

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 483**

51 Int. Cl.:

C08F 222/10 (2006.01)

C08F 230/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/529 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2014 PCT/EP2014/052633**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO2014124933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2014 E 14703852 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2956491**

54 Título: **Durómero, procedimiento de preparación, utilización y composiciones**

30 Prioridad:

14.02.2013 DE 102013101487

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

13.06.2017

73 Titular/es:

**CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)
Rheinstrasse 27
55257 Budenheim, DE**

72 Inventor/es:

**WERMTER, HENDRIK;
FUTTERER, THOMAS;
VOGT, ROBERT;
DÖRING, MANFRED y
CIESIELSKI, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 616 483 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

Durómero, procedimiento de preparación, utilización y composiciones

Objeto del invento

5 El invento se refiere a un durómero, a un procedimiento para la preparación del durómero, a una utilización del durómero, así como a unos agentes ignifugantes y a unas composiciones de materiales sintéticos que contienen el durómero. Se describe un polímero que contiene fósforo, constituido sobre la base de ésteres plurifuncionales de ácidos carboxílicos insaturados, que está reticulado tridimensionalmente y forma el durómero reivindicado. El durómero es apropiado como agente ignifugante y para su utilización en agentes ignifugantes para materiales sintéticos.

10 Antecedentes del invento

Con el fin de poner a disposición una ignifugación para materiales sintéticos se conocen numerosas sustancias, que se pueden emplear a solas o en combinación con otras sustancias, que ponen a disposición unas propiedades ignifugantes similares o que se complementan. Preferiblemente, en tal caso se utilizan unas sustancias exentas de halógenos con el fin de evitar la formación y liberación de sustancias tóxicas. Entre los conocidos agentes ignifugantes exentos de halógenos se cuentan los que se basan en hidróxidos metálicos, fosfatos, fosfinatos o fosfonatos orgánicos o inorgánicos con sustancias que actúan sinérgicamente, o derivados de compuestos de 1,3,5-triazina y mezclas a base de éstos.

Entre otros, se conocen algunos aditivos ignifugantes monoméricos de bajo peso molecular, los cuales, sin embargo, a causa de su fuerte efecto plastificante en el caso de los materiales sintéticos que contienen el agente ignifugante, conducen a significativos empeoramientos de las propiedades materiales tanto al realizar la elaboración como también al utilizar el material sintético. Además de ello, en el caso de tales aditivos ignifugantes de bajo peso molecular, a causa de su capacidad para la migración en el material sintético, después de un determinado período de tiempo disminuye su efecto ignifugante por conglomeración (distribución menos buena del aditivo ignifugante) o lixiviación (migración hasta junto a la superficie y eventualmente salida desde el material sintético).

25 Unos aditivos ignifugantes poliméricos de alto peso molecular tienen, por el contrario, por regla general solamente unos insignificantes efectos plastificantes y una pequeña capacidad de migración. Ellos, sin embargo, al contrario que unos aditivos ignifugantes de bajo peso molecular en el caso de la elaboración técnica, son peor miscibles con el material sintético que se ha de proteger, particularmente a causa de una capacidad de fusión y una solubilidad en el material sintético peores. A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 2009/109347 A1 se conoce por ejemplo un polímero plurifuncional lineal, que se obtiene mediante una reacción por adición de Michael de DOPO con un ácido itacónico y una subsiguiente policondensación con etilenglicol. En el caso de la utilización de este polímero en poliésteres o poliamidas, éstos/éstas tienen, en el caso de unas usuales condiciones de extrusión de materiales sintéticos (de 250 a 270 °C), una consistencia pegajosa y fuertemente adherente, con lo que se puede observar, particularmente en la zona sometida a carga, de manera aumentada, una obstrucción y un pegamiento (agarrotamiento) de ciertas piezas del equipo de extrusión. Además de ello, este polímero se descompone ya a partir de unas temperaturas de aproximadamente 300 °C.

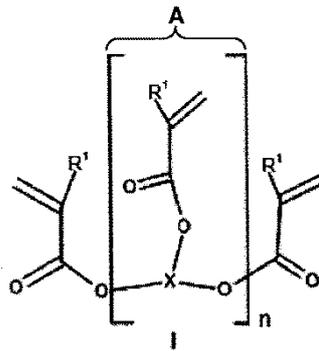
A partir del documento WO 2011/080306 se conoce la utilización de tales polímeros de productos de reacción por adición de DOPO en conexión con otros componentes ignifugantes. Se supone que tiene lugar una elaborabilidad mejorada de materiales sintéticos mediante una utilización de cantidades más pequeñas de este polímero en conexión con otro componente ignifugante, que actúa sinérgicamente con el polímero en el caso de esta composición. Por lo tanto, unos materiales sintéticos que contienen tales mezclas sinérgicas, a pesar de la utilización de un polímero mal elaborable, son elaborables sin pegamiento ni dosificación en el procedimiento de extrusión.

Misión

45 La misión del presente invento consistió por lo tanto, en comparación con el estado de la técnica, en poner a disposición una sustancia que posea propiedades ignifugantes, así como sea estable térmicamente y bien elaborable y que, en el caso de su inclusión en un polímero de material sintético, no influya o solamente influya poco sobre las propiedades materiales de éste.

Descripción del invento

50 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un durómero que es obtenible mediante un procedimiento en el que en una primera etapa se hace reaccionar un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen la Fórmula general I

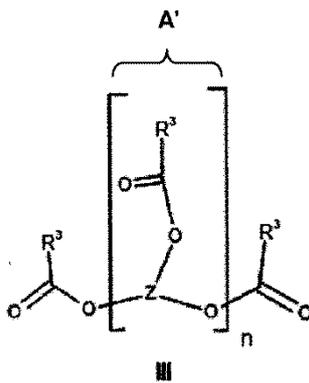


con un compuesto de la Fórmula general II



II

mediando obtención de una mezcla de compuestos de la Fórmula general III

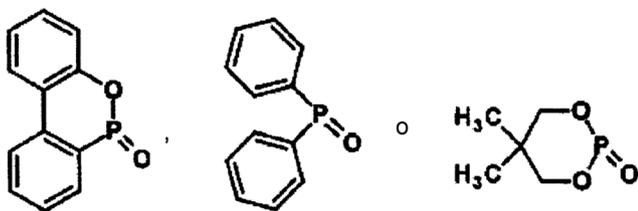


5

que en una segunda etapa, en una polimerización catalizada por radicales, es convertida químicamente en un durómero, siendo

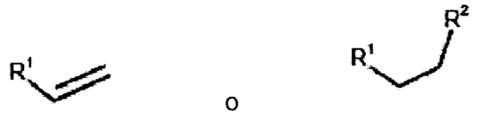
R^1 hidrógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un arilo de C_6-C_{12} o un alquilarilo de C_6-C_{12} ,

R^2



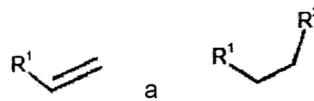
10

R³



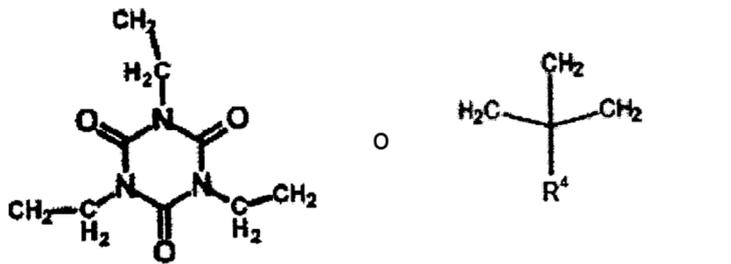
pudiendo los radicales R³ ser iguales o diferentes dentro de un compuesto de la Fórmula III o dentro de la subunidad A', y

- 5 empleándose el compuesto o la mezcla de compuestos de la Fórmula I en una relación con el compuesto de la Fórmula II, de modo que la relación de



en la mezcla de compuestos III, que se ha obtenido en la primera etapa, está situada en el intervalo de 4:1 a 1:4, y siendo

- 10 X

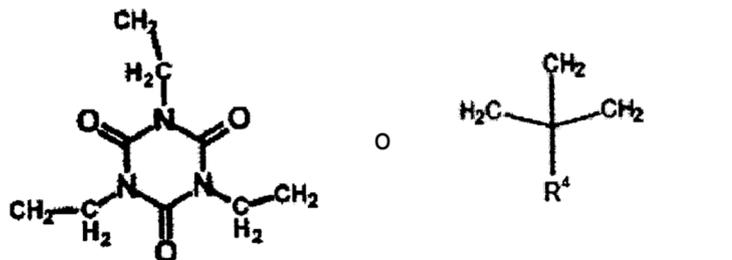


siendo R⁴ hidrógeno, CH₂OH, OH, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂, un alquilarilo de C₆-C₁₂ o



siendo

- 15 Z



siendo R⁵ hidrógeno, CH₂OH, OH, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂, un alquilarilo de C₆-C₁₂ o



, y representando

n, en el compuesto de acuerdo con la Fórmula I o en las mezclas de compuestos de acuerdo con las Fórmulas I y III, una longitud media de cadena situada en el intervalo de 1 a 100.

- 5 En el caso del durómero se trata de una molécula reticulada tridimensionalmente, que es insoluble en agua (entre otras cosas, en el caso de condiciones normales, es decir a 0 °C y 1,01325 bares). El durómero es también insoluble en las condiciones más arriba mencionadas, así como generalmente en disolventes orgánicos, que son conocidos por un experto.

- 10 El durómero obtenido tiene una temperatura de descomposición de por lo menos 350 °C. Particularmente, la temperatura de descomposición está situada en el intervalo de 350 °C hasta 550 °C, preferiblemente de 380 °C hasta 500 °C. Un durómero tal es apropiado particularmente para la inclusión en materiales sintéticos al realizar la extrusión, puesto que, por un lado, a las temperaturas de tratamiento usuales para la extrusión, él no se descompone ni se funde y, por otro lado, se descompone a unas temperaturas más altas, que aparecen en el caso de los incendios y de esta manera desarrolla su efecto ignífugante.

- 15 El concepto de "durómero" en el sentido de este invento abarca en este caso tanto un durómero como también unas mezclas de durómeros.

- 20 El durómero es obtenible mediante la sucesión de etapas de reacción que más arriba se ha descrito, en las que en la primera etapa un compuesto organofosforado según la Fórmula II se liga, en una reacción por adición de Fosfa-Michael, a unos ésteres insaturados plurifuncionales según la Fórmula I. Se emplea en este caso una cantidad en defecto del compuesto organofosforado según la Fórmula II en comparación con los grupos de éster que están contenidos en los ésteres insaturados plurifuncionales o respectivamente en los enlaces dobles de C-C situados en los bordes (enlaces α,β -insaturados). Mediante el empleo del compuesto organofosforado en una cantidad en defecto no tiene lugar ninguna reacción completa de los dobles enlaces de C-C situados en los bordes, de manera tal que los remanentes enlaces dobles de C-C se hacen reaccionar en la segunda etapa mediante una polimerización catalizada por radicales y de esta manera resultan unos productos poliméricos reticulados.

- 25 El concepto de "cantidad en defecto" significa, en este contexto, que se emplea en la reacción un número de compuestos organofosforados menor que el número con el que los dobles enlaces de C-C situados en los bordes están presentes en el éster insaturado plurifuncional o respectivamente en la mezcla de ésteres según la Fórmula I, tratándose de una relación molar.

- 30 Las sustancias indicadas como compuesto según la Fórmula II son 6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina (DOPO, CAS-nº 35948-25-5), óxido de difenilfosfina (DPhPO, CAS-nº 4559-70-0) y 2-óxido de 5,5-dimetil-1,2,3-dioxofosforinano (DOPO, CAS-nº 4090-60-2).

- 35 La reacción por adición de Fosfa-Michael en la primera etapa así como la polimerización catalizada por radicales en la segunda etapa tienen lugar en las condiciones de reacción que son conocidas por un experto para las reacciones individuales. Un control de la compleción del transcurso de la reacción por adición de Fosfa-Michael se efectúa preferiblemente mediante una RMN (resonancia magnética nuclear), vigilándose preferiblemente la desaparición de los eductos (= productos de partida).

- 40 La formación de los productos poliméricos se pone de manifiesto en el caso de la preparación del durómero mediante precipitación del producto a partir de la solución, en la que tiene lugar la polimerización. El durómero resulta en tal caso en forma pura y no necesita ninguna otra purificación. Solamente mediante inclusión pueden estar contenidos particularmente unos disolventes que, sin embargo, se pueden eliminar mediante una subsiguiente etapa de desecación. Una tal etapa de desecación se efectúa preferiblemente a unas temperaturas situadas en el intervalo de aproximadamente 200 °C hasta 270 °C, más preferiblemente bajo un vacío situado en el intervalo de aproximadamente 4 mbar hasta 8 mbar.

- 45 Ciertamente, se ha puesto de manifiesto que las partículas precipitadas pueden recibir una cierta cantidad de material líquido, pero las partículas del durómero, sin embargo, no se disuelven sino que solamente se hinchan.

- 50 El durómero se puede incluir en forma de partículas en unos materiales sintéticos, particularmente en unas/unos poliamidas y poliésteres, y modifica en tal caso las propiedades mecánicas, la resistencia a los arañazos y la indeformabilidad en caliente de éstos solamente de manera insignificante. Para ello, las partículas obtenidas en el procedimiento se muelen hasta un tamaño deseado y/o se separan mediante procedimientos conocidos, tales como

p.ej. un tamizado, pudiéndose escoger particularmente unos diámetros medios de partículas d50 situados en un intervalo de 10 µm hasta 50 µm.

5 El dato de la longitud media de cadena n para el compuesto o para la mezcla de compuestos de la Fórmula I y la mezcla de compuestos de la Fórmula III abarca el hecho de que se emplean unas mezclas de compuestos I, que en la unidad A pueden tener diferentes longitudes de cadenas n, designando el dato de la longitud media de cadena n también la media numérica de las diferentes longitudes de cadena n o respectivamente de la longitud media de cadena n. Este dato abarca también el hecho de que solamente se puede emplear un compuesto de acuerdo con la Fórmula I, cuya longitud de cadena n es un número entero 1, 2, 3, 4 o más en un intervalo de 1 a 100. La longitud media de cadena permanece inalterada en el transcurso del procedimiento, de manera tal que la longitud media de cadena en la mezcla de compuestos de la Fórmula III corresponde a la longitud media de cadena del compuesto de la Fórmula I o respectivamente de la mezcla de compuestos de la Fórmula I.

10 En una forma de realización, en la primera etapa se emplea una mezcla de compuestos de la Fórmula general I, que tienen idénticos R¹ y/o idénticos X.

15 A causa de la cantidad en defecto de los compuestos de la Fórmula II, en la primera etapa se obtienen diferentes grupos R³. En el caso de que R³ sea



no se efectúa ninguna reacción.

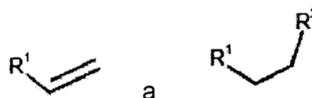
En el caso de efectuarse la reacción por adición de Fosfa-Michael con el grupo



20 en un compuesto de la Fórmula I, R³ es



25 Se entiende que para el transcurso de la reacción con grupos E individuales en un compuesto de la Fórmula I no se puede hacer ninguna afirmación. Tanto dentro de un compuesto de la Fórmula III como también dentro de la subunidad A' de un compuesto de la Fórmula III, pueden reaccionar todos, ninguno o una parte de los grupos E en la primera etapa, de manera tal que dentro de un compuesto de la Fórmula III y dentro de la subunidad A' los R³ son iguales o parcialmente diferentes entre sí. La relación de los grupos



en la mezcla de compuestos de la Fórmula III está situada en total, sin embargo, en el intervalo de 4:1 a 1:4.

30 En una forma de realización preferida, la relación molar del compuesto de la Fórmula general II al compuesto o a la mezcla de compuestos de la Fórmula general I antes de la reacción en la primer etapa está situada en el intervalo de 1 por 5/E hasta 1 por 1,25/E, indicando E el número de los grupos



en el compuesto o en la mezcla de compuestos de la Fórmula I. Si es que se emplea una mezcla, en el caso de E se trata del número promedio de los grupos.

5 Mediante el establecimiento de la relación de los participantes en la reacción, se garantiza que, en el caso de un transcurso completo de la reacción por adición de Michael, se conserven en promedio un número situado en el intervalo de un 10 % a un 80 % de los dobles enlaces C-C, que luego en la segunda etapa están a disposición para una polimerización por radicales, con lo que se obtiene un durómero bien reticulado.

En una forma de realización preferida, n está situado en el intervalo de 1 a 50.

10 En una forma de realización, n representa una longitud de cadena situada en el intervalo de 1 a 25, particularmente de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 10.

15 En una forma de realización preferida, el compuesto I se escoge entre tetraacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de di(pentaeritritol), hexaacrilato de di(pentaeritritol), trisacrilato de trimetilolpropano e isocianurato de tris(2-acriloxietilo) (tetraacrilato de pentaeritritol (PETA, N° de CAS 4986-89-4)), pentaacrilato de di(pentaeritritol) (DPPA, N° de CAS 60506-81-2), hexaacrilato de di(pentaeritritol) (N° de CAS 29570-58-9), trisacrilato de trimetilolpropano (TMPTA, N° de CAS 15625-89-5), isocianurato de tris(2-acriloxietilo) (THEICTA, N° de CAS 40220-08-4)). Se ha puesto de manifiesto que éstos son especialmente bien apropiados para la puesta a disposición de un durómero bien reticulado.

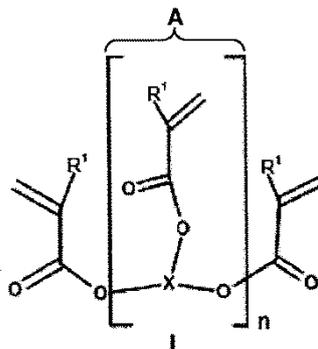
20 En una forma de realización preferida, la reacción se efectúa en la primera etapa mediando catálisis con un catalizador, que se escoge entre aminas terciarias y bases amónicas terciarias. El catalizador es preferiblemente trietilamina. Se ha puesto de manifiesto que un tal catalizador es ventajoso para el transcurso completo de la reacción por adición de Michael en la primera etapa y al mismo tiempo no tiene repercusiones perturbadoras al realizar la subsiguiente polimerización catalizada por radicales.

25 En una forma de realización preferida, la reacción se efectúa en la segunda etapa en el seno de una emulsión en tolueno o agua. En la segunda etapa de reacción, el durómero conforme al invento resulta directamente en forma pura y precipita a partir de estos disolventes. Por lo tanto, solamente se necesita una desecación, pero ya no es necesaria ninguna otra purificación adicional del durómero.

Preferiblemente, la polimerización por radicales en la segunda etapa tiene lugar en una atmósfera de gas protector, preferiblemente en una atmósfera de nitrógeno.

30 En una forma de realización preferida, la reacción se efectúa en la segunda etapa con ayuda de un agente iniciador de radicales, que preferiblemente se escoge entre azo-bis-(isobutironitrilo) (AIBN) y peróxido de dibenzoilo. Preferiblemente la reacción se efectúa mediando el empleo de azo-bis-(isobutironitrilo).

Es conforme al invento también un procedimiento para la preparación del durómero conforme al invento, en el que en una primera etapa se hace reaccionar un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen la Fórmula general I

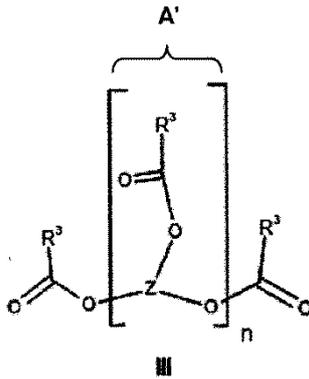


con un compuesto de la Fórmula general II



II

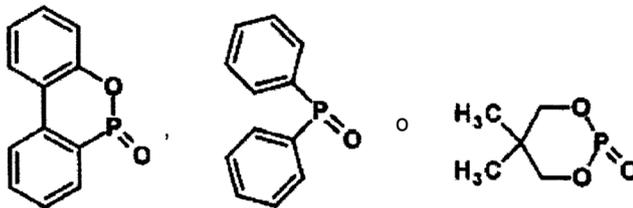
mediando obtención de una mezcla de compuestos de la Fórmula general III



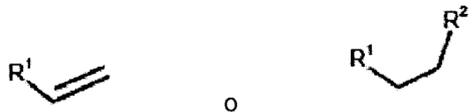
- 5 que en una segunda etapa, en una polimerización catalizada por radicales, es convertida químicamente en un durómero, siendo

R^1 hidrógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un arilo de C_6-C_{12} o un alquilarilo de C_6-C_{12} ,

R^2



- 10 R^3



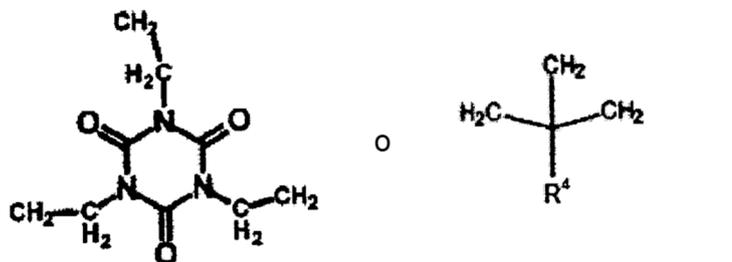
pudiendo los radicales R^3 ser iguales o diferentes dentro de un compuesto de la Fórmula III o dentro de la subunidad A' , y

- 15 empleándose el compuesto o la mezcla de compuestos de la Fórmula I en una relación con el compuesto de la Fórmula II, de modo que la relación de



en la mezcla de compuestos III, que se ha obtenido en la primera etapa, está situada en el intervalo de 4:1 a 1:4, y siendo

X

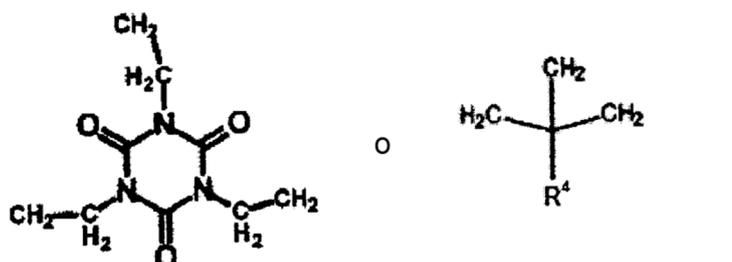


5 siendo R⁴ hidrógeno, CH₂OH, OH, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂, un alquilarilo de C₆-C₁₂ o



siendo

Z



10 siendo R⁵ hidrógeno, CH₂OH, OH, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂, un alquilarilo de C₆-C₁₂ o



, y representando

n, en el compuesto de acuerdo con la Fórmula I o en las mezclas de compuestos de acuerdo con las Fórmulas I y III, una longitud media de cadena situada en el intervalo de 1 a 100.

15 Mediante la sucesión de etapas de reacción que más arriba se han descrito, en las que en la primera etapa se liga un compuesto organofosforado según la Fórmula II en una reacción por adición de Fosfa-Michael con ésteres insaturados plurifuncionales según la Fórmula I, se obtiene un durómero o respectivamente una mezcla de durómeros. En tal caso se emplea una cantidad en defecto del compuesto organofosforado según la Fórmula II en comparación con los grupos de éster contenidos en los ésteres insaturados plurifuncionales o respectivamente en los dobles enlaces C-C situados en los bordes (enlaces α,β-insaturados). Mediante el empleo del compuesto

20 organofosforado en una cantidad en defecto no tiene lugar ninguna reacción completa de los dobles enlaces de C-C situados en los bordes, de manera tal que los remanentes dobles enlaces de C-C se hacen reaccionar en la segunda etapa mediante una polimerización catalizada por radicales y de esta manera resultan unos productos poliméricos reticulados.

25 El concepto de "cantidad en defecto" significa, en este contexto, que se emplea en la reacción un número de compuestos organofosforados menor que el número con el que los dobles enlaces de C-C situados en los bordes están presentes en el éster insaturado plurifuncional o respectivamente en la mezcla de ésteres según la Fórmula I,

tratándose de una relación molar.

Las sustancias indicadas como compuesto según la Fórmula II son 6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina (DOPO, CAS-nº 35948-25-5), óxido de difenilfosfina (DPhPO, CAS-nº 4559-70-0) y 2-óxido de 5,5-dimetil-1,2,3-dioxofosforinano (DOPO, CAS-nº 4090-60-2).

- 5 La reacción por adición de Fosfa-Michael en la primera etapa así como la polimerización catalizada por radicales en la segunda etapa tienen lugar en las condiciones de reacción que son conocidas por un experto para las reacciones individuales. Un control de la compleción del transcurso de la reacción por adición de Fosfa-Michael en la composición de material sintético se efectúa preferiblemente mediante una RMN, vigilándose preferiblemente la desaparición de los eductos.
- 10 La formación de los productos poliméricos se pone de manifiesto, en el caso de la preparación del durómero, mediante precipitación del producto a partir de la solución, en la que tiene lugar la polimerización. El durómero resulta en tal caso en una forma pura y no necesita ninguna otra purificación. Solamente mediante inclusión pueden estar contenidos particularmente unos disolventes que, sin embargo, se pueden eliminar mediante una subsiguiente etapa de desecación. Una tal etapa de desecación se efectúa preferiblemente a unas temperaturas situadas en el intervalo de aproximadamente 200 °C hasta 270 °C, preferiblemente bajo un vacío situado en el intervalo de aproximadamente 4 mbar hasta 8 mbar.

Las partículas obtenidas en el procedimiento pueden ser molidas en otra etapa adicional hasta un tamaño deseado y/o un tamaño deseado se separa mediante procedimientos conocidos, tales como p.ej. un tamizado, pudiéndose escoger particularmente unos diámetros medios de partículas d_{50} situados en un intervalo de 10 μm a 50 μm .

- 20 El dato de la longitud media de cadena para el compuesto o la mezcla de compuestos de la Fórmula I y la mezcla de compuestos de la Fórmula III abarca el hecho de que se emplean unas mezclas de compuestos I que pueden tener en la unidad A diferentes longitudes de cadenas n , designando el dato de la longitud media de cadena n también la media numérica de las diferentes longitudes de cadenas n o respectivamente la longitud media de cadena n . Este dato abarca también el hecho de que se puede emplear solamente un compuesto según la Fórmula I, cuya longitud de cadena n es un número entero de 1, 2, 3, 4 o más en un intervalo de 1 hasta 100. La longitud media de cadena n permanece inalterada en el transcurso del procedimiento, de manera tal que la longitud media de cadena en la mezcla de compuestos de la Fórmula III corresponde a la longitud media de cadena del compuesto de la Fórmula I o respectivamente a la de la mezcla de compuestos de la Fórmula I.
- 25 En una forma de realización, se emplea en la primera etapa una mezcla de compuestos de la Fórmula general I que tienen idénticos R^1 y/o idénticos X.

En una forma de realización preferida, en el procedimiento la relación molar del compuesto de la Fórmula general II al compuesto o a la mezcla de compuestos de la Fórmula general I antes de la reacción en la primera etapa está situada en el intervalo de 1 por 5/E hasta 1 por 1,25/E, indicando E el número de los grupos



- 35 en el compuesto o en la mezcla de compuestos de la Fórmula I.
- En una forma de realización preferida, n está situado en el intervalo de 1 a 50.
- En una forma de realización preferida, n representa una longitud de cadena situada en el intervalo de 1 a 25, particularmente de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 10.
- 40 En una forma de realización preferida, en el procedimiento se emplea un compuesto I que se escoge entre tetraacrilato de pentaeritrol, pentaacrilato de di(pentaeritrol), hexaacrilato de di(pentaeritrol), trisacrilato de trimetilolpropano e isocianurato de tris(2-acriloxietilo).
- En una forma de realización preferida, en el procedimiento la reacción en la primera etapa se efectúa mediante catálisis con un catalizador, que se escoge entre aminas terciarias y bases amínicas terciarias, preferiblemente trietilamina.
- 45 En una forma de realización preferida, la reacción en la segunda etapa del procedimiento se efectúa en el seno de una emulsión en tolueno o agua.

Preferiblemente, la polimerización catalizada por radicales en la segunda etapa tiene lugar en una atmósfera de gas protector, preferiblemente una atmósfera de nitrógeno.

En una forma de realización preferida, la reacción, en la segunda etapa, se efectúa con ayuda de un agente iniciador de radicales que preferiblemente se escoge entre azo-bis-(isobutironitrilo) y peróxido de dibenzoilo.

- 5 Es conforme al invento además una composición de agentes ignifugantes, que contiene un durómero según una de las reivindicaciones 1 hasta 7. Se ha puesto de manifiesto que el durómero se puede emplear ventajosamente como o en un agente ignifugante, particularmente para unas composiciones de materiales sintéticos.

10 El durómero desarrolla su efecto ignifugante en la fase gaseosa. Él se puede emplear en combinación con otros agentes ignifugantes, p.ej. con aquellos que mediante su descomposición desprenden oxígeno en el entorno del material sintético protegido de esta manera y/o con aquellos que, mediante su descomposición a altas temperaturas, conducen a una formación de capas sobre la superficie del material sintético que está provisto del agente ignifugante. De esta manera se impide eventualmente que continúe quemándose el material sintético. Además es también posible utilizar el durómero con unos agentes ignifugantes que funcionan según otro distinto mecanismo de efecto.

15 En una forma de realización preferida, la composición de agentes ignifugantes contiene por lo menos otro componente ignifugante, que preferiblemente se escoge entre bases nitrogenadas, derivados de melamina, fosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, fosfinatos orgánicos e inorgánicos, fosfonatos orgánicos e inorgánicos, y derivados de los compuestos antes mencionados, escogidos preferiblemente entre un polifosfato de amonio, con partículas de polifosfatos de amonio revestidas y/o revestidas y reticuladas con melamina, con una resina de melamina, con derivados de melamina, con silanos, con siloxanos o con poliestirenos, así como unos compuestos de 1,3,5-triazina, inclusive melamina, melam, melon, melon, amelina, amelida, 2-ureidomelamina, acetoguanamina, benzoguanamina, diaminofeniltriazina, sales y aductos de melamina, cianurato de melamina, borato de melamina, ortofosfato de melamina, pirofosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina y un polifosfato de melamina, compuestos de 1,3,5- triazina oligoméricos y poliméricos y polifosfatos de compuestos de 1,3,5-triazina, guanina, fosfato de piperazina, un polifosfato de piperazina, fosfato de etilendiamina, pentaeritrol, fosfato de boro, isocianurato de 1,3,5-trihidroxietilo, isocianurato de 1,3,5-triglicidilo, isocianurato de trialilo y derivados de los compuestos antes mencionados.

20 Se ha puesto de manifiesto que el durómero no solamente tiene propiedades ignifugantes, sino que también en combinación con otras sustancias ignifugantes tiene sobresalientes propiedades ignifugantes en una composición de agentes ignifugantes.

30 Preferiblemente, la composición de agentes ignifugantes, junto al durómero conforme al invento contiene como otro componente ignifugante un polifosfato de melamina.

35 En una forma de realización preferida, la relación del durómero al por lo menos otro componente ignifugante en la composición de agentes ignifugantes es de 1:99 hasta 99:1, preferiblemente de 1:99 hasta 1:1 y de manera especialmente preferida es de 1:99 hasta 1:9.

Estas relaciones son aplicables también a la utilización de un polifosfato de melamina como otro componente ignifugante.

Es conforme al invento además la utilización del durómero como un agente ignifugante o en una composición de agentes ignifugantes en el caso de la producción de composiciones de materiales sintéticos.

40 Se ha puesto de manifiesto que unos durómeros conformes al invento, particularmente en el caso de la producción de composiciones de materiales sintéticos, tienen propiedades sobresalientes en el procedimiento de extrusión y, sin influir sobre las propiedades de elaboración de los materiales sintéticos, se pueden elaborar en estos procedimientos en diferentes materiales sintéticos. En el caso de la utilización del durómero en materiales sintéticos, la temperatura de transición vítrea de los materiales sintéticos es modificada sólo insignificadamente.

45 Unos materiales sintéticos, en los que el durómero se puede utilizar como agente ignifugante o en una composición de agentes ignifugantes, se escogen entre poliolefinas, polímeros vinílicos y copolímeros olefínicos rellenos y no rellenos, elastómeros termoplásticos constituidos sobre la base de olefinas, elastómeros termoplásticos reticulados constituidos sobre la base de olefinas, poliuretanos, poliésteres y copoliésteres rellenos y no rellenos, copolímeros de bloques de estireno, poliamidas y copoliamidas rellenas y no rellenas. Unos ejemplos de copoliésteres son PET y PBT.

50 En principio, el durómero y las composiciones de agentes ignifugantes que contienen el durómero son utilizables para todos los materiales sintéticos arbitrarios. Ellos se pueden emplear como ignifugación para unas poliamidas no rellenas y rellenas o respectivamente reforzadas, para unos poliésteres, tales como un poli(tereftalato de butileno) y un poli(tereftalato de etileno), unas poliolefinas tales como un polietileno y un polipropileno, un poliestireno, unos copolímeros de bloques de estireno tales como los ABS, SBS, SEES, SÉPS, SEÉPS y MBS, unos poliuretanos,

unos poliacrilatos, unos policarbonatos, unas polisulfonas, una poli(éter-cetona), un poli(óxido de fenileno), un poli(sulfuro de fenileno) y unas resinas epoxídicas, entre otras/os.

5 En una forma de realización preferida, las composiciones de materiales sintéticos se escogen entre poliamidas, poliésteres y poliolefinas rellenas/os y no rellenas/os. Por "una composición de material sintético" se entiende en este contexto una composición de material sintético, que contiene uno o varios materiales de carga, particularmente aquellos que se escogen entre el conjunto que se compone de unos hidróxidos metálicos, particularmente hidróxidos de metales alcalino-térreos, hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de aluminio, unos silicatos, particularmente silicatos estratificados, una bentonita, silicatos de metales alcalino-térreos y silicatos de metales alcalinos, unos carbonatos, particularmente carbonato de calcio, así como de sebo, arcilla, mica, tierra silícea, sulfato de calcio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, fibras de vidrio, partículas de vidrio y esferas de vidrio, aserrín de madera, polvo fino de celulosa, negro de carbono, grafito, boehmita y colorantes.

10 Todos los materiales de carga que se han expuesto pueden presentarse tanto en una forma y un tamaño que son usuales para materiales de carga, que son conocidos por un experto como también en una forma nanoescalar, es decir como partículas con un diámetro medio situado en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm, y se pueden utilizar en las composiciones de materiales sintéticos.

15 Para el refuerzo de la composición de material sintético y el aumento de su estabilidad mecánica, se añaden preferiblemente fibras de vidrio como material de carga.

En una forma de realización preferida, el durómero está incluido en una proporción de 1 a 30 % en peso, de manera preferida entre 1 y 15 % en peso, referida al peso total de una composición de material sintético con un durómero.

20 Estas relaciones cuantitativas establecen un buen efecto ignifugante del durómero e impiden al mismo tiempo una modificación de las propiedades del material sintético tanto al realizar su elaboración como también en el caso del material acabado, particularmente en lo que se refiere a las propiedades mecánicas, la resistencia a los arañazos y la indeformabilidad en caliente.

25 En una forma de realización preferida, el durómero es incluido en una composición de agentes ignifugantes junto con otros componentes de ignifugación en la composición de material sintético, estando contenida la composición de agentes ignifugantes en la composición de material sintético preferiblemente en una proporción de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 10 a 50 % en peso, referida al peso total de la composición de material sintético junto con la composición de agentes ignifugantes.

30 En el caso de estas relaciones cuantitativas se garantiza, por un lado, un buen efecto ignifugante de la composición de agentes ignifugantes y, por otro lado, se influye solamente poco sobre las propiedades de elaboración y materiales del durómero.

Es conforme al invento también una composición de material sintético, que contiene el durómero conforme al invento.

35 Se ha puesto de manifiesto que, particularmente se pueden elaborar las poliamidas, los poliésteres y las poliolefinas rellenas/os y no rellenas/os, que contienen un durómero conforme al invento, sin que se produzca una modificación de las propiedades mecánicas y de las propiedades de elaboración en diferentes procedimientos para distintos usos. Particularmente, el durómero no influye sobre el comportamiento de las poliaminas, los poliésteres y las poliolefinas rellenas/os y no rellenas/os en el caso de una extrusión.

40 Los materiales sintéticos, en los que el durómero se puede utilizar como agente ignifugante o en una composición de agentes ignifugantes se escogen entre unas poliolefinas, unos polímeros vinílicos y unos copolímeros olefínicos, rellenas/os y no rellenas/os, unos elastómeros termoplásticos constituidos sobre la base de olefinas, unos elastómeros termoplásticos reticulados constituidos sobre la base de olefinas, unos poliuretanos, unos poliésteres y copoliésteres rellenos y no rellenos, unos copolímeros de bloques de estireno así como unas poliamidas y copoliámidas rellenas y no rellenas. Unos ejemplos de copoliésteres son PET y PBT.

45 En principio, el durómero es utilizable para materiales sintéticos arbitrarios, entre otros en unas poliamidas no rellenas y rellenas o respectivamente reforzadas, unos poliésteres, tales como un poli(tereftalato de butileno) y un poli(tereftalato de etileno), unas poliolefinas tales como un polietileno y un polipropileno, un poliestireno, unos copolímeros de bloques de estireno, tales como los ABS, SBS, SEES, SEPS, SEEPS y MBS, unos poliuretanos, unos poliacrilatos, unos policarbonatos, unas polisulfonas, unas poli(éter-cetonas), un poli(óxido de fenileno), un poli(sulfuro de fenileno) y unas resinas epoxídicas.

50 El durómero desarrolla su efecto ignifugante en la fase gaseosa. Él se puede emplear en combinación con otros agentes ignifugantes, p.ej. con los que mediante su descomposición desprenden oxígeno al entorno del material sintético que ha sido protegido de esta manera y/o que, mediante su descomposición a altas temperaturas conducen a una formación de capas sobre la superficie del material sintético que está provisto del agente ignifugante. De esta

manera se impide eventualmente una combustión ulterior del material sintético. Además de ello, es posible también utilizar el durómero con unos agentes ignifugantes que funcionan de acuerdo con otro distinto mecanismo de efecto.

Entre los agentes ignifugantes, que pueden estar contenidos en común con el durómero en una composición de material sintético, se cuentan unos componentes ignifugantes, que se escogen preferiblemente entre bases nitrogenadas, derivados de melamina, fosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, fosfinatos orgánicos e inorgánicos, fosfonatos orgánicos e inorgánicos, y derivados de los compuestos antes mencionados, escogidos preferiblemente entre un polifosfato de amonio, con partículas de polifosfatos de amonio revestidas y/o revestidas y reticuladas con melamina, con una resina de melamina, con derivados de melamina, con silanos, con siloxanos o con poliestirenos, así como unos compuestos de 1,3,5-triazina, inclusive melamina, melam, melam, melon, amelina, amelida, 2-ureidomelamina, acetoguanamina, benzoguanamina, diaminofeniltriazina, sales y aductos de melamina, cianurato de melamina, borato de melamina, ortofosfato de melamina, pirofosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina y un polifosfato de melamina, compuestos de 1,3,5-triazina oligoméricos y poliméricos, así como unos polifosfatos de compuestos de 1,3,5-triazina, guanina, fosfato de piperazina, un polifosfato de piperazina, fosfato de etilendiamina, pentaeritritol, fosfato de boro, isocianurato de 1,3,5-trihidroxiethyl, isocianurato de 1,3,5-triglicidilo, isocianurato de trialilo y derivados de los compuestos antes mencionados.

Junto al durómero y eventualmente otros componentes ignifugantes, en una forma de realización pueden estar contenidos en la composición de material sintético también unos materiales de carga, particularmente los que se escogen entre el conjunto que se compone de unos hidróxidos metálicos, particularmente hidróxidos de metales alcalino-térreos, hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de aluminio, unos silicatos, particularmente unos silicatos estratificados, una bentonita, unos silicatos de metales alcalino-térreos y unos silicatos de metales alcalinos, unos carbonatos, particularmente carbonato de calcio, así como sebo, arcilla, mica, tierra silícea, sulfato de calcio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, fibras de vidrio, partículas de vidrio y esferas de vidrio, aserrín de madera, polvo fino de celulosa, negro de carbono, grafito, boehmita y colorantes.

Todos los materiales de carga que se han expuesto se pueden presentar tanto en una forma y un tamaño que son usuales para materiales de carga, que son conocidos por un experto, como también en forma nanoescalar, es decir como partículas con un diámetro medio situado en el intervalo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 nm, y se pueden utilizar en las composiciones de materiales sintéticos.

Para el refuerzo de la composición de material sintético y el aumento de su estabilidad mecánica, se añaden preferiblemente fibras de vidrio como material de carga.

30 Ejemplos

Ejemplo 1: Durómero a base de tetraacrilato de pentaeritritol (PETA) y 6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina (DOPO)

Método A: Polimerización en emulsión en el seno de tolueno

17,62 g (0,05 moles) de tetraacrilato de pentaeritritol y 21,62 g (0,1 moles) de DOPO se dispusieron previamente en 150 ml de tolueno, se mezclaron con 10,12 g (0,1 moles, 13,9 ml) de trietilamina y se calentaron a 80 °C durante 4 horas sin ningún gas protector, hasta la conversión completa de la reacción por adición de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por ³¹P y ¹H-RMN). La mezcla se calentó a 125 °C durante 30 horas bajo un gas protector (aportación de 100 % de N₂), reflujo y agitación intimísima. El producto se filtró con succión, después de haber secado al aire se molió finamente y se secó completamente en vacío (6 mbar) durante 6 horas a 225 °C. Se obtuvo un material sólido de color blanco con un rendimiento de 31,65 g (81 %) y las siguientes propiedades.

Temperatura de transición vítrea (DSC): 98,0 °C.

Análisis elemental: calculado n*C₄₁H₃₈O₁₂P₂: C 62,76 %, H 4,88 %, P 7,89 %; encontrado: C 62,21 %, H 5,37 %, P 7,75 %

45 Método B: Polimerización en el seno de tolueno en presencia de un agente iniciador de radicales

105,7 g (0,3 moles) de tetraacrilato de pentaeritritol y 129,7 g (0,6 moles) de DOPO se dispusieron previamente en el seno de 700 ml de tolueno, se mezclaron con 60,7 g (0,6 moles) de trietilamina y se calentaron a 80 °C durante 5 horas sin ningún gas protector hasta la conversión completa de la reacción por adición de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por ³¹P y ¹H-RMN). Luego, la fase sobrenadante se separó por decantación. Los componentes volátiles se separaron en un evaporador rotatorio y el residuo oleoso se reunió con la fase inferior. A continuación se añadieron a esto 600 ml de tolueno. Luego se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno (aportación de 100 % de N₂). Después de haberse alcanzado el punto de ebullición se añadió gota a gota una solución de 0,1 g de azo-bis-(isobutironitrilo) (AIBN) en 10 ml de tolueno mediando energética agitación en el transcurso de 15 min. Después de un breve período de tiempo resultó una suspensión de partículas

de un durómero. Esta suspensión se agitó a reflujo durante 2 horas. El producto todavía caliente se filtró con succión, se lavó con tolueno (150 ml), se secó durante una noche en la salida y finalmente, en un armario de desecación en vacío, se calentó a 210 °C (durante 3 horas, a aproximadamente 6 mbar). Se obtuvieron 223,6 g de un producto como un polvo de color blanco (rendimiento 95 %).

5 Método C: Polimerización en emulsión en el seno de agua

129,80 g (0,60 moles) de DOPO y 105,70 g (0,30 moles) de tetraacrilato de pentaeritritol (PETA) se recogieron en 500 ml de tolueno, se mezclaron con 61,14 g (0,6 moles, 83,8 ml) de trietilamina y se calentaron a 80 °C durante 6 horas sin ningún gas protector hasta la conversión completa de la reacción por adición de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por ^{31}P y ^1H -RMN). Después de haber enfriado, la fase líquida se separó por decantación, el residuo se recogió en 500 ml de agua destilada, se mezcló con 10,00 g de dodecilsulfato de sodio y se calentó a 85 °C durante una noche mediando enérgica agitación. La mezcla se filtró con succión en caliente, el producto bruto se secó previamente en vacío a 140 °C, después del enfriamiento se molió finamente y se secó completamente durante 6 h a 250 °C en un vacío (6 mbar). Se obtuvo un material sólido de color beige con un rendimiento de 184,24 g (78,23 %).

15 Método D: Polimerización en sustancia

Para la polimerización en sustancia, una muestra del producto intermedio separado por decantación se endureció en una cubeta de aluminio abierta con una altura de capa de aproximadamente 3 mm en un armario de desecación durante 6 h a 150 °C. El producto obtenido de esta manera se molió para dar un polvo amarillento.

Ejemplo 2: Durómero a base de tetraacrilato de pentaeritritol y óxido de difenilfosfina (DPhPO)

20 Polimerización en emulsión en el seno de tolueno

17,6 g (0,05 moles) de tetraacrilato de pentaeritritol y 20,2 g (0,1 moles) de DPhPO se dispusieron previamente en 150 ml de tolueno, se mezclaron con 10,1 g (0,1 moles, 13,9 ml) de trietilamina y se calentaron a 80 °C durante 4 horas sin ningún gas protector hasta que se efectuó la conversión completa de la reacción por adición de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por RMN). La mezcla se calentó a 125 °C durante 30 horas a reflujo y con agitación intimísima. El producto se filtró con succión, se molió finamente después de la desecación en aire y se secó completamente en vacío (6 mbar) durante 6 horas a 210 °C.

Se obtuvo un material sólido de color blanco con un rendimiento de 85 %.

Ejemplo 3: Durómero a base de isocianurato de tris(2-acriloxietilo) (THEICTA) y 6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina (DOPO)

30 Polimerización en emulsión en el seno de tolueno

42,3 g (0,1 moles) de THEICTA y 21,62 g (0,1 moles) de DOPO se dispusieron previamente en 150 ml de tolueno, se mezclaron con 10,1 g (0,1 moles, 13,9 ml) de trietilamina y se calentaron a 80 °C durante 4 horas sin ningún gas protector, hasta la conversión completa de la reacción de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por ^{31}P y ^1H -RMN). La mezcla se calentó a 125°C durante 30 horas bajo un gas protector a reflujo y mediando enérgica agitación. El producto se filtró con succión, después de haber secado al aire se molió finamente y se secó completamente en vacío (6 mbar) durante 6 horas a 200 °C.

Se obtuvo un material sólido de color blanco con un rendimiento de 87 %.

Ejemplo 4: Durómero a base de tetraacrilato de pentaeritritol y 2-óxido de dimetil-1,2,3-dioxofosforinano (DOPO).

Polimerización en emulsión en el seno de tolueno

40 17,6 g (0,05 moles) de tetraacrilato de pentaeritritol y 15,0 g (0,1 moles) de DOPO se dispusieron previamente en 150 ml de tolueno, se mezclaron con 10,1 g (0,1 moles, 13,9 ml) de trietilamina y se calentaron a 80 °C durante 4 horas sin ningún gas protector hasta la conversión completa de la reacción por adición de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por ^{31}P y ^1H -RMN). La mezcla se calentó a 125°C durante 30 horas bajo un gas protector (aportación de 100 % de N_2), mediando reflujo e intimísima agitación. El producto se filtró con succión, se molió finamente después de haber secado al aire y se secó completamente durante 6 horas a 170 °C en vacío (6 mbar).

Se obtuvo un material sólido de color blanco con un rendimiento de 75%.

Ejemplo 5: Durómero a base de trisacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y DOPO

Polimerización en emulsión en el seno de tolueno

29,6 g (0,1 moles) de TMPTA y 21,62 g (0,1 moles) de DOPO se dispusieron previamente en 150 ml de tolueno, se mezclaron con 10,1 g (0,1 moles, 13,9 ml) de trietilamina y se calentaron a 80 °C durante 4 horas sin ningún gas protector hasta la conversión completa de la reacción por adición de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por ^{31}P y ^1H -RMN). La mezcla se calentó a 125°C durante 30 horas bajo un gas protector (aportación de 100 % de N_2), mediando reflujo y enérgica agitación. El producto se filtró con succión, después de haber secado al aire se molió finamente y se secó completamente a 200 °C en vacío (6 mbar) durante 6 horas.

Se obtuvo un material sólido de color blanco con un rendimiento de 88 %.

Ejemplo 6: Durómero a base de hexaacrilato de di(pentaeritritol) y DOPO

10 Polimerización en tolueno en presencia de un agente iniciador de radicales

98,1 g (0,18 mol) de hexaacrilato de di(pentaeritritol) (N° de CAS: 29570-58-9) y 136,2 g (0,63 moles) de DOPO se dispusieron previamente en 500 ml de tolueno, se mezclaron con 63,7 g (0,63 moles) de trietilamina y se calentaron a 80 hasta 82 °C durante 6 horas sin ningún gas protector hasta la conversión completa de la reacción por adición de Michael (un control de la desaparición de los eductos se efectuó mediante un análisis por ^{31}P y ^1H -RMN). Luego la fase sobrenadante se separó por decantación. Los componentes volátiles se separaron en un evaporador rotatorio y el residuo oleoso se reunió con la fase inferior. A continuación se añadieron a esto 500 ml de tolueno. Luego la atmósfera de nitrógeno se calentó (con 100 % de N_2). Después de haberse alcanzado el punto de ebullición se añadió gota a gota una solución de 0,15 g de azo-bis-(isobutironitrilo) (AIBN) en 50 ml de tolueno mediando enérgica agitación en el transcurso de 15 min. La suspensión de partículas del durómero que se había obtenido se agitó a reflujo durante 2 h. El producto todavía caliente se filtró con succión, se lavó con tolueno (150 ml), se secó durante una noche en la salida y se calentó a 210 °C en el armario de desecación en vacío (durante 3 horas, aprox. 6 mbar). Luego, el producto se molió con un molino para análisis y a continuación se tamizó (anchura de mallas del tamiz: 0,5 mm). Se obtuvieron 226,6 g del durómero como un polvo de color blanco (rendimiento: 96,4 %).

Ejemplo 7: Investigaciones por DSC y TGA del agente ignifugante en composiciones de materiales sintéticos

25 Para la comprobación de las propiedades de elaboración de unas composiciones de materiales sintéticos, que contienen el durómero conforme al invento, se produjeron diferentes composiciones de materiales sintéticos con el durómero conforme al invento y con unos agentes ignifugantes conocidos, y éstas se sometieron a unas mediciones por DSC (calorimetría diferencial dinámica) y TGA (termogravimetría)

Producción de los materiales de muestras:

30 Para esta investigación se utilizó una poliamida PA6.6 homopolimérica (poli-(N,N'-hexametilendiamida de ácido adípico); BKV 30H1.0 de Lanxess) que primeramente se extruyó mediando utilización de una extrusora de dos husillos que giran en el mismo sentido, con un diámetro de los husillos de 18 mm (L/D = 40) de la entidad Coperion. La poliamida y el agente ignifugante se dosificaron gravimétricamente. El rendimiento de expulsión de la extrusora fue de 3-5 kg/h y la temperatura de elaboración fue de 280 °C. Después de haberse terminado el proceso de extrusión, el material polimérico terminado se granuló mediando utilización de un baño de agua y de un granulador por extrusión (Pell-Tec).

Composiciones de muestra

Para los ensayos se extruyó una poliamida PA6.6 (poli-(N,N'- hexametilendiamida de ácido adípico)), es decir un homopolímero constituido a base de hexametilendiamina y ácido adípico con 30 % de fibras de vidrio con

40 [1.2] poli-[DOPAc-2-PETA]: durómero, constituido a base de tetraacrilato de pentaeritritol y un DOPO, que se había obtenido en uno de los ensayos en el Ejemplo 1,

[2.2] polifosfato de melamina (Buditec 3141 de Chemische Fabrik Budenheim) o respectivamente,

[3.2] ninguna otra adición.

45 La proporción de las respectivas adiciones fue de 22,5 % de un polifosfato de melamina [2.2] o respectivamente 1 % de un durómero [1.2], medida en la muestra total. En la muestra [3.2] no se añadió ninguna adición.

Realización de la medición por DSC

50 Las temperaturas de fusión se determinaron mediante unas mediciones por DSC. Las muestras que se habían de investigar se calentaron desde una temperatura inicial de 30 °C comenzando con una velocidad de calentamiento de 10 °K/min hasta 600 °C. Los resultados de las mediciones se representan en la Figura 1. Las temperaturas de fusión se determinaron gráficamente a través de los datos de medición. La primera modificación en la curva de entalpía indica el punto de fusión de la poliamida con una adición o sin ella.

Tabla 1: Temperaturas de fusión determinadas a partir de la Figura 1

| Muestra | 1,2 | 2,2 | 3,2 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| Temperatura de fusión en °C | 224,1 | 225,6 | 224,2 |

5 La temperatura de fusión de la poliamida con un contenido de 30 % de fibras de vidrio no se modifica mediante la adición del durómero poli-[DOPAc-2-PETA], por lo tanto, se pueden utilizar los mismos parámetros del proceso en el proceso de preparación igual a como en el caso de la poliamida sin ningún agente ignifugante

Realización de las mediciones por TGA

10 La determinación de la temperatura de descomposición se llevó a cabo con ayuda de unas mediciones por TGA bajo un gas inerte (nitrógeno). La modificación de la masa en dependencia del tiempo se midió con una velocidad de calentamiento de 10 °K/min. Los resultados de las mediciones se representan en la Figura 2. Las temperaturas de descomposición se determinaron gráficamente junto al punto de inflexión de la curva de medición.

Con ayuda de los puntos de inflexión de las curvas de TGA se puede reconocer que la estabilidad térmica de la muestra con el durómero poli-[DOPAc-2-PETA] es más alta que en el caso de la muestra del polímero con un polifosfato de melamina. Para la elaboración, esto significa que se puede trabajar en una ventana de temperaturas mucho mayor y que el agente ignifugante se descompone en la extrusora tan sólo a temperaturas más altas.

15 Ejemplo 8: Determinación de las propiedades ignifugantes del durómero.

Para los ensayos se produjeron unos cuerpos de probeta a base de materiales poliméricos con diferentes adiciones ignifugantes. Se exponen tanto unas utilidades conformes al invento como también unas, que no son conformes al invento, de agentes ignifugantes y de correspondientes materiales poliméricos.

Preparación

20 La extrusión de los polímeros se llevó a cabo con una extrusora de dos husillos que giran en el mismo sentido con un diámetro de los husillos de 18 mm (L/D = 40) de la entidad Coperion. La dosificación del polímero y la adición dosificada del agente ignifugante se efectuaron gravimétricamente. La extrusora se hizo funcionar con un rendimiento de expulsión de 3-5 kg/h. La masa fundida polimérica saliente se enfrió en un baño de agua antes de la granulación con el granulador por extrusión (Pell-Tec). El granulado resultante se elaboró, mediante una mini-máquina de moldeo por inyección de la entidad Babyplast, a la forma de unos cuerpos de probeta de UL-94 con un espesor de 1,6 mm.

Composiciones / combinación

30 Para la comprobación de las propiedades ignifugantes y para la clasificación de las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento en diferentes polímeros, se llevó a cabo el ensayo UL94 en cuerpos de probeta ajustados a las normas. Los agentes ignifugantes o respectivamente las composiciones y los polímeros utilizados se exponen seguidamente.

Polímero

35 Para la producción de las composiciones ignifugadas de materiales sintéticos se utilizó una PA6.6 rellena con 15 % de fibras de vidrio (ALTECH A2015/109 de ALBIS). El polímero de base no había sido provisto de un agente ignifugante ni antes de la elaboración en el ensayo ni por el fabricante.

40 Los datos expuestos en la Tabla 1 son unas proporciones ponderales de los respectivos componentes en la composición. Se utilizaron los siguientes componentes ignifugantes: un durómero conforme al invento poli-[DOPAc-2-PETA] (véase más arriba, seguidamente también denominado poli-DOPAc) y Budit 3141 (un polifosfato de melamina de la entidad Chemische Fabrik Budenheim), Ukanol FR 80 (un poliéster con cadenas laterales de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfa-fenantreno-10-óxido de Schill + Seilacher).

Ensayo UL94

45 En total 5 cuerpos de probeta, cada uno de la composición de material sintético se sujetaron en una posición vertical y se mantuvieron junto al extremo libre de una llama de quemador Bunsen. La realización exacta de los ensayos y el flameado con una llama de quemador Bunsen que tenía una altura de 2 cm se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos de Underwriter Laboratories, norma UL94.

Como resultado se indican las clasificaciones en las clases de protección contra incendios V-0 hasta V-2. En este

contexto V-0 significa que la duración total de la combustión de 5 cuerpos de probeta ensayados fue de menos que 50 segundos y el algodón no fue inflamado por componentes incandescentes o ardientes de los cuerpos de probeta que goteaban. La clasificación V-1 significa que la duración total de la combustión fue de más que 50 segundos pero de menos que 250 segundos y asimismo el algodón no fue inflamado. V-2 significa que la duración total de la combustión l de 5 cuerpos de probeta fue ciertamente de menos que 250 segundos pero el algodón fue inflamado por componentes de cuerpos de probeta que goteaban en por lo menos uno de los 5 ensayos. La abreviatura N.C. representa "no clasificable" y significa que se midió una duración total de la combustión de más que 250 segundos. En muchos de estos casos el cuerpo de probeta se quema completamente.

La siguiente Tabla indica tanto las composiciones como también los resultados de los ensayos de ignifugación más arriba descritos:

| Ensayo nº | Polímero | Ignifugación | | | UL94 1,6 mm |
|-----------|----------|--------------|------------|-------------|-------------|
| | | Poli-DOPAc | Budit 3141 | Ukanol FR80 | |
| Ref. 1 | 100 | | | | N.C. |
| Ref. 2 | 77,5 | | 22,5 | | V-2 |
| Ref. 3 | 75 | | 25 | | V-1 |
| Ref. 4 | 77,5 | | | 22,5 | V-2 |
| Ref. 5 | 80 | | | 20 | V-2 |
| Ref. 6 | 77,5 | | 7,5 | 15 | V-2 |
| Ref. 7 | 77,5 | | 12,5 | 10 | V-2 |
| Ref. 8 | 77,5 | | 15 | 7,5 | V-2 |
| Ej. 1 | 77,5 | 0,5 | 22 | | V-O |
| Ej. 2 | 77,5 | 3 | 19,5 | | V-O |
| Ej. 3 | 77,5 | 1 | 21,5 | | V-O |

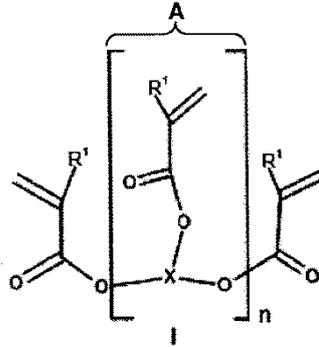
Los resultados del ensayo UL94 significan que una combinación de Budit 3141 (MPP) y poli-[DOPAc-2-PETA] tiene un efecto ignifugante en la composición con una poliamida PA 6.6 15 % GF manifiestamente mejor que el de los agentes ignifugantes utilizados en los ensayos comparativos (Ref.). Si se utiliza solamente MPP como ignifugante para una poliamida, en el mejor de los casos puede efectuarse una clasificación con V-1. Una carga total de 22,5 % se manifestó como la mejor variante posible. Si se utiliza una combinación de poli-[DOPAc-2-PETA] y MPP, se puede conseguir una clasificación V-O. como se ha mostrado más arriba. Incluso una adición muy pequeña de solamente 1 % de poli-[DOPAc-2-PETA] a la composición muestra esta manifiesta mejoría. Este resultado se consigue en el caso de una carga total, por lo demás igual, con un agente ignifugante. Esto muestra que el poli-[DOPAc-2-PETA] puede tener un efecto sinérgico en esta combinación y por consiguiente puede mejorar la clasificación en el UL-94.

Si se aumenta la concentración del componente poli-[DOPAc-2-PETA] en una composición ignifugante con una carga total de 22,5 % en la composición de material sintético, entonces se acortan los tiempos de combustión con elevación de la proporción de poli-[DOPAc-2-PETA]. La intumescencia es mucho más fuertemente pronunciada en el caso de esta combinación de agentes ignifugantes que en el caso de la utilización de MPP como el único agente ignifugante.

En el caso de unos ensayos comparativos con Ukanol puro como agente ignifugante, la entrada se pegaba al extrudir. Al contrario que esto, en el caso de la elaboración con unos durómeros conformes al invento como agentes ignifugantes, no se adoptó ninguna precaución adicional ni se tuvieron que cumplir otros aspectos/criterios de seguridad. La extrusión puede efectuarse con los/las mismos/as ajustes y temperaturas que en el caso de la correspondiente poliamida no ignifugada.

REIVINDICACIONES

1. Un durómero obtenible mediante un procedimiento en el que en una primera etapa se hace reaccionar un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen la Fórmula general I

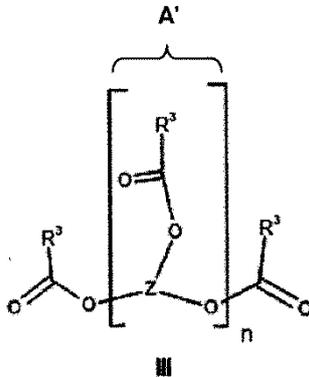


5 con un compuesto de la Fórmula general II



II

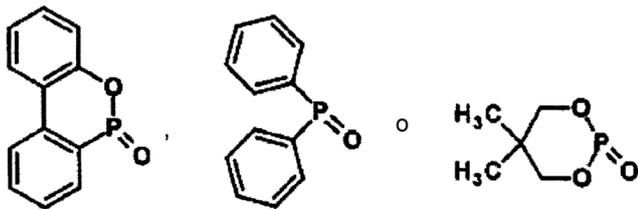
mediando obtención de una mezcla de compuestos de la Fórmula general III



10 que en una segunda etapa, en una polimerización catalizada por radicales, es convertida químicamente en un durómero, siendo

R¹ hidrógeno, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂ o un alquilarilo de C₆-C₁₂,

R²



siendo R⁵ hidrógeno, CH₂OH, OH, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂, un alquilarilo de C₆-C₁₂ o



, y representando

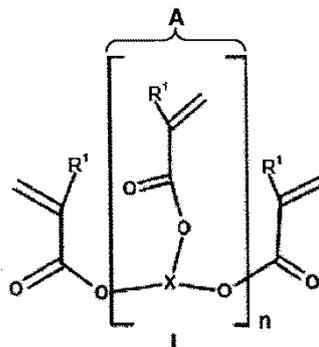
n, en el compuesto de acuerdo con la Fórmula I o en las mezclas de compuestos de acuerdo con las Fórmulas I y III, una longitud media de cadena situada en el intervalo de 1 a 100.

- 5 2. Un durómero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar del compuesto de la Fórmula general II, al compuesto o a la mezcla de compuestos de la Fórmula general I antes de la reacción en la primera etapa está situada en el intervalo de 1 por 5/E hasta 1 por 1,25/E, indicando E el número de los grupos



en el compuesto o en la mezcla de compuestos según la Fórmula I.

- 10 3. Un durómero de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que n está situado en el intervalo de 1 a 50.
4. Un durómero de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el compuesto I se escoge entre tetraacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de di(pentaeritritol), hexaacrilato de di(pentaeritritol), trisacrilato de trimetilolpropano e isocianurato de tris(2-acriloxietilo).
- 15 5. Un durómero de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la reacción en la primera etapa se efectúa mediando catálisis con un catalizador, que se escoge entre aminas terciarias y bases amínicas terciarias, preferiblemente trietilamina
6. Un durómero de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la reacción en la segunda etapa se efectúa en el seno de una emulsión en tolueno o agua.
- 20 7. Un durómero de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la reacción en la segunda etapa se efectúa con ayuda de un agente iniciador de radicales, que preferiblemente se escoge entre azo-bis-(isobutironitrilo) y peróxido de dibenzoilo.
8. Un procedimiento, en el que en una primera etapa se hace reaccionar un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen la Fórmula general I

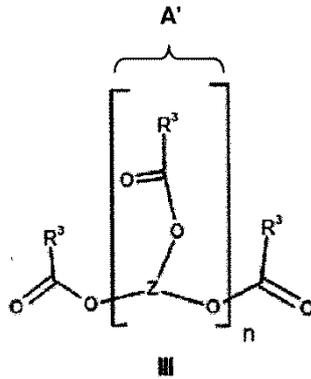


con un compuesto de la Fórmula general II



II

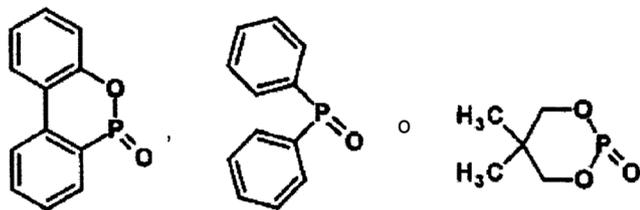
mediando obtención de una mezcla de compuestos de la Fórmula general III



- 5 que en una segunda etapa, en una polimerización catalizada por radicales, es convertida químicamente en un durómero, siendo

R^1 hidrógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un arilo de C_6-C_{12} o un alquilarilo de C_6-C_{12} ,

R^2

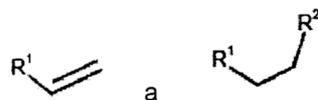


- 10 R^3



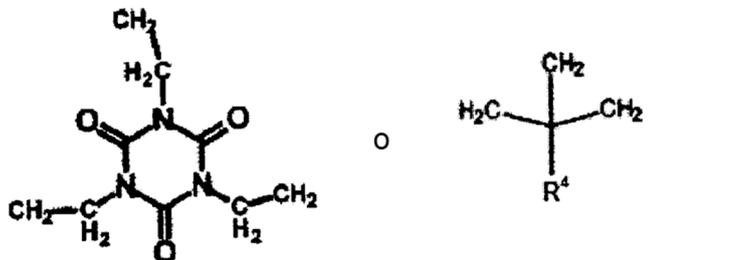
pudiendo los radicales R^3 ser iguales o diferentes dentro de un compuesto de la Fórmula III o dentro de la subunidad A' , y

- 15 empleándose el compuesto o la mezcla de compuestos de la Fórmula I en una relación con el compuesto de la Fórmula II, de modo que la relación de



en la mezcla de compuestos III, que se ha obtenido en la primera etapa, está situada en el intervalo de 4:1 a 1:4, y siendo

X

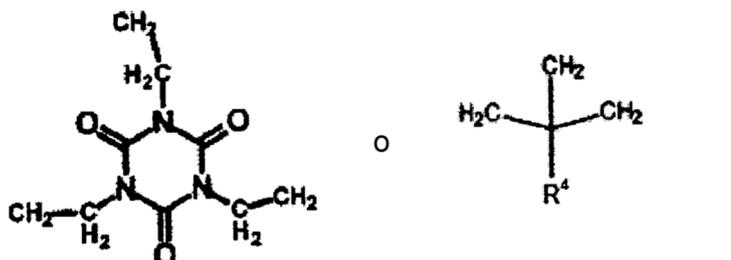


5 siendo R⁴ hidrógeno, CH₂OH, OH, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂, un alquilarilo de C₆-C₁₂ o



siendo

Z



10 siendo R⁵ hidrógeno, CH₂OH, OH, un alquilo de C₁-C₆, un arilo de C₆-C₁₂, un alquilarilo de C₆-C₁₂ o



, y representando

n, en el compuesto de acuerdo con la Fórmula I o en las mezclas de compuestos de acuerdo con las Fórmulas I y III, una longitud media de cadena situada en el intervalo de 1 a 100.

15 9. Una composición de agentes ignífugantes, que contiene un durómero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7.

10. Una composición de agentes ignífugantes de acuerdo con la reivindicación 9, que contiene por lo menos otro componente ignífugante, escogido entre bases nitrogenadas, derivados de melamina, fosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, fosfinatos orgánicos e inorgánicos, fosfonatos orgánicos e inorgánicos, y derivados de los compuestos antes mencionados, escogidos preferiblemente entre un polifosfato de amonio, con partículas de polifosfatos de amonio revestidas y/o revestidas y reticuladas con melamina, con una resina de melamina, con derivados de melamina, con silanos, con siloxanos o con poliestirenos, así como unos compuestos de 1,3,5-triazina, inclusive melamina, melam, melam, melon, amelina, amelida, 2-ureidomelamina, acetoguanamina, benzoguanamina, diaminofeniltriazina, sales y aductos de melamina, cianurato de melamina, borato de melamina, ortofosfato de melamina, pirofosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina y un polifosfato de melamina, compuestos de 1,3,5-triazina oligoméricos y poliméricos y polifosfatos de compuestos de 1,3,5-triazina, guanina, fosfato de piperazina, un polifosfato de piperazina, fosfato de etilendiamina, pentaeritrol, fosfato de boro, isocianurato de 1,3,5-trihidroxietilo,

isocianurato de 1,3,5-triglicidilo, isocianurato de trialilo y derivados de los compuestos antes mencionados..

11. Una composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la relación del durómero al por lo menos otro componente ignifugante en la composición de agentes ignifugantes es de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 1:99 a 1:1 y de manera especialmente preferida de 1:99 a 1:9.
- 5 12. Una utilización de un durómero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, como agente ignifugante o en una composición de agentes ignifugantes de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 11, en la producción de composiciones de materiales sintéticos.
13. Una utilización de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada por que las composiciones de materiales sintéticos se escogen entre poliamidas, poliésteres y poliolefinas rellenas/os y no rellenas/os.
- 10 14. Una utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizada por que el durómero se incluye en una proporción de 1 a 30 % en peso, preferiblemente entre 1 y 15 % en peso, referida al peso total de la composición de material sintético con un durómero.
- 15 15. Una utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 14, caracterizada por que en la composición de material sintético se incluye una composición de agentes ignifugantes de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 11, estando contenida la composición de agentes ignifugantes en la composición de material sintético, preferiblemente en una proporción de 5 a 60 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 50 % en peso, referida al peso total de la composición de materiales sintéticos con una composición de agentes ignifugantes en la composición de material sintético.
- 20 16. Una composición de material sintético que contiene el durómero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7.

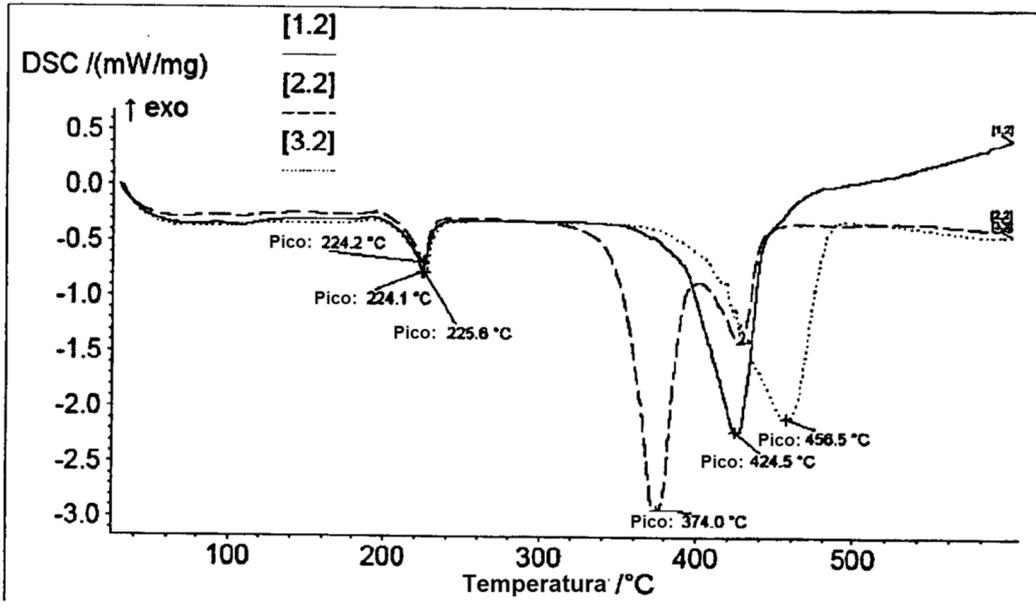


Fig. 1: Mediciones por DSC en las muestras [1.2]-, [2.2]- y [3.2]-

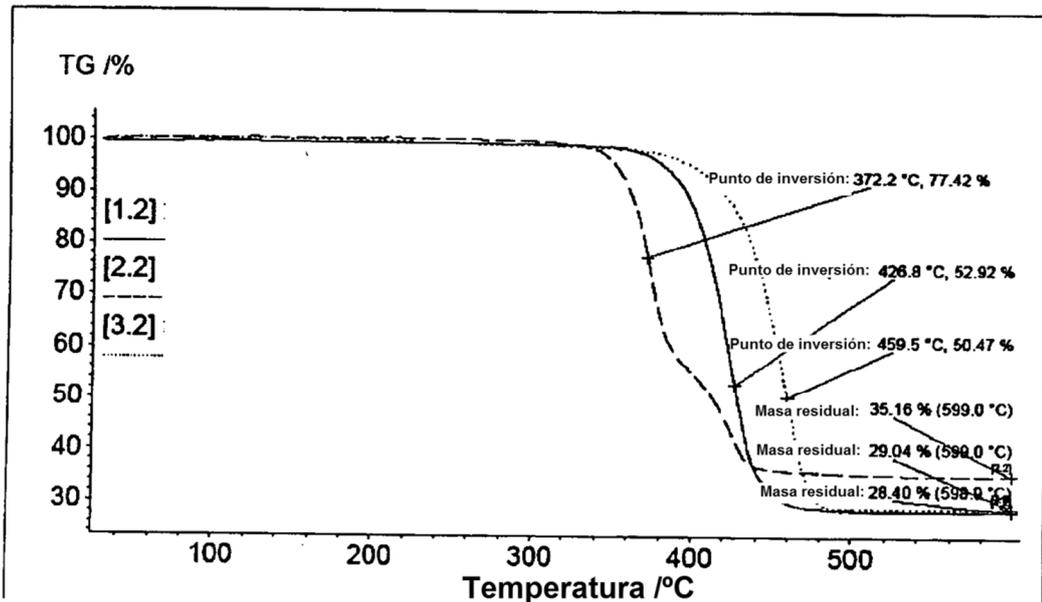


Fig.2: Mediciones por TGA en las muestras [1.2]-, [2.2]- y [3.2]-