como retardante de la llama. No comprende ningún aditivo retardante de la llama halogenado o siloxanos. La composición 3 comprende un siloxano como retardante de la llama. No comprende un éster de fosfonato o aditivos retardantes de la llama halogenados. La composición 4 comprende tanto un éster de fosfonato como un siloxano. No comprende un aditivo retardante de la llama halogenado. La composición 5 comprende nanopartículas de sílice. No contiene un siloxano, un fosfonato o un aditivo retardante de la llama halogenado. La composición 6 comprende tanto nanopartículas de sílice como un siloxano. No contiene un fosfonato o un aditivo retardante de la llama halogenado.

TABLA 6

Componente	Composición 1 control	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5	Composición 6
Resina epoxídica total	62,0	62,0	63,75	65,75	59,3	68,06
R-001 fosfonato	---	22,1	---	12,0	---	---
Nanosílice de Nanopox KP 22/0525	---	---	---	---	24,8	13,68
DE-71 PBDE	22,10	---	---	---	---	---
217 siloxano	---	---	21,25	11,25	---	3,66
TCP	15,00	15	14	10,00	15,0	13,6
Otros aditivos	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0

TABLA 7

Propiedades ²	Composición 1 control	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5	Composición 6
Viscosidad a 25°C (cP)	~ 4.000	~ 6.000	1.000	< 10.000	~ 6.000	< 5.000
Resistencia a la compresión a 25°C (psi), necesita > 40.000 psi	> 50.000	< 40.000	41.200	48.000	< 30.000	> 50.000
Resistencia a la cizalladura de juntas solapadas entre materiales laminados curados usando resina de laminación como adhesivo	1.600 (cohesiva)	1.800 (cohesiva)	No sometida a ensayo	1.750 (cohesiva)	No sometida a ensayo	1.750 (cohesiva)
Propiedades frente a la llama: autoextinción (en el plazo de menos de 15 segundos)	Sí	Sí	Autoextinguido pero no en el plazo de menos de 15 segundos	Sí	Sí	Sí
Propiedades frente a la llama: longitud de quemado < 4 pulgadas	Sí	Sí	No (entre 4 y 8 pulgadas)	Sí	Sí	Sí
Propiedades de nombre: goteo	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna

ES 2 606 060 T3

² La viscosidad es de la composición sólo. Las propiedades de resistencia a la compresión, resistencia a la cizalladura de juntas solapadas e inflamabilidad son de las composiciones curadas con el endurecedor de amina

REIVINDICACIONES

1. Composición retardante del fuego curable, que comprende:
 - 5 (a) un monómero, oligómero o polímero, o cualquier mezcla de los mismos;
 - (b) un siloxano compatible; y
 - 10 (c) opcionalmente, un aditivo retardante del fuego adicional, en la que la composición está en forma líquida a 25°C, y en la que el componente (a) es una mezcla de resinas epoxídicas seleccionadas del grupo que consiste en diglicidil éteres de bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, diglicidil éteres de bisfenol F, bisfenol F hidrogenado, epoxi-novolaca, resinas epoxídicas cicloalifáticas y aminas terciarias glicidil-funcionales tri y tetrafuncionales.
2. Composición retardante del fuego según la reivindicación 1, en la que el componente (a) tiene una viscosidad de menos de 20.000 mPa·s a 25°C, preferiblemente menos de 10.000 mPa·s, más preferiblemente menos de 5000 mPa·s, más preferiblemente en el intervalo de 500-5000 mPa·s, lo más preferiblemente en el intervalo de 1000-5000 mPa·s.
3. Composición retardante del fuego según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente (a) es una mezcla de resinas epoxídicas y la mezcla de resinas epoxídicas comprende bisfenol A y bisfenol F.
4. Composición retardante del fuego según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente (b) es hidroxifuncional y/o es un polifenilsiloxano.
5. Composición retardante del fuego según la reivindicación 4, en la que el polifenilsiloxano hidroxifuncional
 - 30 (i) está monosustituido en al menos el 40 por ciento molar con grupos fenilo o fenilo sustituido; y
 - (ii) comprende del 30 al 70 por ciento en peso de hidroxidióxido de silicio y grupos hidroxilo de silanol, preferiblemente 50 por ciento en peso de dióxido de silicio y grupos hidroxilo de silanol.
6. Composición retardante del fuego según la reivindicación 4, en la que el polifenilsiloxano hidroxifuncional comprende
 - 40 (i) el 100 por ciento molar de monofenilsiloxano; y
 - (ii) el 47 por ciento en peso de dióxido de silicio y el 6 por ciento en peso de grupos hidroxilo de silanol.
7. Composición retardante del fuego según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente (b) es fenilsilsesquioxano oligomérico.
8. Composición retardante del fuego según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente (c) está presente y no es un compuesto halogenado o uno de antimonio, y comprende preferiblemente:
 - 50 (i) un compuesto de fósforo; o
 - (ii) nanopartículas de sílice.
9. Composición retardante del fuego según la reivindicación 8, en la que el compuesto de fósforo es un compuesto de organofosfato o fosfonato líquido, preferiblemente un compuesto de éster de fosfonato líquido que comprende preferiblemente más del 20 por ciento en peso de fósforo y más del 50 por ciento en peso de óxido de fósforo y, comprende más preferiblemente del 40 al 85 por ciento en peso del componente (a), del 2 al 50 por ciento en peso del componente (b), y hasta el 40 por ciento en peso del componente (c).
- 60 10. Composición retardante del fuego según cualquier reivindicación anterior, que comprende además un agente de curado, preferiblemente un endurecedor de amina.
11. Método de producción de un material compuesto retardante del fuego, que comprende las etapas de aplicar la composición retardante del fuego según cualquier reivindicación anterior a un sustrato y curar o endurecer la composición y el sustrato para formar un material compuesto.
- 65 12. Material compuesto curado producido mediante el procedimiento según la reivindicación 11.
13. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para formar resinas de laminación,

ES 2 606 060 T3

adhesivos, selladores, recubrimientos, placas de cableado impreso, productos preimpregnados, materiales compuestos con fibras combustibles o no combustibles tales como fibras de vidrio, fibras cortas de borato de aluminio, fibras de granito, fibras textiles y de carbono.