

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 911**

51 Int. Cl.:

**C08G 73/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2009 PCT/EP2009/053917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2009 WO2009132923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2009 E 09737967 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2271698**

54 Título: **Procedimiento continuo para la preparación de un polímero reactivo**

30 Prioridad:

**30.04.2008 DE 102008001470**

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

**02.06.2017**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**OMEIS, MARIANNE;  
WEIHRAUCH, THOMAS y  
HERDA, SILVIA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 614 911 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento continuo para la preparación de un polímero reactivo

5 El presente invento describe un polímero reactivo, un procedimiento continuo para su preparación y la utilización de este polímero reactivo para la producción de materiales técnicos.

10 E. A. Boulter y colaboradores describen, en Electrical Insulation Conference, 1997 y Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference Proceedings, tomos 22-25 (septiembre de 1997), páginas 249 – 253, las propiedades de unas resinas fenólicas modificadas con oxazolinas, tales como por ejemplo la adherencia sobre fibras de carbono, fibras de vidrio y metales, la estabilidad frente a la degradación termooxidativa, el pequeño desarrollo de humos en el caso de un incendio, la pequeña inflamabilidad y la alta resistencia a los golpes. Especialmente a causa de la pequeña inflamabilidad estos polímeros son adecuados para la producción de piezas constructivas para la industria aeronáutica. Otros usos se pueden encontrar en el sector del aislamiento eléctrico y en el sector electrónico. Según  
15 E. A. Boulter estos precursores o respectivamente prepolímeros son adecuados también para el moldeo por inyección, el moldeo por transferencia de resina (RTM = acrónimo de Resin Transfer Moulding) y “prepregs” (nombre abreviado de productos preimpregnados).

20 Un procedimiento discontinuo para la preparación de resinas fenólicas modificadas con oxazolina lo describieron Tiba y colaboradores en el documento de patente en US 4.699.970. En este caso se hacen reaccionar oxazolinas y resinas fenólicas en presencia de fosfitos como catalizadores y a continuación se endurecen. El empleo de fosfinas como catalizadores lo describieron Goel y colaboradores en el documento de patente europea EP 0 284 880 A2.

25 Otro procedimiento discontinuo para la preparación de resinas fenólicas modificadas con oxazolina lo describieron Culbertson y colaboradores en el documento US 5.302.687. Como catalizadores se describieron sales de tetraalquilo o respectivamente tetraaril-amonio y -fosfonio, empleándose como catalizadores concomitantes ciertos halogenuros de alquilo.

30 Asimismo Culbertson y colaboradores describieron en el documento US 4.806.267 un procedimiento para la preparación de una mezcla que hierve a bajas temperaturas (que tiene un punto de fusión más pequeño que 100°C) que se compone de bisoxazolinas y bisoxazinas aromáticas, estando contenida en una molécula la unidad estructural de las oxazolinas u oxazinas. En el documento US 5.644.006 Deviney y colaboradores describieron la reacción de una resina fenólica con bisoxazolinas modificadas.

35 En Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 579 - 626 Culbertson describió la polimerización escalonada de iminoéteres cíclicos, entre otras también la reacción de oxazolinas con compuestos que contienen el grupo fenol. También en esta referencia se describió un procedimiento discontinuo.

40 Las propiedades de los polímeros preparados a partir de bisoxazolinas y resinas fenólicas se describieron en Publikation Mat. Tech. 11.6:215-229.

45 El documento de patente europea EP 0 758 351 B1 describió unas composiciones polimerizables por energía, unos homopolímeros y copolímeros de oxazolinas, que contienen unos compuestos organometálicos como agentes iniciadores. Estas composiciones pueden contener preferiblemente compuestos fenólicos con dos o más grupos hidroxifenólicos.

50 Deviney y colaboradores describieron en el documento US 5.616.659 una novolaca reticulada con bisoxazolinas, estando unidos unos grupos de éster de ácido fosfórico a la cadena polimérica, con el fin de mejorar la ignifugación del polímero.

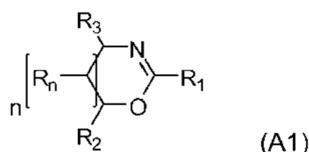
55 Con el fin de mejorar la estabilidad termooxidativa, Deviney y colaboradores describieron, en el documento de solicitud de patente internacional WO 98/05699, la preparación de un polímero a base de una resina fenólica y bisoxazolinas en ausencia de un catalizador. Con el fin de conseguir una aportación uniforme de energía a la composición a base de una resina fenólica y una bisoxazolina, la composición es sometida a un campo electromagnético.

60 El estado de la técnica describió unos procedimientos para la preparación de polímeros reactivos que se basaban en oxazolinas o respectivamente oxazinas y resinas fenólicas en un procedimiento discontinuo, en particular se describieron unos procedimientos a la escala del laboratorio. Con el fin de poder descargar desde el reactor el deseado producto polimérico constituido a base de bisoxazolinas y una resina fenólica en unas cantidades producidas técnicamente relevantes, se puede aumentar la temperatura en el reactor o se añade un apropiado disolvente. Este modo de proceder es frecuentemente necesario, puesto que el producto de reacción constituido a base de oxazolinas o respectivamente oxazinas y resinas fenólicas puede tener una alta viscosidad. La elevación de la temperatura puede conducir en el caso de unas cantidades producidas técnicamente relevantes a una  
65 polimerización parcial de la resina fenólica.

Por lo tanto la misión del presente invento fue hacer posible un procedimiento continuo para la preparación de unos polímeros reactivos que se basen en oxazolininas y una resina fenólica.

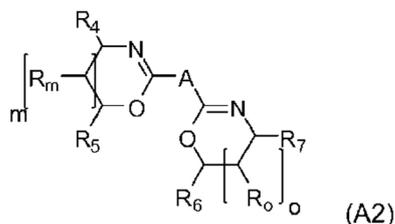
5 Sorprendentemente se encontró un procedimiento continuo para la preparación de polímeros reactivos, que se caracteriza por el hecho de que el polímero reactivo se prepara mediante una extrusora por reacción de una mezcla (A) que se compone de unos compuestos según la estructura (A1) y/o unos compuestos según la estructura (A2) con resinas fenólicas (B). Después del atemperamiento del polímero reactivo preparado de esta manera se obtienen  
10 unos polímeros, que pueden tener una temperatura de transición vítrea de por encima de 190°C. Además, este procedimiento conforme al invento hace posible un procedimiento continuo para la preparación de estos polímeros reactivos en una calidad constante del producto.

Es objeto del invento por consiguiente un procedimiento para la preparación continua de polímeros reactivos por reacción de una mezcla (A) que comprende  
15 uno o varios compuestos según la estructura (A1)



20 con  $R_1$  = un grupo alquilo o fenilo,  
 $R_2, R_3, R_n$  = hidrógeno, un grupo alquilo,  
 $n = 0, 1, 2, 3,$

o  
uno o varios compuestos según la estructura (A2)



25 con  $A$  = alquileno o fenileno,  
 $R_4, R_5, R_6, R_7, R_m, R_o$  = hidrógeno, un grupo alquilo,  
 $m, o = 0, 1, 2, 3,$

30 o unas mezclas de uno o varios compuestos según las estructuras (A1) y (A2),  
pudiendo los sustituyentes del tipo  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_n, R_m$  y  $R_o$  ser iguales o diferentes así como estar sustituidos o no sustituidos, pudiendo el fragmento estructural  $A$  estar sustituido o no sustituido y pudiendo  $m$  y  $o$  ser iguales o diferentes,

35 con unas resinas fenólicas (B), que está caracterizado por que la reacción se efectúa en una extrusora, un tubo de circulación, una amasadora intensiva, una mezcladora intensiva o una mezcladora estática por intensa mezclado a fondo y reacción durante un breve período de tiempo con aportación de calor y subsiguiente aislamiento del producto final, siendo el período de tiempo de permanencia de las sustancias de partida empleadas en la extrusora, el tubo de circulación, la amasadora intensiva, la mezcladora intensiva o la mezcladora estática de 3 segundos hasta 15 minutos y siendo llevados a reacción los reaccionantes a unas temperaturas von 150°C hasta 200°C, y efectuándose a continuación un rápido enfriamiento, disminuyendo la temperatura en el transcurso de menos que 60 segundos en más que 50°C.

45 El principio de este procedimiento conforme al invento consiste en que la reacción de las sustancias de partida empleadas, tales como por ejemplo la mezcla (A) y la resina fenólica (B) se efectúa continuamente, en una extrusora, tubos de circulación, una amasadora intensiva, una mezcladora intensiva o una mezcladora estática, por intensa mezclado a fondo y reacción durante un breve período de tiempo, preferiblemente con aportación de calor. Eventualmente se puede conectar posteriormente una reacción posterior continua. Mediante un subsiguiente enfriamiento rápido se consigue entonces recuperar el producto final. Un enfriamiento rápido en el sentido del presente invento significa que la temperatura, en el transcurso de menos que 60 segundos disminuye en más que 50°C. La masa fundida es evacuada por ejemplo con una temperatura de salida de 120°C a través de p.ej. una cinta metálica refrigerada por agua o por aire. Esta cinta refrigerada tiene preferiblemente una temperatura de 0 hasta 23°C, de manera preferida la temperatura ambiente. El enfriamiento rápido tiene la ventaja de que de esta manera se reprimen reacciones posteriores en la masa fundida polimérica y además de ello es posible una granulación.

Como equipos se adecuan para el procedimiento conforme al invento especialmente unas extrusoras tales como extrusoras de uno o, en particular extrusoras de dos husillos, extrusoras de rodillos planetarios o extrusoras anulares, tubos de circulación, amasadoras intensivas, mezcladoras intensivas, tales como por ejemplo mezcladoras Turrax, o mezcladoras estáticas y se utilizan preferentemente. En una especial forma de realización del procedimiento conforme al invento se pueden emplear también unas extrusoras de varios husillos, tales como por ejemplo extrusoras anulares. Se prefieren especialmente extrusoras de varios husillos, en particular extrusoras de dos husillos, y extrusoras de varios husillos, en particular extrusoras anulares. Se prefieren muy especialmente extrusoras de dos husillos.

Resulta sorprendente el hecho de que la reacción, que en el procedimiento discontinuo necesita hasta una hora, en los equipos precedentemente mencionados, tal como por ejemplo en una extrusora o una amasadora intensiva, transcurre en algunos segundos. La carga térmica durante un breve período de tiempo en la interacción con el efecto mezclador de la extrusora es suficiente, en el procedimiento conforme al invento, para convertir químicamente a los participantes en la reacción en el grado deseado de una manera completa o amplísima. Las extrusoras o las amasadoras intensivas hacen posible, por medio de un apropiado equipamiento de las cámaras de mezcladura o respectivamente de una apropiada combinación de las formas geométricas de los husillos, una intensa y rápida mezcladura a fondo junto con un simultáneo e intenso intercambio de calor. Por otro lado también se garantiza una simultánea y uniforme circulación a su través en dirección longitudinal con un homogéneo período de tiempo de permanencia. Además de ello es ventajoso el hecho de que sea posible un diverso atemperamiento en los alojamientos o segmentos individuales de los aparatos.

Otras ventajas del procedimiento conforme al invento son, junto a la buena mezcladura a fondo por medio de la extrusora una exacta dosificación de los componentes y la exacta ajustabilidad del período de tiempo de reacción. De esta manera se obtiene un polímero reactivo, que se puede elaborar de una manera manifiestamente más sencilla que los productos según el estado de la técnica. Además en el caso del procedimiento conforme al invento se trata de un proceso económicamente atractivo, entre otras razones puesto que se trata de un procedimiento continuo, en cuyo caso se pueden definir exactamente los parámetros del procedimiento. Un proceso de aumento de la escala debería ejecutarse – en la comparación con los procedimientos del estado de la técnica – de una manera relativamente sencilla.

El polímero reactivo preparado por medio del procedimiento conforme al invento se puede elaborar de una manera sencilla a la forma de un granulado que se puede manipular de una manera técnicamente buena, que además se distingue por su homogeneidad. Por lo demás resulta ventajoso el rápido endurecimiento del polímero reactivo conforme al invento. Este polímero reactivo es apropiado en particular für la producción de unos materiales técnicos, que se distinguen por una alta estabilidad de la forma en caliente, una temperatura de transición vítrea de por encima de 190°C y extraordinarias propiedades bajo un impacto. El polímero reactivo conforme al invento se puede preparar tanto para la producción de piezas constructivas para mercancías como también para la producción de materiales técnicos compuestos reforzados con fibras de alto rendimiento. Así, los materiales técnicos producidos a partir del polímero reactivo conforme al invento se distinguen por su alta viscoelasticidad, sus mejoradas propiedades eléctricas y su liberación desde pequeña hasta ninguna de productos de reacción, sobre todo en comparación con materiales técnicos constituidos a base de resinas fenólicas según el estado de la técnica. Además, estos materiales técnicos se distinguen por sus buenas propiedades referentes a las normas internacionales sobre "Fire, Smoke and Toxicity" (FST) [fuego, humos y toxicidad].

Las sustancias de partida empleadas se añaden dosificadamente a los equipos por regla general en corrientes separadas de productos. En el caso de dos corrientes de productos, éstas pueden ser aportadas también de manera agrupada. Unos polímeros amorfos y/o cristalinos que contienen grupos hidroxilo pueden ser reunidas para formar una corriente de productos. Es posible también añadir a esta corriente de productos adicionalmente catalizadores y/o aditivos, tales como por ejemplo agentes de igualación, estabilizadores, agentes ignífugantes, agentes desaireadores o mediadores de adherencia. Las corrientes de sustancias pueden también ser subdivididas y aportadas así en distintas proporciones a diferentes sitios de los equipos. De esta manera se pueden ajustar deliberadamente los gradientes de concentraciones, con lo que se puede provocar la compleción de la reacción. El sitio de entrada de las corrientes de productos se puede manejar de manera variable en el orden de sucesión y desfasado cronológicamente.

Para la reacción preliminar y/o la compleción de la reacción se pueden combinar también varios equipos.

El enfriamiento conectado detrás de la reacción se lleva a cabo preferiblemente con rapidez, tal como se ha descrito con anterioridad y puede ser integrado en la parte de reacción, en la configuración de una forma de realización de varios alojamientos tal como en el caso de extrusoras o máquinas Conterna. Se pueden emplear además de ello: haces de tubos, serpentines tubulares, rodillos de refrigeración, transportadores neumáticos y cintas transportadoras a base de un metal.

La confección, según sea la viscosidad del polímero reactivo que abandona el equipo o la zona de reacción posterior, se puede llevar a una temperatura apropiada por medio de un enfriamiento adicional mediante

correspondientes equipos de los antes mencionados. Luego se efectúa preferiblemente el pastillado o sino el desmenuzamiento a un deseado tamaño de partículas mediante una machacadora de rodillos, un molino de púas, un molino de martillos, rodillos escamadores o un aparato similar.

5 El concepto de "intensa mezclado a fondo y reacción durante un breve período de tiempo con aportación de calor" significa que el período de tiempo de permanencia de las sustancias de partida empleadas en los equipos más arriba mencionados es usualmente de 3 segundos hasta 15 minutos, de manera preferida de 3 segundos hasta 5 minutos, de manera especialmente preferida de 5 hasta 180 segundos. Los reaccionantes son llevados a reaccionar en tal caso a unas temperaturas de 150°C hasta 200°C, de manera muy especialmente preferida de 170°C hasta 190°C. Según sea el tipo de las sustancias de partida empleadas y de los productos finales, estos valores para el período de tiempo de permanencia y la temperatura pueden adoptar también otros intervalos preferentes.

15 Un esencial componente del polímero reactivo conforme al invento son los compuestos de las estructuras (A1) y (A2), que se pueden emplear o bien en cada caso a solas o en forma de una mezcla. Evidentemente se pueden emplear también mezclas de diferentes compuestos de la estructura (A1) o (A2). Los sustituyentes R<sub>1</sub> hasta R<sub>7</sub> y R<sub>n</sub> hasta R<sub>o</sub> comprenden hidrógeno y/o grupos alquilo, siendo grupos alquilo en el sentido del presente invento unos grupos, alifáticos o cicloalifáticos lineales o ramificados con 1 hasta 6 átomos de C. Preferiblemente, en el caso de los grupos alquilo se trata de grupos alifáticos lineales con 1 hasta 6 átomos de C, en particular de grupos metilo, etilo, propilo y butilo.

20 En el procedimiento conforme al invento se emplean en la mezcla (A) preferiblemente unos compuestos según las estructuras (A1) y/o (A2), en los que los sustituyentes del tipo de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>n</sub>, R<sub>m</sub> y R<sub>o</sub> son hidrógeno y/o grupos alquilo con 1 hasta 6 átomos de C no sustituido y el fragmento estructural A significa un alquileo con 1 hasta 6 átomos de C no sustituido o fenileno no sustituido. Preferiblemente se emplean unos compuestos según las estructuras (A1) y/o (A2) con n, m, o = 0 o 1. Un ejemplo de los compuestos (A1) antes mencionados es 2-etil-2-oxazolina.

25 En una forma de realización preferida del procedimiento conforme al invento se emplea una mezcla (A) que se compone de 100 % en peso de uno o varios compuestos según la estructura (A2), siendo m y o preferiblemente 0 o 1. En particular se emplean unos compuestos según la estructura (A2), que como fragmento estructural A tienen un grupo fenileno, tal como por ejemplo 1,3-fenilen-bisoxazolina o 1,4-fenilen-bisoxazolina. Con el fin de ajustar deliberadamente las propiedades del polímero reactivo, se puede emplear una mezcla (A), que contiene compuestos según la estructura (A2) con m ≠ o dentro del mismo compuesto (A2u) y/o compuestos según la estructura (A2) con m = o dentro del mismo compuesto (A2g). Así, se pueden emplear por ejemplo como mezcla (A) unos compuestos con m = 1 y o = 0 dentro del mismo compuesto (A2g).

30 En el procedimiento conforme al invento es sin embargo ventajoso en particular emplear una mezcla (A), que contiene tanto unos compuestos según la estructura (A2) con m y o = 1 dentro del mismo compuesto (A2g6) como también unos compuestos según la estructura (A2) con m y o = 0 dentro del mismo compuesto (A2g5). De esta manera, en el procedimiento conforme al invento se pueden regular las propiedades del resultante polímero reactivo, tales como por ejemplo la viscosidad, la reactividad y el punto de fusión. Unos ejemplos de los compuestos antes mencionados de la estructura (A2) son 1,3-fenilen-bisoxazolina y 1,4-fenilen-bisoxazolina.

35 Como compuestos según la estructura (A2g5) se emplea preferiblemente 1,3-fenilen-bisoxazolina o 1,4-fenilen-bisoxazolina.

De manera preferida, este polímero reactivo contiene una mezcla (A), que contiene  
 10 hasta 90 % en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y  
 90 hasta 10 % en peso de compuestos de la estructura (A2g5),  
 50 de manera especialmente preferida  
 30 hasta 70 % en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y  
 70 hasta 30 % en peso de compuestos de la estructura (A2g5), y  
 de manera muy especialmente preferida  
 45 hasta 55 % en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y  
 55 hasta 45 % en peso de compuestos de la estructura (A2g5).

60 En el procedimiento conforme al invento se emplean preferiblemente unas resinas fenólicas (B), que se obtienen por condensación de fenoles con, en particular formaldehído. Así, en este procedimiento se pueden emplear unas resinas fenólicas, seleccionadas entre las de los tipos de novolaca y/o resol. De manera especialmente preferida se emplean unas novolacas como resina fenólica (B). Preferiblemente las resinas fenólicas (B) empleadas tienen un contenido de formaldehído libre de menos que 0,1 % en peso (la determinación se efectúa según la norma DIN EN 120). Esto tiene la ventaja de que no aparecen emisiones algunas de formaldehído.

65 Preferiblemente, se emplean en el procedimiento conforme al invento la mezcla (A) y la resina fenólica (B) en una relación ponderal de la mezcla (A) a la resina fenólica (B) preferiblemente de 99:1 hasta 1:99, de manera preferida

de 90:10 hasta 10:90, de manera especialmente preferida de 75:25 hasta 25:75 y de manera muy especialmente preferida de 45:55 hasta 55:45.

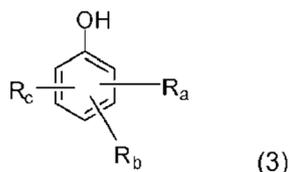
5 En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear como catalizador tanto ácidos de Lewis como también bases de Lewis, preferiblemente se emplean fosfitos de trialquilo o triarilo, de manera preferida se emplea fosfito de trifenilo.

10 En una forma especial de realización del procedimiento conforme al invento se pueden emplear como catalizador sales de tetraalquil- o tetraaril-fosfonio, sales de tetraalquil- o tetraaril-amonio del tipo de halogenuros, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato o ácido para-toluenosulfónico.

15 El catalizador se emplea en el procedimiento conforme al invento preferiblemente en una proporción de 0 hasta 2 % en peso referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B), de manera preferida en una proporción de 0,01 hasta 1 % en peso y de manera especialmente preferida en una proporción de 0,01 hasta 0,4 % en peso.

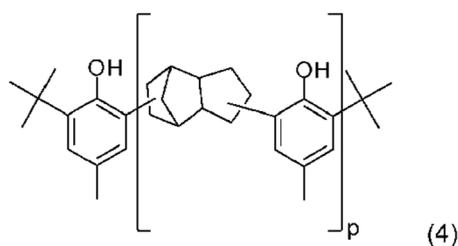
20 Dependiendo de la utilización del polímero reactivo puede ser ventajoso llevar a cabo el procedimiento conforme al invento sin el empleo de un catalizador. Esto es recomendable en particular en el caso de unas utilizaciones del polímero reactivo, en las que la pérdida de masa del material técnico resultante a partir de ello en el caso de un tratamiento térmico debería ser tan pequeña como fuese posible.

25 En el procedimiento conforme al invento se pueden añadir, junto al catalizador, también unos agentes antioxidantes, de manera preferida en el equipo empleado para el procedimiento, por ejemplo en la extrusora. Preferiblemente, se emplean como agentes antioxidantes los denominados fenoles impedidos estéricamente, de manera preferida éstos son unos compuestos según la estructura (3),



30 con  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  = hidrógeno, un grupo alquilo, alquilarilo o cicloalquilo, pudiendo los sustituyentes del tipo  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  ser iguales o diferentes así como estar sustituidos o no sustituidos,

tales como por ejemplo el producto de reacción de 4-metil-fenol con dicitropentadieno e isobuteno según la estructura (4),

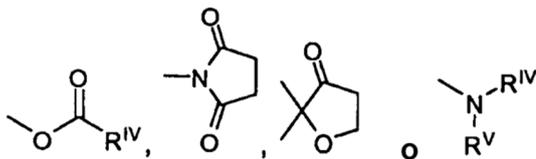
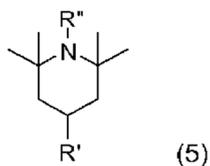


35 con  $p = 1$  hasta 5.

40 Los agentes antioxidantes se emplean en el procedimiento conforme al invento preferiblemente en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso, de manera preferida de 0,2 hasta 1,5 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,3 hasta 1,2 % en peso referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B).

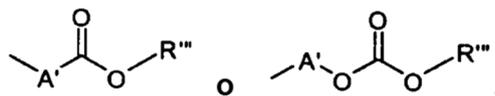
45 Además, se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento también unos agentes estabilizadores, preferiblemente se emplean los denominados compuestos HALS (acrónimo de Hindered Amine Light Stabilizers = fotoestabilizadores de aminas impedidas). También es posible la adición de una mezcla de diferentes compuestos HALS. Por medio de la adición de agentes estabilizadores se puede mejorar la estabilidad a largo plazo del resultante polímero reactivo.

50 De manera preferida se emplean en el procedimiento conforme al invento unos derivados de la 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ona. Unos derivados de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ona en el sentido del presente invento son preferiblemente compuestos según la estructura (5)



con R' = un grupo alcoxi,

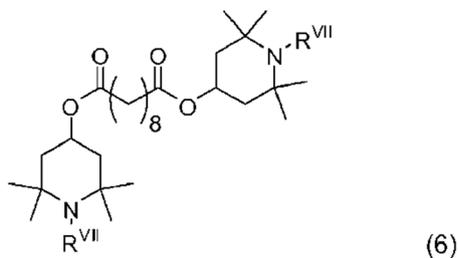
5 y R'' = un radical de oxígeno (-O<sup>•</sup>), hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi,



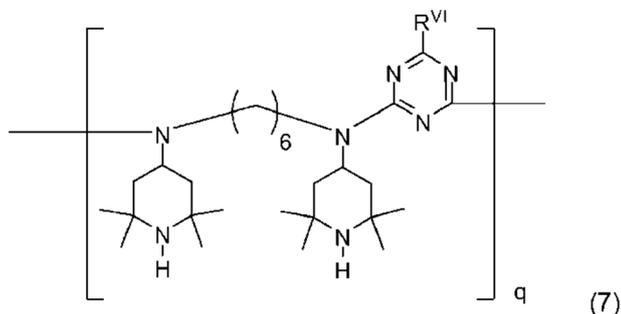
10 siendo R''' y R<sup>IV</sup> = un grupo alquilo, R<sup>V</sup> = un heterociclo y A' = un grupo alquileo y estando los grupos alquilo, alcoxi, alquileo y los heterociclos sustituidos o no sustituidos.

De manera especialmente preferida se emplean en el procedimiento conforme al invento unos agentes estabilizadores según las siguientes estructuras (6) hasta (8):

15

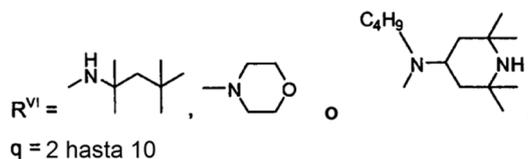


con R<sup>VII</sup> = hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi,

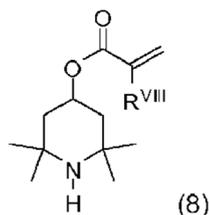


20

con

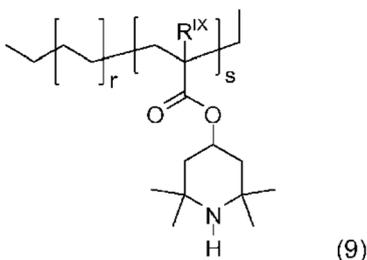


o



5 con  $R^{VIII}$  = hidrógeno o un grupo alquilo.

En otra forma de realización del procedimiento conforme al invento se emplean los denominados compuestos HALS unidos a polímeros, tales como por ejemplo



10

con  $R^X$  = hidrógeno o un grupo alquilo y  
 $r, s \geq 10$ .

15 En el caso de estos compuestos HALS unidos a polímeros se trata de derivados de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ona, que están integrados junto a o en una cadena polimérica. Como cadena polimérica son adecuadas unas poliolefinas funcionalizadas, en particular unos copolímeros que se basan en etileno y ésteres de los ácidos (met)acrílicos y de manera muy especialmente preferida unos copolímeros que se basan en etileno y metacrilato. Ejemplos especialmente apropiados de compuestos HALS unidos a polímeros se divulgan en el documento EPO 063 544 A1, **cuyo contenido** está incluido en el presente invento.

20 La adición de los agentes estabilizadores puede efectuarse en el equipo, por ejemplo la extrusora, correspondiente a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B). En particular los agentes estabilizadores se emplean en el procedimiento conforme al invento en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso, de manera preferida de 0,2 hasta 1,5 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,3 hasta 1,2 % en peso referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B).

25 De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se añaden a las sustancias de partida empleadas y se mezclan con ellas tanto fenoles impedidos estéricamente como también compuestos HALS.

30 En otra forma de realización del procedimiento conforme al invento los estabilizadores y/o los agentes antioxidantes pueden añadirse al polímero reactivo y mezclarse con él posteriormente en un equipo conectado posteriormente.

35 En el procedimiento conforme al invento es ventajoso, añadir por lo menos un agente desaireador a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B). Como agente desaireador pueden emplearse por ejemplo aceites de siliconas o poliglicoles y poliéteres modificados con siliconas, polisiloxanos o polímeros destructores de la espuma, polimetilalquilsiloxanos modificados con poliéteres, como se venden por ejemplo por la entidad Byk bajo los nombres comerciales Byk<sup>®</sup>-A 506, Byk<sup>®</sup>-A 525, Byk<sup>®</sup>-A 530 o Byk<sup>®</sup>-A 535. La adición de un agente desaireador tiene la ventaja, de que se puede disminuir manifiestamente la formación de burbujas tanto en el polímero reactivo como también en el posterior material técnico. El agente desaireador se añade preferiblemente en una proporción de 0,1 hasta 1 % en peso, de manera preferida de 0,2 hasta 0,8 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,3 hasta 0,7 % en peso, referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B).

45 Un posible uso del polímero reactivo conforme al invento lo constituyen por ejemplo también unas espumas, en el caso de la preparación de este polímero reactivo apropiado para ellas se emplean preferiblemente unos agentes de expansión en lugar de los agentes desaireadores. Como agentes de expansión se emplean preferiblemente unos disolventes orgánicos, de manera preferida metanol. Estos agentes de expansión se añaden preferiblemente en una proporción de 0,5 hasta 5 % en peso referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B).

Es ventajoso además en el procedimiento conforme al invento añadir a las sustancias de partida empleadas mezcla

(A) y resina fenólica (B) por lo menos un agente separador, de esta manera se puede mejorar adicionalmente de nuevo la manipulación del procedimiento. El agente separador contiene preferiblemente

- Siliconas, por ejemplo en forma de aceites, emulsiones de aceites en agua, grasas y resinas,
- Ceras, por ejemplo parafinas naturales y sintéticas con y sin grupos funcionales,
- 5 • Jabones metálicos o respectivamente sales metálicas de ácidos grasos, tales como por ejemplo estearato de calcio, plomo, magnesio, aluminio y/o zinc,
- Grasas,
- Polímeros, por ejemplo poli(alcoholes vinílicos), poliésteres y poliolefinas,
- Monoésteres de ácido fosfórico,
- 10 • Fluorohidrocarburos y/o
- Agentes separadores, tales como por ejemplo polvos de grafito, talco y mica.

Como agentes separadores se emplean de manera preferida unos sistemas de agentes separadores internos, que se añaden a las sustancias de partida empleadas y o bien se enriquecen junto a la superficie de la pieza moldeada o pueden establecer un endurecimiento más rápido, de modo tal que entre la pared del molde y la pieza moldeada no se puede llegar a ninguna unión. En particular para el procedimiento conforme al invento son apropiados los agentes separadores de la entidad Acmos Chemie KG, que se venden bajo los nombres comerciales ACMOSAL<sup>®</sup> 82-837, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-847, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-860, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-866, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-9018, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-853. El agente separador se añade de manera especialmente preferida en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0,2 hasta 1,5 % en peso referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B).

Además, pueden emplearse en el procedimiento conforme al invento también agentes humectantes, preferiblemente agentes tensioactivos, de manera preferida alcoholes grasos etoxilados o laurilsulfato de sodio. La adición del agente humectante se efectúa en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B).

Por lo demás, pueden emplearse en el procedimiento conforme al invento también unos agentes ignífugantes, tales como por ejemplo compuestos halogenados orgánicos o compuestos fosforados orgánicos. De manera preferida se emplean para esto compuestos fosforados orgánicos, en particular el fosfato de difenilo y cresilo o polifosfatos de amonio. El agente ignífugante se añade preferiblemente en una proporción de 1 hasta 30 % en peso, de manera preferida de 2 hasta 15 % en peso y de manera especialmente preferida de 5 hasta 10 % en peso referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B). De manera preferida se emplean unos agentes ignífugantes de la entidad Clariant, que se venden bajo los nombres comerciales Exolit<sup>®</sup> AP, en particular Exolit<sup>®</sup> 263, Exolit<sup>®</sup> 442, Exolit<sup>®</sup> 454, Exolit<sup>®</sup> 455, Exolit<sup>®</sup> 470, Exolit<sup>®</sup> AP 420, Exolit<sup>®</sup> AP 422, Exolit<sup>®</sup> AP 423, Exolit<sup>®</sup> AP 462, Exolit<sup>®</sup> AP 740, Exolit<sup>®</sup> AP 751, Exolit<sup>®</sup> AP 760.

En el procedimiento conforme al invento pueden emplearse, junto a los aditivos ya mencionados, todavía otros aditivos o respectivamente otras sustancias aditivas, tales como por ejemplo:

- Agentes de tixotropía, por ejemplo ácidos silícicos pirógenos, de manera preferida unos Aerosiles,
- Materiales de carga y pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio,
- 40 • Nanopartículas, por ejemplo silicatos estratificados, en particular silicatos de sodio, litio y magnesio, como se venden por ejemplo por la entidad Rockwood bajo el nombre comercial Laponite<sup>®</sup> S482,
- Reactivos de acoplamiento, por ejemplo unos silanos, preferiblemente unos N-cicloalquil-aminoalquil-alquil-dialcoxi-silanos, de manera preferida N-ciclohexil-aminometil-metil-dietoxi-silano, vendidos bajo el nombre comercial Geniosil<sup>®</sup> XL 924 por la entidad Wacker Chemie AG,
- 45 • Agentes flexibilizantes, tales como por ejemplo unos glicoles,
- Aditivos de bajo perfil, por ejemplo unos materiales termoplásticos, de manera preferida unos poli(acetatos de vinilo), como se venden por la entidad Wacker Chemie AG bajo el nombre comercial Vinnapas<sup>®</sup> B 60 sp.
- Aditivos para aumentar la conductividad eléctrica, por ejemplo silicato de calcio,
- Agentes fotoiniciadores, preferiblemente unas  $\alpha$ -hidroxicetonas, de manera preferida la 2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, de manera especialmente preferida Darocure<sup>®</sup> 1173 de la entidad Ciba,
- 50 • Aditivos absorbentes de la luz, preferiblemente la 2,4-bis(2,4-dimetil-fenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-fenil)-1,3,5-triazina, tal como por ejemplo CYASORB<sup>®</sup> UV-1164L de la entidad Cytec Industries Inc. y/o
- Agentes antiestáticos.

En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento conforme al invento se añaden a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B) por lo menos un agente desaireador, por lo menos un agente estabilizador y por lo menos un agente separador.

Por lo demás es ventajoso, que en el procedimiento conforme al invento se añadan adicionalmente diluyentes reactivos. En este caso se trata usualmente de unos compuestos etilénicamente insaturados de bajo peso

molecular, para la disminución de la viscosidad. Por regla general se trata en este caso de unas sustancias que contienen el grupo acrilato o metacrilato, son líquidas a la temperatura ambiente y por consiguiente están en situación de disminuir la viscosidad total de la formulación global. Ejemplos de tales productos son en particular acrilato de isobornilo, metacrilato de hidroxipropilo, monoacrilato de trimetilolpropanoformal, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de fenoxietilo, triacrilato de trimetilenpropano, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de hexanodiol, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de laurilo así como variantes propoxiladas o etoxiladas de estos diluyentes reactivos y/o diluyentes reactivos uretanizados tales como EBECRYL® 1039 (de Cytec) y otros. Además de ello entran en cuestión también otros componentes líquidos, que están en situación, de reaccionar concomitantemente en condiciones de la polimerización catalizada por radicales, p.ej. éter vinílico o éter alílico. Alternativamente pueden emplearse resinas epoxídicas como diluyentes reactivos. Preferiblemente, en el caso de los diluyentes reactivos empleados en el presente invento se trata de la resina Araldit® LY 1135-1 A (resina epoxídica de la entidad Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA). La proporción de los diluyentes reactivos es de 0,1 hasta 20 % en peso, preferiblemente de 1 hasta 5 % en peso, referida a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B). La adición de los diluyentes reactivos tiene la ventaja de que con ello se puede ajustar la viscosidad del tratamiento.

El polímero reactivo preparado por medio del procedimiento conforme al invento, se distingue por el hecho de que él contiene

- I. una resina fenólica (B),
- II. una mezcla (A) que comprende compuestos según la estructura (A1) y/o compuestos según la estructura (A2) y
- III. un producto de la reacción entre los compuestos según la estructura (A1) y/o (A2) y la resina fenólica (B), conteniendo el polímero reactivo por lo menos 5 % en peso de compuestos no combinados químicamente según las estructuras (A1) y/o (A2) referida al polímero reactivo. El concepto de compuestos no combinados químicamente significa que los compuestos según las estructuras (A1) y/o (A2) no han reaccionado con la resina fenólica y por consiguiente se presentan libres en el polímero reactivo conforme al invento.

La proporción de compuestos no combinados químicamente según las estructuras (A1) y/o (A2) se determina de la siguiente manera (por ejemplo para la 1,3-fenilen-bisoxazolina):

15 g de la muestra (polímero reactivo, por ejemplo según el Ejemplo 1) se disponen previamente en una envoltura de extracción y se extraen con metanol a reflujo durante 18 h. 1 ml de esta solución metanólica se mezcla con 10 ml de acetonitrilo y 1 ml de HMDS (hexametildisilazano) para la derivatización y se calienta durante 1 h a 100°C. A continuación la muestra es investigada por cromatografía de gases con relación al tanto por ciento de área de superficie para 1,3-fenilen-bisoxazolina.

Para convertir por cálculo el tanto por ciento de área de superficie en un tanto por ciento en peso se emplea para la calibración 1,3-fenilen-bisoxazolina (pureza 99,8 %) de la siguiente manera:

168,5 mg de 1,3-fenilen-bisoxazolina (pureza 99,8 %) se mezclan con 10 ml de acetonitrilo y 1 ml de HMDS, se atemperan durante 1 h a 100°C y a continuación se investigan asimismo por cromatografía de gases.

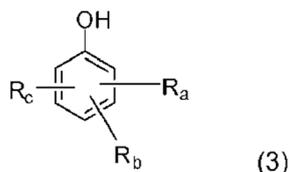
A partir de los valores del tanto por ciento de área de superficie de la muestra extraída y de la muestra tratada como patrón se puede calcular, tomando en consideración los pesajes, el contenido de 1,3-fenilen-bis oxazolina libre el polímero reactivo.

El contenido de compuestos no combinados químicamente según las estructuras (A1) y/o (A2) es, en el polímero reactivo conforme al invento, preferiblemente de por lo menos 5 % en peso, de manera preferida de 8 hasta 40 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 hasta 35 % en peso referida al polímero reactivo.

Este polímero reactivo contiene en la mezcla (A) preferiblemente compuestos según las estructuras (A1) y/o (A2), en los que los sustituyentes del tipo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>n</sub>, R<sub>m</sub> y R<sub>o</sub> son hidrógeno y/o grupos alquilo no sustituidos con 1 hasta 6 átomos de C y el fragmento estructural A significa un alquileo no sustituido con 1 hasta 6 átomos de C o fenileno no sustituido. De manera preferida, este polímero reactivo contiene compuestos según las estructuras (A1) y/o (A2) con n, m, o = 0 o 1.

En una forma de realización preferida este polímero reactivo contiene una mezcla (A) que se compone de 100 % en peso de uno o varios compuestos según la estructura (A2), siendo m y o preferiblemente 0 o 1. En particular el contiene unos compuestos según la estructura (A2), que como fragmento estructural A tienen un grupo fenileno, tales como por ejemplo 1,3-fenilen-bisoxazolina o 1,4-fenilen-bisoxazolina. Con el fin de ajustar deliberadamente las propiedades del polímero reactivo, este polímero reactivo puede contener una mezcla (A), que contiene compuestos según la estructura (A2) con m ≠ 0 dentro del mismo compuesto (A2u) y/o compuestos según la estructura (A2) con m = 0 dentro del mismo compuesto (A2g). Así, pueden estar contenidos por ejemplo como mezcla (A) solamente unos compuestos con m = 1 y o = 0 dentro del mismo compuesto (A2g).

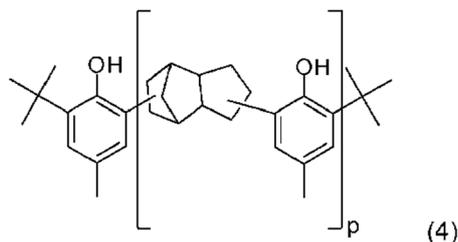
- 5 Para este polímero reactivo puede sin embargo ser ventajoso contener una mezcla (A), que contiene tanto unos compuestos según la estructura (A2) con  $m$  y  $o = 1$  dentro del mismo compuesto (A2g6) como también unos compuestos según la estructura (A2) con  $m$  y  $o = 0$  dentro del mismo compuesto (A2g5). De esta manera, se pueden regular las propiedades de este polímero reactivo, tales como por ejemplo la viscosidad, la reactividad y el punto de fusión. Como compuestos según la estructura (A2g5) este polímero reactivo contiene preferiblemente 1,3-fenilen-bisoxazolina y 1,4-fenilen-bisoxazolina.
- 10 De manera preferida, este polímero reactivo contiene una mezcla (A), que contiene  
10 hasta 90 % en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y  
90 hasta 10 % en peso de compuestos de la estructura (A2g5),  
de manera especialmente preferida  
30 hasta 70 % en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y  
70 hasta 30 % en peso de compuestos de la estructura (A2g5), y  
15 de manera muy especialmente preferida  
45 hasta 55 % en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y  
55 hasta 45 % en peso de compuestos de la estructura (A2g5).
- 20 Los datos cuantitativos se refieren en tal caso a las cantidades de las sustancias de partida empleadas en el procedimiento más arriba mencionado, y abarcan además en el polímero reactivo por consiguiente los compuestos combinados químicamente y no combinados químicamente.
- 25 Este polímero reactivo contiene preferiblemente unas resinas fenólicas (B), que se obtienen por condensación de fenoles con, en particular formaldehído. Así, este polímero reactivo puede contener unas resinas fenólicas, seleccionadas entre las de los tipos de novolaca y/o resol. De modo especialmente preferido, él contiene unas novolacas como resina fenólica (B).
- 30 Junto a la resina fenólica (B) este polímero reactivo puede contener también unos polímeros tienen, que son un producto de la reacción entre los compuestos según las estructuras (A1) y/o (A2) y la resina fenólica (B).
- Este polímero reactivo se presenta preferiblemente en forma de un granulado o en forma escamosa.
- 35 En virtud del procedimiento de preparación este polímero reactivo puede contener además un catalizador en forma de ácidos de Lewis como también de bases de Lewis-Basen, preferiblemente fosfitos de trialquilo o triarilo y de manera preferida fosfito de trifenilo. Sin embargo, él puede contener también sales de tetraalquil- o tetraaril-fosfonio, sales de tetraalquil- o tetraaril-amonio de halogenuros, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato o de ácido para-toluenosulfónico.
- 40 La proporción del catalizador en este polímero reactivo es preferiblemente de 0 hasta 2 % en peso referida al polímero reactivo, de manera preferida de 0,01 hasta 1 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,01 hasta 0,4 % en peso.
- 45 Dependiendo de la utilización del polímero reactivo, puede ser ventajoso que este polímero reactivo no contenga ningún catalizador. Esto es es recomendable en particular en el caso de unas utilizations del polímero reactivo, en las que la pérdida de masa del material técnico resultante a partir del mismo en el caso de un tratamiento térmico debería ser tan pequeña como fuese posible.
- 50 La distribución de pesos moleculares de este polímero reactivo es preferiblemente como media centrífuga  $M_z$  de 1.000 hasta 4.000 g/mol, de manera preferida de 1.100 hasta 3.000 y de manera especialmente preferida de 1.200 hasta 2.000, como media ponderada  $M_w$  preferiblemente de 500 hasta 2.000, de manera preferida de 600 hasta 1.500 y de manera especialmente preferida de 800 hasta 1.300 y como media numérica  $M_n$  de 400 hasta 800, de manera preferida de 450 hasta 750 y de manera especialmente preferida de 500 hasta 700. La determinación de la distribución de pesos moleculares se efectúa por medio de una cromatografía de penetrabilidad de gel (GPC/DIN 55672-1; el agente de elución tetrahidrofurano contiene 1 % en peso de n-butilamina).
- 55 La viscosidad de este polímero reactivo (determinación según la norma DIN 53019-1) es preferiblemente de 1.000 hasta 10.000 mPa medida a 160°C, de manera preferida de 2.000 hasta 8.000 mPa y de manera especialmente preferida de 3.000 hasta 7.000 mPa.
- 60 Este polímero reactivo puede contener unos agentes antioxidantes, preferiblemente él contiene los denominados fenoles impedidos estéricamente, de manera preferida éstos son unos compuestos según la estructura (3),



con  $R_a, R_b, R_c$  = hidrógeno, un grupo alquilo, alquilarilo o cicloalquilo, pudiendo los sustituyentes del tipo  $R_a, R_b, R_c$  ser iguales o diferentes así como estar sustituidos o no sustituidos,

5

tales como por ejemplo el producto de reacción de 4-metil-fenol con dicitropentadieno e isobuteno según la estructura (4),



10

con  $p = 1$  hasta 5.

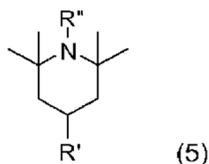
Particularmente, él contiene estos agentes antioxidantes en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso, de manera preferida de 0,2 hasta 1,5 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,3 hasta 1,2 % en peso referida al polímero reactivo.

15

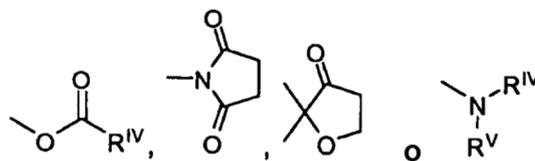
Además, este polímero reactivo puede contener también unos agentes estabilizadores, preferiblemente él contiene unos denominados compuestos HALS (acrónimo de Hindered Amine Light Stabilizers = fotoestabilizadores de aminas impedidas), derivados de la 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ona. Esto tiene la ventaja de que con ello se puede mejorar la estabilidad a largo plazo del polímero reactivo.

20

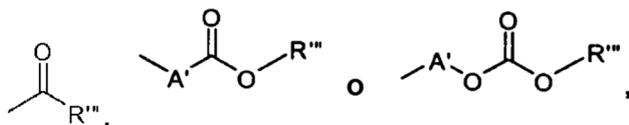
Preferiblemente, este polímero reactivo contiene unos agentes estabilizadores según la estructura (5)



25

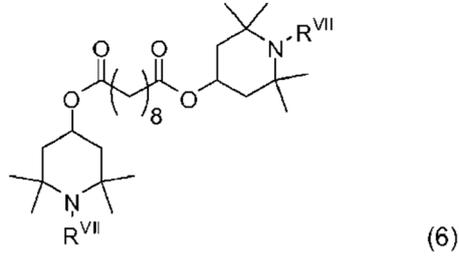


con  $R'$  = un grupo alcoxi,  
 $R''$  = un radical de oxígeno (-O $\cdot$ ), hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi,

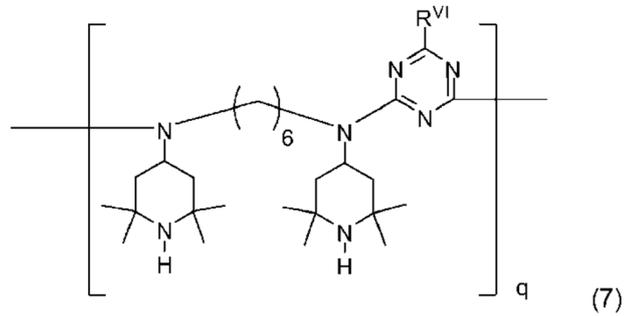


30

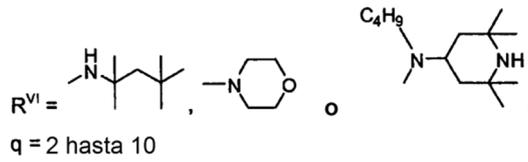
siendo  $R'''$  y  $R''''$  = un grupo alquilo,  $R''''$  = un heterociclo y  $A'$  = un grupo alquileo y estando los grupos alquilo, alcoxi, alquileo y los heterociclos sustituidos o no sustituidos. De manera especialmente preferida este polímero reactivo contiene unos agentes estabilizadores según las siguientes estructuras (6) hasta (8):



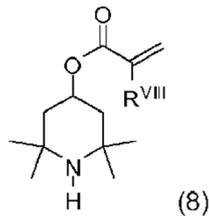
5 con R<sup>VII</sup> = hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi,



con

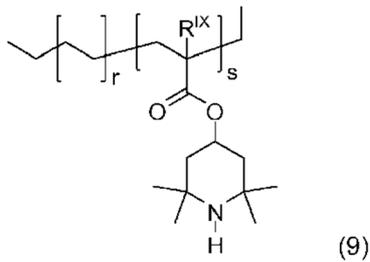


10 o



15 con R<sup>VIII</sup> = hidrógeno o un grupo alquilo.

En otra forma de realización este polímero reactivo contiene los denominados compuestos HALS unidos a polímeros, tales como por ejemplo



20

con R<sup>IX</sup> = hidrógeno o un grupo alquilo y  
r, s ≥ 10.

Particularmente, este polímero reactivo contiene los agentes estabilizadores en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso, de manera preferida de 0,2 hasta 1,5 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,3 hasta 1,2 % en peso referida al polímero reactivo

5 De manera preferida, este polímero reactivo contiene tanto fenoles impedidos estéricamente como también compuestos HALS auf.

10 Es ventajoso, que este polímero reactivo contenga por lo menos un agente desaireador, tales como por ejemplo aceites de siliconas o poliglicoles y poliéteres modificados con siliconas, polisiloxanos o polímeros destructores de la espuma, polimetilalquilsiloxanos modificados con poliéteres, tales como se venden por ejemplo por la entidad Byk bajo los nombres comerciales Byk<sup>®</sup>-A 506, Byk<sup>®</sup>-A 525, Byk<sup>®</sup>-A 530 o Byk<sup>®</sup>-A 535. La adición de un agente desaireador tiene la ventaja de que se puede disminuir manifiestamente la formación de burbujas en el polímero reactivo así como también en el posterior material técnico. El polímero reactivo contiene el agente desaireador preferiblemente en una proporción de 0,1 hasta 1 % en peso, de manera preferida de 0,2 hasta 0,8 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,3 hasta 0,7 % en peso referida al polímero reactivo.

20 Un posible uso de este polímero reactivo lo constituyen por ejemplo también espumas, el polímero reactivo contiene por lo tanto preferiblemente unos agentes de expansión, preferiblemente unos disolventes orgánicos, de manera preferida metanol, en lugar del agente desaireador. El polímero reactivo contiene estos agentes de expansión preferiblemente en una proporción de 0,5 hasta 5 % en peso referida al polímero reactivo.

Es ventajoso además que este polímero reactivo contenga por lo menos un agente separador, preferiblemente

- 25 • Siliconas, por ejemplo en forma de aceites, emulsiones de aceites en agua, grasas y resinas,
- Ceras, por ejemplo parafinas naturales y sintéticas con y sin grupos funcionales,
- Jabones metálicos o respectivamente sales metálicas de ácidos grasos, tales como por ejemplo estearato de calcio, plomo, magnesio, aluminio y/o zinc,
- Grasas,
- 30 • Polímeros, por ejemplo poli(alcoholes vinílicos), poliésteres y poliolefinas,
- Monoésteres de ácido fosfórico,
- Fluorohidrocarburos y/o
- Agentes separadores, tales como por ejemplo polvos de grafito, talco y mica.

35 Como agente separador este polímero reactivo contiene de manera preferida unos sistemas de agentes separadores internos, en particular unos agentes separadores de la entidad Acmos Chemie KG, que se venden bajo los nombres comerciales ACMOSAL<sup>®</sup> 82-837, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-847, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-860, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-866, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-9018, ACMOSAL<sup>®</sup> 82-853. El polímero reactivo contiene el agente separador de manera preferida en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,2 hasta 1,5 % en peso referida al polímero reactivo.

40 Además, este polímero reactivo puede contener también agentes humectantes, por ejemplo agentes tensioactivos, de manera preferida alcoholes grasos etoxilados o laurilsulfato de sodio, de manera especialmente preferida en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso referida al polímero reactivo.

45 Por lo demás, este polímero reactivo puede contener también unos agentes ignifugantes, tales como por ejemplo compuestos halogenados orgánicos o compuestos fosforados orgánicos. De manera preferida él contiene como agente ignifugante unos compuestos fosforados orgánicos, en particular el fosfato de difenilo y cresilo o polifosfatos de amonio. La proporción del agente ignifugante es preferiblemente de 1 hasta 30 % en peso, de manera preferida de 2 hasta 15 % en peso y de manera especialmente preferida de 5 hasta 10 % en peso referida al polímero reactivo. Son preferidos unos agentes ignifugantes de la entidad Clariant, que se venden bajo los nombres comerciales Exolit<sup>®</sup> AP, en particular Exolit<sup>®</sup> 263, Exolit<sup>®</sup> 442, Exolit<sup>®</sup> 454, Exolit<sup>®</sup> 455, Exolit<sup>®</sup> 470, Exolit<sup>®</sup> AP 420, Exolit<sup>®</sup> AP 422, Exolit<sup>®</sup> AP 423, Exolit<sup>®</sup> AP 462, Exolit<sup>®</sup> AP 740, Exolit<sup>®</sup> AP 751, Exolit<sup>®</sup> AP 760.

55 Junto a los aditivos ya mencionados, este polímero reactivo puede contener todavía otros aditivos o respectivamente otras sustancias aditivas, tales como por ejemplo:

- Agentes de tixotropía, por ejemplo ácidos silícicos pirógenos, de manera preferida unos Aerosiles,
- Materiales de carga y pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio,
- Nanopartículas, por ejemplo silicatos estratificados, en particular silicatos de sodio, litio y magnesio, como se venden por ejemplo por la entidad Rockwood bajo el nombre comercial Laponite<sup>®</sup> S482,
- 60 • Reactivos de acoplamiento, por ejemplo unos silanos, preferiblemente unos N-cicloalquil-aminoalquil-alquil-dialcoxi-silanos, de manera preferida N-ciclohexil-aminometil-metil-dietoxi-silano, vendidos bajo el nombre comercial Geniosil<sup>®</sup> XL 924 por la entidad Wacker Chemie AG,
- Agentes flexibilizantes, tales como por ejemplo unos glicoles,

- Aditivos de bajo perfil, por ejemplo unos materiales termoplásticos, de manera preferida unos poli(acetatos de vinilo), como se venden por la entidad Wacker Chemie AG bajo el nombre comercial Vinnapas<sup>®</sup> B 60 sp.
- Aditivos para aumentar la conductividad eléctrica, por ejemplo silicato de calcio,
- Agentes fotoiniciadores, preferiblemente unas  $\alpha$ -hidroxicetonas, de manera preferida la 2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, de manera especialmente preferida Darocure<sup>®</sup> 1173 de la entidad Ciba,
- Aditivos absorbentes de la luz, preferiblemente la 2,4-bis(2,4-dimetil-fenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-fenil)-1,3,5-triazina, tal como por ejemplo CYASORB<sup>®</sup> UV-1164L de la entidad Cytec Industries Inc. y/o
- Agentes antiestáticos.

En una forma de realización preferida, el polímero reactivo contiene adicionalmente un diluyente reactivo. Unos apropiados diluyentes reactivos ya se han descrito previamente en el caso de la descripción del procedimiento. La proporción de los diluyentes reactivos es de 0,1 hasta 20 % en peso, preferiblemente de 1 hasta 5 % en peso y en particular de 1 hasta 5 % en peso, referida al polímero reactivo. Por medio de la adición de los diluyentes reactivos se puede ajustar la viscosidad del polímero reactivo. El diluyente reactivo establece en primer lugar, después de una completa mezclado a fondo de los eductos, una disminución de la viscosidad, lo cual puede ser ventajoso, al comienzo del endurecimiento de los diluyentes reactivos una elevación de la viscosidad, no influyéndose sobre las propiedades finales del polímero.

En una forma de realización especialmente preferida, este polímero reactivo contiene estos por lo menos un agente desaireador, por lo menos un agente estabilizador y por lo menos un agente separador.

Este polímero reactivo se puede utilizar para la producción de materiales técnicos, en particular de materiales compuestos técnicos, de manera especialmente preferida de materiales compuestos técnicos reforzados con fibras. Junto a la utilización para la producción de materiales compuestos técnicos, este polímero reactivo se puede emplear también para la producción de materiales sintéticos. Estos materiales sintéticos tienen preferiblemente una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de por lo menos 190°C y de manera preferida de por lo menos 200°C, de manera preferida estos materiales técnicos están libres de formaldehído.

Según sea el tipo de la utilización, este polímero reactivo se puede disolver en primer lugar en un disolvente usual en el comercio, en particular unas cetonas.

En la utilización del polímero reactivo más arriba descrito se pueden emplear fibras de refuerzo inorgánicas, tales como por ejemplo fibras de vidrio, fibras de refuerzo orgánicas, tales como por ejemplo fibras de aramida o fibras de carbono, fibras de refuerzo metálicas o fibras naturales. Las fibras de refuerzo se pueden emplear en este caso en forma de tejidos de telar, telas de cañamazo, telas de cañamazo multiaxiales, velos, tejidos tricotados, tejidos trenzados o esterillas.

El polímero reactivo más arriba descrito se emplea como matriz. Así, este polímero reactivo se puede emplear por ejemplo para la producción de piezas semiterminadas previamente impregnadas, tales como por ejemplo Sheet Molding Compound (con el acrónimo SMC = material compuesto de moldeo laminar) o Bulk Molding Compound (con el acrónimo BMC material compuesto de moldeo a granel). Un material previamente conformado se puede emplear asimismo para la producción de la pieza semiterminada.

La elaboración de este polímero reactivo con materiales de refuerzo para formar materiales compuestos técnicos se puede efectuar por medio de una pluralidad de procedimientos / tecnologías según el estado de la técnica. En particular, la producción del material compuesto técnico se efectúa por medio de una de las tecnologías seguidamente enumeradas:

- Estratificación o respectivamente también estratificación manual,
- Tecnología de los prepegs,
- Moldeo por inyección (Resin Transfer Molding, RTM),
- Procedimientos de moldeo por infusión, tales como por ejemplo el Resin Infusion Molding (RIM) o el Seeman Composites Resin Infusion Process (SCRIMP),
- Procedimientos de bobinado,
- Procedimientos de pultrusión o
- Procedimientos de colocación de fibras.

El endurecimiento de este polímero reactivo se puede efectuar en el uso conforme al invento mediante aportación térmica, por ejemplo en un horno, en un autoclave o en una prensa, o también mediante microondas.

Los materiales compuestos técnicos producidos se pueden emplear en particular en el sector de la industria aeronáutica, de los medios de transporte, tales como por ejemplo la industria automovilística y la industria eléctrica. También se pueden emplear estos materiales compuestos técnicos en instalaciones de energía eólica, tubos o recipientes en forma de depósitos o recipientes a presión.

El polímero reactivo se puede emplear también para la producción de estructuras de construcción ligera, en particular en combinación con construcciones capas múltiples, tales como por ejemplo materiales alveolares o espumados constituidos sobre la base de una resina fenólica, una poliimida, un vidrio, un poliuretano, una poliamida o un poli(cloruro de vinilo).

El empleo del polímero reactivo en materiales técnicos conduce en particular a unas piezas constructivas con una alta estabilidad de forma en caliente y una alta temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Es ventajosa también la alta viscoelasticidad de este polímero reactivo, que conduce a unas mejoradas propiedades de impactos. Otros sectores de uso para el polímero reactivo o respectivamente los materiales técnicos que resultan a partir de éste son por ejemplo como medios abrasivos, productos refractarios, en la industria de fundición, como separadores de baterías, en el moldeo por compresión y el moldeo por inyección, lana mineral (entre otros materiales a base de vidrio, piedra o basalto (libre de formaldehído)), para la impregnación de papel, en estratificados que se basan en vidrio o papel para aislamientos eléctricos, para la producción de espumas, revestimiento de vidrio o metal, por ejemplo como protección de cables, mezclas de cauchos vulcanizados como reemplazo para novolacas como una fase separada y como reaccionante concomitante con otros durómeros (materiales termoestables), tales como por ejemplo bismaleimida.

Los siguientes Ejemplos deben explicar con más detalle el procedimiento conforme al invento para la preparación de polímeros reactivos, sin que el invento tenga que estar limitado a esta forma de realización.

#### Ejemplo 1:

Se trabajó con dos corrientes de sustancias. La corriente de sustancias 1 se componía de una mezcla de 50,7 % en peso de una resina fenólica (Durez<sup>®</sup> 33100 de la entidad Sumitomo-Bakelite) y de 49,3 % en peso de 1,3-fenileno-bisoxazolona y la corriente de sustancias 2 se componía de fosfito de trifenilo (0,98 % en peso de fosfito de trifenilo referido a la receta global).

La extrusora empleada - una extrusora de dos husillos del tipo DSE25 (Brabender GmbH) - se componía de ocho alojamientos, que se podían calentar y enfriar por separado. Así la temperatura nominal era en el alojamiento 1 de 30°C, en el alojamiento 2 de 100°C, en los alojamientos 3-7 de 180°C y en el alojamiento 8 y en la parte de cabeza de 160°C. La regulación de las temperaturas se efectúa por medio de una calefacción eléctrica o respectivamente refrigeración por agua. El número de revoluciones de los husillos fue de 280 rpm.

La corriente de sustancias 1 se alimentó como una mezcla de polvos con una cantidad de 3,00 kg/h en el alojamiento 1 de la extrusora, mientras que la corriente de sustancias 2 se alimentó en el alojamiento 3 de la extrusora en una cantidad de 29,6 g/h, teniendo la corriente de sustancias la temperatura ambiente.

La masa fundida saliente se evacuó a través de una cinta transportadora y a continuación se molió.

En la masa fundida solidificada del polímero reactivo lleva a cabo la caracterización:

#### 40 Determinación de la temperatura de transición vítrea $T_g$

La temperatura de transición vítrea se determinó por medio de la calorimetría diferencial dinámica (Differential Scanning Calorimetry – con el acrónimo DSC- según la norma DIN 53765), el acondicionamiento de la muestra efectuó de la siguiente manera:

- Calentar desde la temperatura ambiente a 150°C y mantener durante una hora,
- Enfriar a la temperatura ambiente
- Calentar a 250°C y mantener durante dos horas
- Enfriar a la temperatura ambiente
- Calentar a 300°C - sin período de tiempo de mantenimiento

#### 50 Determinación del índice de hidroxilo

El índice de hidroxilo es aquella cantidad de hidróxido de potasio en miligramos, que es equivalente a la cantidad de ácido acético fijada al realizar la acetilación de 1 g de sustancia.

#### Determinación del valor a ciegas (doble determinación)

10 ml de la solución de acetilación (anhídrido de ácido acético – al 10 % en tetrahidrofurano) y 30 ml de una solución de catalizador (4-N-dimetilamino-piridina – al 1 % en tetrahidrofurano) se disponen previamente en un matraz Erlenmeyer con una capacidad de 100 ml, se cierra con un tapón y se agita durante 30 minutos a la temperatura ambiente. A continuación se añaden 3 ml de agua y nuevamente se agita durante 30 minutos. Esta tanda se vierte en el vaso Titrino y el matraz Erlenmeyer se enjuaga posteriormente con aproximadamente 4 ml de tetrahidrofurano, a continuación se valora (en el Titrino Basic 794 con un electrodo del tipo LL Solvotrode 6.0229.100 para medios no acuosos).

**Determinación del índice de hidroxilo de la muestra**

La muestra (aproximadamente 1 g) se pesa e introduce en un matraz Erlenmeyer con una capacidad de 100 ml y se disuelve mediando agitación con 10 ml de la solución de acetilación en el transcurso de aproximadamente 5 minutos. A continuación se añaden 30 ml de una solución de catalizador y se agita durante 30 minutos a la temperatura ambiente. Después de esto se añaden 3 ml de agua desionizada y nuevamente se agita durante otros 30 minutos. Esta tanda se vierte en el vaso Titrino y el matraz Erlenmeyer se enjuaga posteriormente 4 ml tetrahidrofurano, a continuación esta muestra se valora. El punto de equivalencia está situado en el aparato utilizado en aproximadamente 200 mV, pudiendo aparecer varios puntos finales en el caso de unas muestras que contienen resinas fenólicas.

**Cálculo del índice de hidroxilo**

$$\text{Índice de hidroxilo} = ((B-A) \times C \times 56,1)/E + SZ$$

con

- 15 A Consumo de una solución de KOH (lejía de potasa 0,5 N en etanol) al valorar la muestra en ml  
 B Consumo de una solución de KOH al determinar el valor a ciegas en ml  
 C Concentración de la solución de KOH en mol/l  
 E Pesaje de la muestra en g  
 20 SZ Índice de ácido de la muestra en mg de KOH/g

Averiguación del índice de ácido por medio de una determinación por separado.

Desde 1,5 hasta 2 g se disuelven en 20 ml de dimetilformamida (DMF), se mezclan con 80 ml de isopropanol y a continuación se valoran según la norma DIN EN 12634.

- 25 - El índice de hidroxilo es de 249 mg de KOH/g.  
 - La viscosidad se determinó mediante un viscosímetro de cono y placa (DIN 53019-1) y es de 4.365 mPas/160°C.

Caracterización del polímero reactivo endurecido:

- La temperatura de transición vítrea  $T_g$  está situada en 202°C (DIN 53765).

**Ejemplo 2:**

Los cuerpos de probeta se producen con una resina de matriz en unión con un tejido de telar de fibras de carbono de la entidad ECC, Style 452 de modo correspondiente a la norma ISO 1268 y el ensayo de tracción se llevó a cabo según la norma DIN EN ISO 14129. Como resina de matriz se emplean diferentes composiciones poliméricas:

- 35 (a) Un polímero reactivo según el Ejemplo 1  
 (b) Una resina fenólica  
 (c) Una resina de éster cianato  
 (d) Una resina epoxídica (resina para estratificación Larit<sup>®</sup> L 305 de la entidad Lange + Ritter GmbH)

El polímero reactivo según el Ejemplo 1 muestra una deformación por tracción más alta en comparación con el estado de la técnica (probetas (b) hasta (d)).

**Ejemplo 3:**

40 14,05 g de 1,2-fenilen-bisoxazolona, 13,66 g de la resina fenólica Durez<sup>®</sup> 33100 y 0,28 g de fosfito de trifenilo se mezclan durante 12 min. en una cámara de amasadora Brabender a 164 - 167°C con 50 rpm. Una cantidad parcial del producto descargado de la amasadora Brabender se acondiciona dentro de un tubo de ensayo en un baño de aceite durante 4 h / a 250°C (lo que sirve para el endurecimiento del polímero reactivo). A continuación este material es sometido a una TGA (termogravimetría) isotérmica (DIN 51006) durante 4 h / a 360°C. La pérdida de masa es de 27,6 %.

**Ejemplo 4:**

50 14,0 g de 1,2-fenilen-bisoxazolona, 13,6 g de la resina fenólica Durez<sup>®</sup> 33100, 0,28 g de fosfito de trifenilo, 0,07 g de RALOX<sup>®</sup> LC y 0,14 g CYASORB<sup>®</sup> UV-3346 Light Stabilizer se mezclan durante 7 min. a 160°C con 50 rpm en una cámara de amasadora Brabender. Una cantidad parcial del producto descargado de la amasadora Brabender se acondiciona dentro de un tubo de ensayo en un baño de aceite durante 4 h / a 250°C (lo que sirve para el endurecimiento del polímero reactivo). A continuación este material es sometido a una TGA isotérmica (DIN 51006) durante 4 h / a 360°C. La pérdida de masa es de 24,9 %.

**Ejemplo 5:**

55 Un polímero reactivo según el Ejemplo 1 se preparó medianamente la adición de 0,5 % en peso del fotoestabilizador CYASORB<sup>®</sup> UV-3346 Light Stabilizer y 0,25 % en peso de RALOX<sup>®</sup> LC. La medición de la viscosidad (en un viscosímetro de cono y placa según la norma DIN 53019-1) después de 300 s a 160°C fue de 1.808 mPas.

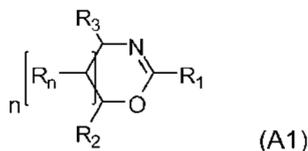
**Ejemplo 6:**

95 partes en peso del polímero reactivo según el Ejemplo 5 se mezclan con 5 partes en peso de la resina ARALDIT® LY 1135-1 A. La medición de la viscosidad (en un viscosímetro de cono y placa según la norma DIN 53019-1) después de 300 s a 160°C fue de 11.942 mPas. Sobre la viscosidad de elaboración se puede influir deliberadamente por consiguiente mediante la adición de la resina epoxídica.

5

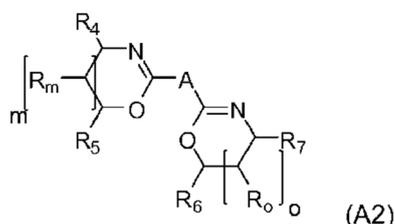
## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación continua de polímeros reactivos por reacción de una mezcla (A) que comprende uno o varios compuestos según la estructura (A1)



con  $R_1$  = un grupo alquilo o fenilo,  
 $R_2, R_3, R_n$  = hidrógeno, un grupo alquilo,  
 $n = 0, 1, 2, 3,$

o uno o varios compuestos según la estructura (A2)



con  $A$  = alquileno o fenileno,  
 $R_4, R_5, R_6, R_7, R_m, R_o$  = hidrógeno, un grupo alquilo,  
 $m, o = 0, 1, 2, 3,$

o unas mezclas de uno o varios compuestos según las estructuras (A1) y (A2),

pudiendo los sustituyentes del tipo  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_n, R_m$  y  $R_o$  ser iguales o diferentes así como estar sustituidos o no sustituidos, pudiendo el fragmento estructural A estar sustituido o no sustituido y pudiendo m y o ser iguales o diferentes,

con unas resinas fenólicas (B),

**caracterizado por que**

la reacción se efectúa en una extrusora, un tubo de circulación, una amasadora intensiva, una mezcladora intensiva o una mezcladora estática por intensa mezcladura a fondo y reacción durante un breve período de tiempo con aportación de calor y subsiguiente aislamiento del producto final, siendo el período de tiempo de permanencia de las sustancias de partida empleadas en la extrusora, el tubo de circulación, la amasadora intensiva, la mezcladora intensiva o la mezcladora estática de 3 segundos hasta 15 minutos y siendo llevados a reacción los reaccionantes a unas temperaturas von 150°C hasta 200°C, y efectuándose a continuación un rápido enfriamiento, disminuyendo la temperatura en el transcurso de menos que 60 segundos en más que 50°C.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1,

**caracterizado por que**

el período de tiempo de permanencia de las sustancias de partida empleadas en la extrusora, el tubo de circulación, la amasadora intensiva, la mezcladora intensiva o la mezcladora estática es de 3 segundos hasta 5 minutos.

3. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 o 2,

**caracterizado por que**

la extrusora es una extrusora de dos husillos.

4. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3,

**caracterizado por que**

se emplea una mezcla (A) que se compone de 100 % en peso de compuestos según la estructura (A2), siendo m y o preferiblemente 0 o 1.

5. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4,

**caracterizado por que**

se emplea una mezcla (A), que contiene compuestos según la estructura (A2) con m # o dentro del mismo compuesto (A2u) y/o compuestos según la estructura (A2) con m = o dentro del mismo compuesto (A2g).

6. Un procedimiento según la reivindicación 5,

**caracterizado por que**

se emplea una mezcla (A), que contiene compuestos según la estructura (A2) con m y o = 1 dentro del mismo compuesto (A2g6) como también compuestos según la estructura (A2) con m y o = 0 dentro del mismo compuesto (A2g5).

7. Un procedimiento según la reivindicación 6,

**caracterizado por que**

se emplea una mezcla (A), que contiene

30 hasta 70 % en peso de compuestos de la estructura (A2g6) y

70 hasta 30 % en peso de compuestos de la estructura (A2g5).

8. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7,

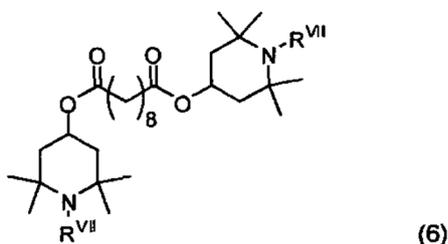
**caracterizado por que**

se añaden como agente estabilizador unos derivados de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ona.

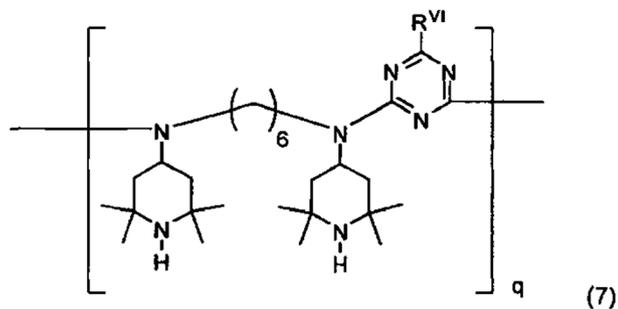
9. Un procedimiento según la reivindicación 8,

**caracterizado por que**

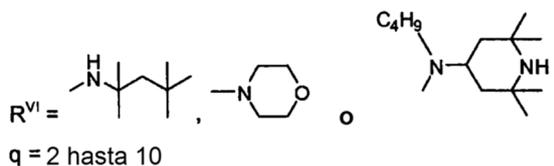
se emplean unos agentes estabilizadores según las siguientes estructuras



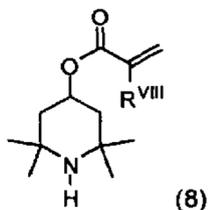
con R<sup>VII</sup> = hidrógeno, o un grupo alquilo o alcoxi



con



o

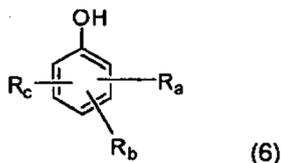


con R<sup>VIII</sup> = hidrógeno o un grupo alquilo.

10. Un procedimiento según la reivindicación 8,  
**caracterizado por que**  
 como agente estabilizador se emplea por lo menos un compuesto HALS unido a un polímero.

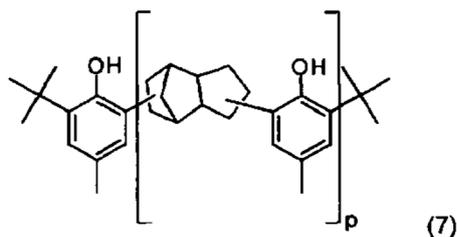
5 11. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 8 hasta 10,  
**caracterizado por que**  
 los agentes estabilizadores se emplean en una proporción de 0,1 hasta 2 % en peso referida a las sustancias de  
 partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B).

10 12. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 11,  
**caracterizado por que**  
 se añaden unos agentes antioxidantes según la estructura (6)



15 con  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  = hidrógeno, o un grupo alquilo, alquilarilo o cicloalquilo,  
 pudiendo los sustituyentes del tipo  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  ser iguales o diferentes así como estar sustituidos o no sustituidos.

20 13. Un procedimiento según la reivindicación 9,  
**caracterizado por que**  
 se añaden unos agentes antioxidantes según la estructura (7),



25 con  $p = 1$  hasta 5.

30 14. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13,  
**caracterizado por que**  
 a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B) se les añade por lo menos un agente  
 desaireador.

35 15. Un procedimiento según la reivindicación 14,  
**caracterizado por que**  
 como agentes desaireadores se emplean aceites de siliconas o poliglicoles y poliéteres modificados con siliconas,  
 agentes destructores de la espuma polisiloxanos o polímeros, polimetilalquilsiloxanos modificados con poliéteres.

40 16. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 15,  
**caracterizado por que**  
 a las sustancias de partida empleadas mezcla (A) y resina fenólica (B) se les añade por lo menos un agente  
 separador.