(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 696 498**

(51) Int. CI.:

C09D 163/00 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C09J 163/02 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2005 PCT/EP2005/053249**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2006 WO06005716**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2005 E 05771949 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 1773955**

(54) Título: **Composición ignífuga**

(30) Prioridad:

13.07.2004 EP 04254163

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.01.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ARMSTRONG, GORDON SMITH

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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

Composición ignífuga

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones ignífugas y al uso de estas composiciones en la producción de adhesivos que confieren propiedades de auto-extinción y buenas propiedades mecánicas.

Un material adhesivo puede definirse como un material que tiene la capacidad de humedecer dos sustratos (los adherentes), experimentar un cambio de estado y crear una unión para sujetar los adherentes entre sí.

Antecedentes de la invención

La demanda de materiales plásticos adhesivos continúa aumentando en diversas industrias tales como automotriz, aeroespacial, civil, militar y de fabricación, con aplicaciones tales como mobiliario de hogar y oficina y revestimientos de pared, interiores de automóviles, trenes, embarcaciones y aviones, ebanistería y carcasas, soportes para sistemas electrónicos e informáticos y diversos componentes para máquinas y utensilios de cocina. Como resultado de este aumento, hay una demanda creciente de materiales plásticos ignífugos, supresores de humo dado que los fuegos accidentales continúan causando grandes daños en vidas y materiales. Desafortunadamente, las composiciones adhesivas convencionales basándose en resinas termoplásticas y termoendurecibles, que son orgánicas en la naturaleza, son inherentemente combustibles. Esta deficiencia se ha abordado en el pasado, sobre todo mediante la incorporación de diversos aditivos ignífugos de halógeno o de fósforo. Por ejemplo, el documento EP 0 814 121 B1 describe una composición de resina epoxídica, de una parte, ignífuga y de baja densidad que contiene un componente de “fuente de bromo”.

Sin embargo, la adición de aditivos ignífugos de este tipo generalmente afecta negativamente a las propiedades mecánicas deseadas de los materiales plásticos. Por ejemplo, se sabe que los aditivos ignífugos basados en fósforo potencian el carácter ignífugo de diversos plásticos cuando se incorporan en los mismos, pero se ha encontrado que las cantidades de aditivo requeridas pueden degradar en gran medida la fuerza y la resistencia a impacto de las composiciones con respecto a resinas vírgenes.

Iniciativas mundiales están prohibiendo el uso de muchos sistemas de resina ignífugos comercialmente disponibles que contienen compuestos halogenados, tales como pentabromodifenil éter, dado que está clasificado como un contaminante orgánico persistente (bioacumulable). De forma similar, el uso de compuestos de antimonio tales como trióxido de antimonio, usados a menudo sinérgicamente con retardantes de la llama halogenados, está restringido debido a problemas de toxicidad.

Se conocen diversos compuestos, diferentes a los mencionados anteriormente, que proporcionan individualmente un cierto grado de retardo de llama. Sin embargo, es un reto lograr adhesivos con buenas propiedades mecánicas y propiedades retardantes de la llama latentes, especialmente los adhesivos que pueden seguir funcionando como adhesivos cuando se someten a la acción rápida de las llamas.

El documento JP 11-116776 se refiere a composiciones de resina epoxi ignífugas curables por calor que contienen una cantidad elevada de productos de relleno inorgánicos que son adecuados para la fabricación de materiales compuestos a prueba de fuego.

El documento EP 1055714 se refiere a pinturas resistentes al fuego que contienen una resina epoxi, un endurecedor latente y una gran cantidad de producto de relleno inorgánico que se curan a temperaturas elevadas y que se usan para mejorar la resistencia al fuego de materiales de construcción.

Se ha encontrado inesperadamente que combinaciones determinadas de retardantes de la llama en composiciones adhesivas proporcionan las propiedades ignífugas y mecánicas deseadas.

Hay una necesidad particular en la industria aeroespacial, especialmente para elementos de suelo que contiene espuma, de usar adhesivos ignífugos (FR), que no impliquen los compuestos bromados o otros compuestos halogenados mencionados anteriormente.

La unión de los materiales plásticos (espumados o no) con un adhesivo que tiene propiedades ignífugas es una tarea compleja, debido a la necesidad de conseguir en primer lugar una unión de alta resistencia [es decir resistencias a la cizalla de solapamiento de al menos 5 MPa, preferiblemente 10 Mpa, y lo más preferiblemente mayores de 15 MPa]. En segundo lugar, los materiales adheridos, especialmente si se usan plásticos [espumados/no espumados], pueden empezar a deformar y distorsionar la unión de adhesivo cuando se someten a calor. Por tanto, el adhesivo en sí debe tener propiedades térmicas y propiedades ignífugas muy buenas que no sólo eviten los efectos térmicos sobre el material plástico sino también la distorsión del adhesivo en sí a medida que el material plástico reacciona a los efectos térmicos. La unión del material plástico espumado con un adhesivo puede

ser una tarea compleja ya que la superficie a unirse es grande e irregular y podría ser difícil obtener buena resistencia a la cizalla.

Existe además una necesidad en la técnica de materiales plásticos y formulaciones de resina adhesiva que tengan un grado elevado de retardo de fuego latente al tiempo que aún se procesen fácilmente y que conserven buenas propiedades mecánicas sin depender de ningún modo de los medios convencionales mencionados anteriormente para lograr propiedades ignífugas.

La presente invención se refiere a composiciones ignífugas que son especialmente útiles para producir adhesivos que son retardantes de la llama, supresores de humo y tienen buen rendimiento mecánico sin el uso de aditivos de halógeno o de antimonio. Composiciones de este tipo pueden usarse con plásticos metalizados y reforzados con fibras, así como con soporte de plástico espumado.

La presente invención se refiere especialmente al campo de los así llamados adhesivos de dos componentes (o de dos partes) donde un primer componente se mantiene separado de un segundo componente que reacciona con el primero. Los dos componentes se mezclan entre sí antes o durante la aplicación a los sustratos a adherirse. El primer componente contiene habitualmente al menos un monómero, oligómero o polímero, mientras que el segundo componente contiene habitualmente un agente de curado o endurecedor para el monómero, oligómero o polímero.

En la práctica común, los dos componentes se bombean o extruyen desde sus recipientes iniciales, por ejemplo tambores o cartuchos, a través de tuberías de suministro a cabezales de mezcladores mediante los cuales los dos componentes se combinan completamente para formar una mezcla que se descarga o extruye a través de un orificio conformado al sustrato.

En métodos de este tipo los componentes y la mezcla se someten a un régimen de alto esfuerzo de cizalla, especialmente en aplicaciones en las que los componentes se bombean rápidamente para alcanzar una dispensación rápida de la mezcla. Un régimen de alto esfuerzo de cizalla de este tipo puede ser perjudicial para las propiedades reológicas y mecánicas del adhesivo de mezcla adhesiva, tales como su viscosidad, flujo o retención de forma.

Sumario de la invención

Un conjunto de dos partes que comprende una primera parte que comprende (a) un monómero, oligómero o polímero con funcionalidad epoxídica, (b) un compuesto particulado, ignífugo, que contiene fósforo y (c) al menos un compuesto ignífugo distinto, y una segunda parte que comprende una poliaminoamida como agente de curado según las especificaciones de la reivindicación 1.

Además, un método de producir un material compuesto ignífugo según la reivindicación 7 y un material compuesto según la reivindicación 10.

Sustratos a adherirse

La composición según la invención puede usarse para adherir diferentes clases de materiales o sustratos. La composición puede unir diferentes sustratos entre sí o 2 sustratos hechos del mismo material. La invención es especialmente útil para unir los siguientes materiales:

- material plástico, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno, ABS, policarbonato, etc.

- material plástico [celular] espumado, por ejemplo espumas de polietileno, polipropileno, poliestireno, ABS, policarbonato, etc. Por espumado se quiere decir que el material plástico tiene huecos para hacer ligero el peso de plástico, y huecos que pueden ser celdas abiertas o cerradas, fabricados durante la fabricación del plástico, o huecos debidos a la presencia de microglobos de plástico o vidrio relleno con aire u otro gas,
- material compuesto tal como fibras, por ejemplo material que comprende fibras de vidrio y de carbono. Ejemplos de material de este tipo son: GRP es decir plástico reforzado con vidrio, CFRP es decir plástico reforzado con fibras de carbono, ARP es decir plástico reforzado con aramida por ejemplo Kevlar u otro plástico reforzado con fibras FRP, u otros materiales que comprenden fibras de vidrio
- metal o material metálico, (por ejemplo aluminio).

Otros aspectos de la invención

En otro aspecto, se proporciona un proceso de producir un laminado ignífugo, proceso que comprende las etapas de aplicar ambas partes del conjunto de dos partes de la invención a un sustrato y curar o endurecer la composición y el sustrato para formar un laminado.

Se prefiere que las composiciones según la invención estén sustancialmente libres de compuestos halogenados y de antimonio para responder a los problemas toxicológicos actuales.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición ignífuga que produce o puede curarse para producir polímeros o materiales basados en polímeros.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición ignífuga que pueda usarse como un recubrimiento o como una resina de laminado para industrias aeroespaciales (incluyendo de satélites), automóviles, marítimas, electrónicas e industrias arquitectónicas determinadas.

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

Todavía un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para combinar un sustrato no combustible, normalmente fibras inorgánicas tales como fibras de vidrio, con las composiciones ignífugas descritas anteriormente para formar materiales compuestos ignífugos que son útiles como adhesivos, selladores, recubrimientos, y en materiales compuestos laminados para revestimientos de suelos, techos o paredes, así como materiales compuestos laminares moldeados (por ejemplo para aplicaciones en automóviles, ferroviarias, aeroespaciales y determinadas aplicaciones arquitectónicas). La aplicación de adhesivos se prefiere especialmente ya que permite unir dos sustratos entre sí para formar una estructura de material compuesto mientras que las aplicaciones de recubrimiento y sellante requieren propiedades de superficie tal como brillo y dureza.

Descripción detallada de la invención

El conjunto de dos partes de la presente invención puede usarse para producir materiales ignífugos con propiedades de auto-extinción y buenas propiedades mecánicas.

El componente (a) de la primera parte del conjunto de dos partes comprende monómero, oligómero o polímero con funcionalidad epoxídica.

El compuesto particulado ignífugo (b) de la primera parte del conjunto de dos partes es un compuesto particulado que contiene fósforo, preferiblemente polifosfato de amonio o fosfato de trifenilo, más preferiblemente polifosfato de amonio recubierto de melamina-formaldehído.

El al menos un compuesto ignífugo particulado distinto (c) de la primera parte del conjunto de dos partes es preferiblemente un material expandible por calor, más preferiblemente grafito expandible.

Preferiblemente la composición curable no comprende más que cantidades traza de componentes de resina halogenados, aditivos halogenados o trióxido de antimonio.

La segunda parte del conjunto de dos partes comprende poliaminoamida como agente de curado.

La invención también se refiere a un método de producir un material compuesto ignífugo que comprende las etapas de aplicar ambas partes del conjunto de dos partes de la invención a al menos un sustrato y curar o endurecer la composición y el sustrato para formar un material compuesto.

La invención también proporciona un material compuesto que comprende una composición curada formada a partir del conjunto de dos partes de la invención.

Monómero, oligómero o polímero, o cualquier mezcla de los mismos

Preferiblemente, el componente (a) conduce a un producto termoestable cuando se cura. Se prefiere un producto termoestable a un producto termoplástico debido a su propiedad de conservar su forma y otras propiedades cuando se calienta mientras que un material termoplástico fluirá y no será capaz de mantener las propiedades adhesivas requeridas.

Preferiblemente, el monómero, oligómero o polímero es orgánico y tiene un peso molecular mayor de aproximadamente 300. La composición ignífuga puede incluir una combinación de dos o más monómeros, oligómeros o polímeros que tienen el mismo o diferentes pesos moleculares y grados de funcionalidad. Combinaciones de este tipo pueden combinarse ventajosamente en una formulación que da como resultado una resina curada que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) elevada.

Según la invención, el componente (a) contiene monómero, oligómero o polímero con funcionalidad epoxídica.

Los ejemplos de monómeros, oligómeros o polímeros útiles incluyen resinas de bistriazina, resinas fenoxi, resinas epoxi de bisfenol, resinas novolacas fenólicas, resinas novolacas fenólicas epoxidizadas, resinas de uretano, resinas de poli(acetato de vinilo) y cualesquiera otras resinas que solas o en combinación se encuentra dentro del conocimiento de un experto habitual en la técnica que son útiles en composiciones de resinas adhesivas. Se dan a

conocer ejemplos adicionales de resinas útiles en las patentes estadounidenses n.os 5.674.611, 5.629.098 y 5.874.009.

Más preferiblemente, el monómero, oligómero o polímero contiene grupos aromáticos.

El monómero, oligómero o polímero, o mezcla de los mismos tiene preferiblemente una viscosidad de menos de aproximadamente 20.000 cps, preferiblemente en un intervalo desde aproximadamente 900 hasta 20.000 centipoises, más preferiblemente desde aproximadamente 1200 hasta aproximadamente 12.000 centipoises.

Más preferiblemente, el monómero, oligómero o polímero tiene funcionalidad epoxídica, particularmente de viscosidad menos de 20.000 cps, lo más preferiblemente menos de 10.000 cps, que tiene un peso molecular bajo (300-1000).

Es particularmente preferible una mezcla de resinas epoxídicas de baja viscosidad con dos o más grupos epoxi por molécula, como se ejemplifica por diglicidil éteres de bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, bis-glicidil éter de bisfenol F, bisfenol F hidrogenado, resina novolaca epoxídica, resinas cicloalifáticas epoxídicas y aminas terciarias con funcionalidad glicidilo tri y tetrafuncionales. La mezcla de resinas epoxídicas preferiblemente comprende bisfenol A y bisfenol F.

Es particularmente preferible una mezcla de resinas epoxídicas de bis-glicidilo de bisfenol A y bisfenol F de baja viscosidad, con o sin diluyentes de resina epoxídica reactivos, para obtener un laminado curado al máximo o una fuerza adhesiva máxima.

La composición ignífuga de la presente invención comprende de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 85 por ciento en peso del monómero, oligómero o polímero con funcionalidad epoxídica, o mezcla de los mismos.

Compuesto particulado que contiene fósforo (aditivo ignífugo sólido que contiene fósforo)

La composición de la presente invención comprende un aditivo ignífugo que contiene compuesto de fósforo.

El compuesto de fósforo particulado de la presente invención puede seleccionarse de compuestos tal como fósforo rojo; polifosfatos de amonio; bromuros de fosfonio, fosfato de trifenilo.

Pueden encontrarse detalles adicionales relativos a estos materiales en la sección de E. D. Weil en The Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 10, 3ª edición, páginas 396-419 (1980), incorporada por referencia en el presente documento.

Preferiblemente, el compuesto particulado que contiene fósforo es un compuesto de polifosfato de amonio, que proporciona propiedades intumescentes, por ejemplo polifosfato de amonio recubierto de melanina-formaldehído tal como FR CROS 489. El compuesto particulado de polifosfato de amonio puede ser cristalino, tener un contenido de P del 28%, un contenido de N del 19%, nada de halógenos, baja solubilidad en agua y descomponerse por encima de 250ºC liberando gases no combustibles, reduciendo el acceso de oxígeno a la superficie. Los polifosfatos ácidos residuales pueden catalizar la reacción intumescente mediante la deshidratación del material rico en carbono.

El compuesto de fósforo particulado de la presente invención puede seleccionarse de compuestos de este tipo tales como fósforo rojo; polifosfatos de amonio; bromuros de fosfonio, fosfato de trifenilo.

Pueden encontrarse detalles adicionales relativos a estos materiales en la sección de E. D. Weil en The Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 10, 3ª edición, páginas 396-419 (1980), incorporada por referencia en el presente documento.

Preferiblemente, el compuesto de fósforo es un compuesto de fosfonato u organofosfato líquido y el compuesto particulado que contiene fósforo es polifosfato de amonio recubierto de melamina-formaldehído.

Adicionalmente de manera preferible, el compuesto de fósforo de la presente invención es un compuesto de éster de fosfonato líquido que comprende más de aproximadamente el 20 por ciento en peso de fósforo y más de aproximadamente el 50 por ciento en peso de óxido de fósforo.

Compuesto particulado distinto (compuesto particulado ignífugo compatible)

El componente (c) comprende cualquier otro material ignífugo que es un particulado, y distinto del compuesto (b) por ejemplo grafito expandible, mica expandible, nanoarcillas expandibles. Preferiblemente, el componente (c) comprende grafito expandible.

Se ha encontrado que sorprendentemente la incorporación de 2 compuestos ignífugos particulados distintos en la composición puede conducir a que la mezcla adhesiva siga teniendo las propiedades de flujo, adhesivas y

mecánicas apropiadas. Se podría esperar que la incorporación de material expandible especialmente material dispuesto en capas como grafito expandible o mica hacía al que la resina podría fluir disminuiría las propiedades generales de la mezcla adhesiva. Se ha encontrado que puede lograrse retardo de llama excelente combinando dos compuestos ignífugos particulados distintos, por ejemplo grafito expandible con polifosfato de amonio. Se cree que el primer compuesto mencionado aleja la llama del material combustible mientras que el particulado que contiene fósforo crea una capa intumescente detrás del grafito. Dado que la composición parece no prenderse nunca, el humo producido es mínimo. Además, se han logrado propiedades mecánicas excelentes. Se cree que cuando se usa solo como compuesto ignífugo, el compuesto de fósforo particulado se prende en la superficie mientras que el grafito expandible se quema por debajo de la superficie, entonces la combinación de ambos compuestos ignífugos actúa con un efecto sinérgico.

El grafito expandible puede fabricarse a partir de escama de grafito cristalino natural. Los depósitos de grafito cristalino son numerosos y se encuentran en todo el mundo, usualmente como inclusiones en roca metamórfica, o en los limos y arcillas que resultan de su erosión. El grafito se recupera a partir de la mena por trituración y flotación y se utiliza habitualmente para dar escama de grafito que tiene el 90-98% de carbono. El grafito cristalino consiste en pilas de planos paralelos de átomos de carbono. Debido a que no existe unión covalente entre las capas pueden insertarse otras moléculas entre ellas (intercalación). En un proceso comercial para la producción de grafito expandible, se inserta ácido sulfúrico en el grafito después de lo cual la escama se lava y seca. El intercalante se queda atrapado en el interior de la estructura reticular de grafito, por lo que el producto final es un material seco, no tóxico con acidez mínima que puede ser vertido (pH ~3-4). Cuando el grafito intercalado se expone a calor o llama, las moléculas insertadas se descomponen para generar gas. El gas fuerza la separación de las capas de carbono y el grafito se expande.

Una amplia diversidad de grafitos expandibles de diferentes tamaños de partícula, acidez, temperaturas de descomposición y eficiencia de expansión, están disponibles comercialmente hoy en día (por ejemplo la serie de productos GRAFGUARD® de Graftech, el grafito expandible Ex 95A120SC; 50 99 250 HMY; L.T.SI-150 BIC, de NGS Naturgraphit GmbH, o los materiales de grafito expandible de Cleanline, Pune, India). Se ha encontrado que GRAFGUARD es particularmente apropiada.

El grafito expandible, tal como GRAFGUARD, no contiene ningún aditivo de halógeno ni plomo o cromo. Existe un intercalante entre los planos de grafito y, en calentamiento, se degrada para producir gases para forzar la separación de las placas formando de ese modo una “capa de carbono aislante” que protege el sustrato del calor y aire. También interfiere con la migración de los productos de descomposición a la zona de combustión. Tiene temperaturas de aparición de aproximadamente 160 ó 220ºC y tamaños de partícula de 180 ó 300 micrones. Puede tener química de superficies ácida, neutra o básica. Puede tener un volumen específico no expandido de 1,25 cm^3/g. En la expansión posterior a 600ºC:

160-80 200 cm^3/g

160-50 250 cm^3/g

220-80 100 cm^3/g

220-50 200 cm^3/g

La proporción de componente (c), especialmente grafito expandible, usada en una composición curable de la invención preferiblemente oscila entre el 1 y el 60% p/p, preferiblemente entre el 3 y el 40% p/p.

Además, cuando la composición de resina de base/grafito expandible compatible se usa para hacer materiales compuestos tales como paneles de laminado que tienen un sustrato fibroso u otro sustrato adecuado, la composición puede seleccionarse de forma que humedezca fácilmente el sustrato deseado. Por ejemplo, parece que la presencia de grupos aromáticos en la resina proporciona particularmente buena humectación y acoplamiento mecánico al grafito expandible y al soporte de espuma, lo que conduce a resistencia mecánica superior en un artículo adherido curado o laminado que también tiene las cualidades ignífugas latentes requeridas.

Compuesto de fósforo líquido

Una mezcla de compuestos de fósforo líquidos y compuestos de fósforo particulados que no forma parte de la invención puede proporcionar composición con propiedades de flujo, mecánicas y adhesivas adecuadas.

Los compuestos que contienen fósforo líquidos permiten mezcla inmediata con la composición de monómero/oligómero/polímero, de forma que el efecto ignífugo se produce en la matriz de polímero. Sin embargo, se sabe que los aditivos líquidos, retardantes de la llama que contienen fósforo deterioran el rendimiento mecánico de los materiales poliméricos. Por otro lado, se cree que el material particulado que contiene fósforo suministra una concentración de fósforo en puntos locales en el polímero, actuando como retardantes de la combustión de resina,

de manera muy similar a como actúan las partículas de “agentes de endurecimiento que evitan la propagación de grietas” en polímeros.

El uso de compuestos ignífugos basados en fósforo líquidos que tiene un punto de ebullición, o punto de descomposición, de al menos aproximadamente 180ºC no forma parte de la presente invención. El punto de descomposición de al menos aproximadamente 180ºC se requiere para aplicaciones en las que se usa curado por calor, dado que el compuesto de fósforo debe elaborarse completamente con el monómero, oligómero o polímero, o cualquier mezcla de los mismos, y no debe volatilizarse o degradarse a las temperaturas de procedimiento. Ejemplos adecuados son: fosfonatos de alquilo o de arilo oligoméricos (por ejemplo de fenoles dihídricos); fosfato de triarilo, tales como fosfato de tricresilo; fosfato de alquildifenilo, tales como fosfato de isodecildifenilo y fosfato de 2-etilhexildifenilo; fosfatos de trifenilo, tales como fosfato de trifenilo; fosfonitrílicos; óxidos de fosfina; monómeros de organofósforo reactivos y diversos dioles y polioles que contienen fósforo.

Se prefiere sin embargo compuesto particulado tal como grafito expandible a compuesto de fósforo líquido cuando se buscan propiedades mecánicas destacadas tales como resistencia a la cizalla de solapamiento. Pueden usarse otros compuestos particulados que deben, en la medida de lo posible, permanecer como un particulado en la composición y no disolverse en la misma, a diferencia de por ejemplo compuestos que contienen siloxano.

Otros componentes

La composición ignífuga de la presente invención comprende además poliaminoamida como un agente de curado. Es particularmente preferible que la composición ignífuga sea curable a temperatura ambiente con vida útil/tiempo de gelificación controlado mediante la elección del endurecedor. Puede usarse también curado por calor, preferiblemente a menos de 100ºC.

Otros aditivos incluyen una mezcla de un poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato con un poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo o un ácido carboxílico, y una mezcla de acrilatos o metacrilatos con un iniciador apropiado. Aditivos que tienen funcionalidades iguales a 2 se mezclan de forma muy preferida con cantidades menores de aditivos que tienen una funcionalidad que es mayor de 2. Pueden usarse aumentadores de la dureza tales como politetrahidrofuran-diol o -triol y poliglicol-dioles relacionados con isocianatos para crear segmentos de uretano flexibles con el fin de conferir dureza a los productos laminados hechos de las composiciones descritas en el presente documento. Otros aumentadores de la dureza son oligómeros de polibutadieno [por ejemplo con funcionalidad epoxídica o hidroxílica]

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

Preferiblemente, la composición está sustancialmente libre de compuestos que reducen la densidad de la composición. Preferiblemente, la composición curada tiene una densidad de más de 0,85, más preferiblemente al menos 1 g/cm^3. Normalmente, la composición está libre de microesferas huecas y agentes de expansión, lo cual conduce a composiciones curadas de baja densidad.

Métodos compuestos

La presente invención proporciona un método de producir un material compuesto ignífugo que comprende las etapas de aplicar ambas partes del conjunto de dos partes de la invención entre 2 sustratos y curar o endurecer la composición y los sustratos para formar un material compuesto, siendo uno de los sustratos preferiblemente un material plástico, que puede ser espumado o no espumado.

Los sustratos en el método anterior para formar materiales compuestos y laminados pueden ser cualquier sustrato conocido en la técnica de materiales compuestos. Por ejemplo, el sustrato puede ser madera, aluminio, plástico reforzado con fibras en un lado y polímeros espumados o no espumados por ejemplo polietileno, poliestireno, ABS, policarbonatos, polipropileno, etc. o cualquier otro (o el mismo) material con respecto al otro sustrato que forma el material compuesto o laminado.

Si se produce laminación, el método de laminado se lleva a cabo habitualmente con la ayuda de vacío, aunque con líquidos de viscosidad suficientemente baja, puede ser posible laminación asistida sólo por gravedad y “tensión superficial”. Los mejores intervalos de viscosidad para su uso en sistemas de laminado y humectación de fibras (líquido de baja energía de superficie esparcido sobre fibras de energía de superficie más alta) es 500-10.000 cps, lo más preferiblemente 1000-5000 cps.

Las composiciones de la presente invención pueden usarse también como recubrimientos y como las capas exteriores de los materiales compuestos.

Ejemplos

COMPONENTES:

Componente	CAS	Fuente	Acción
Araldite GY 260	25068386	Huntsman	Resina epoxi de bisfenol A
Araldite DY 0397	2425798	Huntsman	Diluyente de resina epoxídica reactivo
FR CROS 489	68333799	Budenheim Ibérica	Retardante de la llama de polifosfato de amonio recubierto
Grafguard 220 80 B	Mezcla (7782425 7664939 7697372)	GrafTech Int Ltd	Grafito expandible
Reofos 50	Mezcla (68937417 115866)	Great Lakes Chemical Corp	Retardante de la llama de fósforo líquido
Cabosil TS 720	67762907	Cabot	Sílice hidrófoba
Versamid 115	68410231	Henkel SPA	Poliaminoamida
Aradur 140 BD	Mezcla (68410231 112243)	Huntsman	Poliaminoamida
HY 960	Mezcla (90722 71074890)	Huntsman	Catalizador de amina terciaria
Dabco 33LV	Mezcla (25265718 280579)	Air Products (chemicals) Plc	Catalizador
Ruetasolv DI	38640629	Rutgers Kureha Solvents GmbH	Plastificante que reduce la viscosidad y regula el curado
BROC [(dibromometilfenoxi)metilo]	30171803	Albright & Wilson	Retardante de la llama bromado

El ejemplo 1 es un adhesivo de resina epoxídica de 2 partes, retardante de la llama, bombeable, que puede suministrarse en bloque o cartuchos (1:1 en volumen). Exhibe un tiempo de apertura mayor de 1 hora, gelifica en aproximadamente 3 horas y tiene una resistencia a la manipulación de 1 MPa después de 5 horas. Se realiza un curado completo a temperatura ambiente después de 48 horas a 16 MPa. Su formulación se basa en torno a un sistema de resina epoxídica de baja viscosidad y usa grafito expandible y polifosfato de amonio para minimizar ignición y autoextinguir la llama tras cualquier ignición.

El ejemplo comparativo 2 es un adhesivo de resina epoxídica de 2 partes, retardante de la llama, bombeable de viscosidad más baja (por tanto más fácil de bombear y esparcir), suministrado en bloque o cartuchos (1:1 en volumen). Exhibe un tiempo de gelificación de aproximadamente 8 horas y media. Tras curar a temperatura ambiente durante 48 horas se realiza una resistencia a la cizalla de solapamiento de 5,5 MPa. Esta formulación incorpora polifosfato de amonio y fósforo líquido para conferir retardo de llama.

El ejemplo comparativo 3 es una formulación adhesiva basada en resina epoxídica no retardante de la llama bombeable sin ningún aditivo ignífugo.

El ejemplo comparativo 4 es un adhesivo de resina epoxídica que contiene aditivos retardantes de la llama basados en Br convencionales [y sometido ahora a presión legislativa para retirar de uso].

Formulaciones: % en peso

PARTE DE RESINA A

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Araldite GY 260	35,33	28,19	58,56	45,10
Araldite DY 0397	10,37	15,96	33,15	25,53
FR CROS 489	33,11	39,89	-	-
Grafguard 220 80 B	18,9	-	-	-
Reofos 50	-	11,97	-	-
Cabosil TS 720	1,89	3,99	8,29	6,38

BROC	-	-	-	22,98

PARTE DE RESINA B

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Versamid 115	23,06	18,99	43,75	22,1
Aradur 140 BD	23,06	18,99	22,42	44,2
FR CROS 489	48,3	39,78	-	-
HY 960	3,07	4,94	5,83	5,52
Dabco 33LV	2,51	2,47	2,92	2,65
Ruetasolv DI	-	14,82	17,50	17,68
TS 720	-	-	7,58	7,85

Preparación de la formulación

Para cada componente, se añaden primero y se mezclan a vacío durante 10 minutos todos los líquidos usando un mezclador planetario. Tras esto, se añaden y se mezclan a vacío durante 20 minutos los componentes sólidos (excluyendo el agente tixotrópico) usando un mezclador planetario. Se añade y se mezcla a vacío finalmente el agente tixotrópico durante 5 minutos adicionales usando un mezclador planetario.

Procedimientos del ensayo

Velocidad de bombeo: el material se colocó en un cartucho 1:1 y se extruyó manualmente usando una pistola de cartuchos y mezclador estático.

Tiempos de gelificación: estos se determinaron usando un temporizador de gelificación de Metzler.

Resistencia a la cizalla de solapamiento: esta se sometió a ensayo según el patrón de la norma ISO 4587 usando aluminio atacado con ácido crómico. Esto da una indicación de las propiedades mecánicas de la composición adhesiva. La capacidad de bombearse de un material se evalúa colocando las partes del material en un cartucho 1:1 y extruyendo manualmente usando una pistola de cartuchos y mezclador estático depositando al menos 15 g/min, preferiblemente más de 100 g/min de cartucho o tambores.

Se realizaron los ensayos de quemado recubriendo y curando una capa fina del material sobre una hoja de aluminio y evaluando el recubrimiento con aplicación de una llama de Bunsen según la norma FAR 25.853. El grado de producción de humo se evaluó visualmente.

RESULTADOS:

Propiedad	Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Velocidad de bombeo	g/min	15	264	228	280
Tiempo de gelificación	h:min	3:00	8:25	5:20	7,04
Cizalla de solapamiento a TA (48 h a TA)	MPa	16,0	5,5	11,6	12,7
Ign. de 12 segundos, llama residual	s	0	0	30	10
Ign. de 12 segundos, longitud de quemado	cm	2	1	17	9
Ign. de 12 segundos, humo	Visual	Muy poco	Muy poco	Extenso	Extenso

Conclusiones

Se ve fácilmente que el ejemplo 1 exhibe propiedades retardantes de la llama excelentes con respecto al tiempo de quemado, longitud de quemado y producción de humo, y tiene aún así una velocidad de bombeo aceptable que permite una dispensación rápida de la mezcla y tiene sorprendentemente una elevada resistencia mecánica en el unión adhesiva, según el valor de resistencia a la cizalla de solapamiento. Este último punto es una sorpresa ya que una cantidad elevada de producto de relleno en resinas epoxi puede conducir a una disminución de las propiedades mecánicas. El ejemplo comparativo 2 tiene una velocidad de bombeo mucha mejor ya que es menos viscoso, y logra resistencia mecánica baja pero aceptable, y tiene propiedades de retardo de llama excelentes.

El ejemplo comparativo 3 no tiene ningún retardante de la llama, representando un adhesivo típico que tiene una buena velocidad de bombeo y un buen rendimiento mecánico, pero que no tiene ninguna resistencia a llamas directas, produciendo humo intenso y quemado rápido extensivo.

El ejemplo comparativo 4 es el adhesivo resistente a llama convencional que contiene compuestos bromados: se obtiene un retardo de llama de calidad intermedia, sin ningún efecto en el humo.

Variando los tipos y el % en peso de los compuestos reivindicados, puede obtener una diversidad de nuevos adhesivos que tienen las propiedades reológicas y metálicas requeridas, que tienen las propiedades retardantes de la llama requeridas, sin recurrir a compuestos bromados. Los adhesivos podrían ser fluidos y fácilmente bombeables o similares a pasta y depositados en forma almohadillada.

REIVINDICACIONES

1. Conjunto de dos partes que comprende una primera parte que comprende (a) monómero, oligómero o polímero con funcionalidad epoxídica, que está presente en una cantidad del 40 al 85 por ciento en peso; (b) un compuesto particulado, ignífugo, que contiene fósforo y (c) al menos un compuesto ignífugo distinto que es un compuesto particulado, y una segunda parte que comprende una poliaminoamida como agente de curado, en el que la totalidad de los compuestos ignífugos forman desde el 10 hasta el 60% en peso, basándose en el peso de la composición curable que comprende el componente (a), el agente de curado y todos los compuestos ignífugos.

2. Conjunto de dos partes según la reivindicación 1, en el que el compuesto particulado ignífugo (b) es un compuesto particulado que contiene fósforo seleccionado de polifosfato de amonio y fosfato de trifenilo, preferiblemente polifosfato de amonio recubierto de melamina-formaldehído.

3. Conjunto de dos partes según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto particulado (c) es un material expandible por calor.

4. Conjunto de dos partes según cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto particulado (c) es grafito expandible.

5. Conjunto de dos partes según cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto particulado (c) forma desde el 3 hasta el 25% en peso de la composición curable que comprende el componente (a), el agente de curado y todos los compuestos ignífugos.

6. Conjunto de dos partes según cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto particulado (b) forma desde el 20 hasta el 50% en peso de la composición curable que comprende el componente (a), el agente de curado y todos los compuestos ignífugos.

7. Método de producir un material compuesto ignífugo que comprende las etapas de aplicar ambas partes del conjunto de dos partes según cualquier reivindicación anterior a al menos un sustrato y curar o endurecer la composición y el sustrato para formar un material compuesto.

8. Método según la reivindicación 7, en el que la composición ignífuga se aplica para unir al menos dos sustratos independientes entre sí, para formar un material compuesto laminado.

9. Método según la reivindicación 8, en el que al menos uno de los sustratos es un material espumado.

10. Material compuesto que comprende una composición curada formada a partir del conjunto de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.