



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 317 813**

⑫ Número de solicitud: 200803547

⑬ Int. Cl.:
C08L 43/04 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑮ Fecha de presentación: **15.12.2008**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2009**

Fecha de la concesión: **01.02.2010**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
16.07.2009

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **12.02.2010**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
12.02.2010

⑲ Titular/es: **ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE
LAS INDUSTRIAS CERÁMICAS A.I.C.E.
Campus Universitario
Ctra. de Borriol, Km. 0,7
12004 Castellón de la Plana, Castellón, ES**

⑳ Inventor/es: **Sanz Solana, Vicente;
Bautista Rabanal, Yolanda y
Silvia Moreno, Gonzalo**

㉑ Agente: **Ungría López, Javier**

㉒ Título: **Materiales copoliméricos termoestables con comportamiento retardante de llama, y objetos fabricados con estos materiales.**

㉓ Resumen:

Materiales copoliméricos termoestables con comportamiento retardante de llama, y objetos fabricados con estos materiales.

La presente invención se refiere a un material copolimérico termoestable, con comportamiento retardante de llama, que comprende grupos silsesquioxano, y es obtenido por una reacción de copolimerización entre:

- al menos un primer reactivo seleccionado entre oligómeros y monómeros orgánicos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
- al menos un oligómero híbrido seleccionado entre oligómeros silsesquioxanos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
- opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo coadyuvante que favorece o permite controlar la reacción entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido, y,
- opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo retardante de llama que no interviene en la reacción;

y porque dicho material copolimérico comprende enlaces químicos entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido, a su procedimiento de obtención y a su uso como material con comportamiento retardante de llama, así como otras aplicaciones industriales.

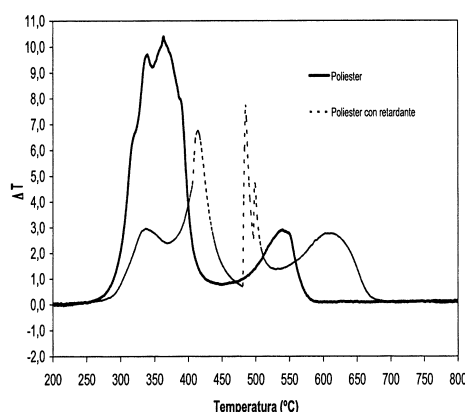


Fig. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Materiales copoliméricos termoestables con comportamiento retardante de llama, y objetos fabricados con estos materiales.

Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en el sector técnico de la elaboración de polímeros termoestables con propiedades retardantes de llama y con diferentes aplicaciones industriales.

Estado de la técnica anterior a la invención

Las resinas termoestables, tanto solas como formando la matriz de un material compuesto, son utilizadas en múltiples aplicaciones industriales por sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Estos polímeros termoestables, se utilizan habitualmente con una finalidad estructural para la fabricación de piezas, aunque también pueden ser utilizados como recubrimientos, proporcionando un acabado de alta calidad.

Los polímeros termoestables, debido a su naturaleza orgánica, son combustibles en presencia de una fuente de calor y de oxígeno, quemándose fácil y rápidamente. Esto supone una importante desventaja y limita su utilización frente a materiales inorgánicos estructurales.

Para hacer frente a este inconveniente se han ido incorporando a las composiciones poliméricas diferentes sustancias, denominadas retardantes de fuego o retardantes de llama, que pueden retrasar, o incluso detener, la combustión del polímero bajo unas determinadas condiciones.

Hace algún tiempo, se empezaron a utilizar compuestos halogenados como retardantes de fuego. Estos productos actúan de manera efectiva eliminando los radicales libres generados durante la combustión en la fase gaseosa. Este mecanismo dificulta el proceso de quemado, reduciendo la generación de calor y disminuyendo la producción de material gaseoso inflamable. El resultado es la disminución de la velocidad de quemado, lo que da más tiempo a la evacuación de las personas presentes en un incendio. La patente estadounidense US-4.159.371 incorpora a los polímeros termoestables únicamente compuestos hidrocarbonados aromáticos con polisustituciones de cloro o bromo con función retardante de llama. La patente canadiense CA-2525167 emplea materias primas de polímeros termoplásticos como el polietileno al que incorpora poliolefinas cloradas, como retardante de llama; el procesado lo realiza por técnicas de polímeros termoplásticos y posteriormente le aporta un cierto comportamiento termoestable mediante la hidrólisis de los grupos del silano, lo que la diferencia de la actual propuesta. El uso de compuestos halogenados como retardantes de llama, actualmente se está limitando debido a la generación de gases fuertemente ácidos como HCl y HBr, muy dañinos.

La acción de los compuestos halogenados puede aumentarse mediante el óxido de antimonio (Sb_2O_3). Este último actúa como catalizador facilitando la descomposición de los retardantes halogenados. Desafortunadamente, el uso de compuestos halogenados en combinación con el óxido de antimonio presenta el inconveniente de aumentar la cantidad de humos generados y de productos de descomposición tóxicos que se desprenden durante el proceso de combustión del polímero. La patente americana US-4.504.608 emplea este tipo de sinergia para la obtención de efecto retardante de llama en resinas de poliéster reforzadas con fibras de vidrio.

Para evitar los inconvenientes presentados por los compuestos halogenados se utilizaron retardantes de llama con otros heteroátomos, como pueden ser los organofosforados. Los compuestos con fósforo actúan como retardantes de llama, principalmente en la fase condensada, descomponiéndose para producir ácido fosfórico polimérico, que reacciona con los grupos hidroxilo del material produciéndose la deshidratación del mismo. Los materiales insaturados que se forman generan restos carbonados relativamente incombustibles, que funcionan como una barrera que inhibe la degradación y protege el material frente a la pirólisis. Se ha encontrado igualmente un efecto sinérgico en algunos compuestos de fósforo y nitrógeno, ya que este último actúa de catalizador en la formación de los ácidos fosfóricos poliméricos. Se ha observado como inconveniente que el empleo de compuestos de fósforo como retardantes de llama provoca un aumento de la cantidad de monóxido de carbono desprendido durante la combustión así como de los humos generados. La patente española ES 2157722 B1 aporta un efecto retardante de llama a una resina de poliéster insaturado mediante el empleo sinérgico de compuestos fosforados y de un compuesto nitrogenado.

Se utilizan igualmente como retardantes de llama hidróxidos inorgánicos de aluminio o de magnesio. El proceso de descomposición de estos materiales con la temperatura es endotérmico produciéndose agua en la reacción. La descomposición endotérmica actúa consumiendo calor del medio provocando el enfriamiento del mismo y disminuyendo la pirólisis del polímero. Por otro lado, el agua liberada en la reacción de descomposición diluye la cantidad de material plástico combustible presente y evita alcanzar la relación crítica entre el combustible y el oxígeno para que se produzca la combustión. Posteriormente a la degradación se forma una capa protectora del óxido correspondiente que actúa aislando térmicamente el material en el interior y limitando el acceso del oxígeno, disminuyendo la generación de humos. Al bajo coste de estos productos, se une la menor generación de humos, que no son ni tóxicos ni corrosivos, y les hace unos retardantes de llama muy atractivos. Pero presentan el inconveniente de que se necesitan elevadas adiciones (40%-70% en peso) al polímero para ser efectivos como retardante de llama, lo que repercute enormemente en la viscosidad del medio durante el proceso previo a la polimerización y en la pérdida de propiedades mecánicas del

polímero. La patente europea EP 1411079 B1 reivindica una composición polimérica con el empleo de hidróxido de aluminio como retardante de llama.

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales plásticos, surgieron los nanocomposites poliméricos, preparados a partir de una dispersión de nanopartículas en una matriz de polímero. Una de las cargas más utilizadas han sido las nanoarcillas. Estas cargas tienen una estructura en forma de plaquetas, en las que el espesor de las mismas es del orden nanométrico. La exfoliación de la carga para obtener buenas dispersiones conduce a una mayor superficie de contacto entre la carga y la matriz, con la obtención de mejores propiedades para muy pequeños porcentajes de carga. Se ha observado que las nanoarcillas, además de mejorar las propiedades mecánicas de los plásticos aportan un comportamiento retardante de llama ya que al quemarse el material, la estructura de láminas de la arcilla junto con la capa carbonosa actúan como barrera en el transporte de masa, impidiendo la salida de los componentes volátiles hacia el exterior.

En los últimos años se han empezado a utilizar como retardantes de llama resinas de silicona (organopolisiloxanos), estas resinas se incorporan a la composición como una mezcla con las resinas puramente orgánicas, que aportan las propiedades al polímero. Se han encontrado patentes que describen estas mezclas tanto para polímeros termoplásticos como para termoestables. En cualquiera de los casos, se diferencian de la presente invención en que no reaccionan químicamente con los monómeros formadores del polímero, limitándose a una simple mezcla.

La patente europea EP-0393959-B1, describe una composición de polímero con comportamiento retardante de llama. La composición es una mezcla de polímero termoplástico, un fluido de silicona y una carga inorgánica. No se reivindica la formación de reticulación entre el polímero termoplástico y el fluido de silicona.

La patente estadounidense US-7.037.592-B2 describe un composite formado por una combinación de capas de fibras de vidrio impregnadas en resinas de silicona y en resinas orgánicas, que se disponen de forma alternada, no habiendo reacción química entre ambos tipos de resinas lo que le diferencia de la presente invención, que forma un copolímero homogéneo a partir de resinas orgánicas y de resinas de silicona.

La patente estadounidense US-6.001.921, describe una composición de resinas con comportamiento retardante de llama, obtenidas por simple mezclado de una resina de silicona y una resina orgánica que contiene anillos aromáticos. No se forman enlaces químicos entre ambos tipos de resinas, por lo que la resistencia del material esta condicionada por el material de menor resistencia.

La patente estadounidense US-6.362.279, describe un método para mejorar la resistencia al fuego de los materiales termoplásticos mediante la adición de lo que denominan un polímero precerámico. Este último es seleccionado de resinas de tipo polisilsesquioxano (PSS) y oligómeros de silsesquioxano poliédrico (POSS). En la mezcla descrita no se forman enlaces químicos entre el polímero puramente orgánico y el polímero precerámico, por lo que, como en el ejemplo anterior, el efecto está limitado.

La solicitud de patente estadounidense US2006/0252890 A1, emplea la adición de resinas de tipo silsesquioxano con efecto retardante de llama tanto en resinas termoplásticas como termoestables o mezclas de ambas. Como anteriormente, las composiciones son únicamente mezclas de resinas no produciéndose enlaces químicos entre las resinas orgánicas y las resinas de tipo silsesquioxano.

La patente estadounidense US-4.126.740, reivindica una composición polimérica con comportamiento retardante de llama, que contiene simultáneamente unidades carbonadas con grupos halogenados y de tipo organosiloxano (R_2SiO). Este tipo de copolímero contiene grupos halogenados cuyo uso se está limitando en la actualidad por razones medioambientales.

La patente estadounidense US-6.197.415 B1, describe el empleo de un recubrimiento que, entre otras propiedades, aporta un comportamiento retardante de llama. Este recubrimiento es un gel obtenido por procesos sol-gel a partir de uno o varios alcóxidos metálicos. El recubrimiento se aplica sobre diferentes tipos de soportes, entre los que se incluyen materiales poliméricos destinados a la fabricación de textiles y colchones que pueden estar expuestos al fuego. La citada patente reivindica un recubrimiento formado por un gel basado únicamente en óxidos o alcóxidos metálicos.

La presente invención se basa en la incorporación por reacción química de un oligómero híbrido orgánico/inorgánico con efecto retardante de llama, a la composición de un polímero termoestable, quedando unido dicho oligómero híbrido a la cadena del polímero mediante enlaces covalentes, es decir mediante la formación de un copolímero.

Descripción de la invención

Con la presente invención se han desarrollado composiciones de material termoestable con comportamiento retardante de llama muy mejorado y sin los inconvenientes de los materiales del estado de la técnica. Así la presente invención se refiere a un material copolimérico termoestable, con comportamiento retardante de llama, caracterizado porque comprende grupos silsesquioxano, y que es obtenido por una reacción de copolimerización entre:

- al menos un primer reactivo seleccionado entre oligómeros y monómeros orgánicos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
- al menos un oligómero híbrido seleccionado entre oligómeros silsesquioxanos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
- opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo coadyuvante que favorece o permite controlar la reacción entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido,
- opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo retardantes de llama que no interviene en la reacción;

y porque dicho material copolimérico comprende enlaces químicos entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido.

De acuerdo con la invención, el primer reactivo puede estar presente en una proporción entre un 99,99% y un 70% en peso, referido al peso conjunto de dicho primer reactivo y dicho oligómero híbrido, de manera que el oligómero híbrido puede estar presente en una proporción entre el 0,01% y el 30% en peso, referido al peso conjunto de dicho primer reactivo y dicho oligómero híbrido.

El primer reactivo del material termoestable puede comprender al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos tales como alqueniilo, alquinilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcocicarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

El oligómero híbrido del material termoestable puede comprender al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos tales como alqueniilo, alquinilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcocicarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

Generalmente los polímeros termoestables son cadenas orgánicas unidas por enlaces covalentes, formando una red tridimensional. Esta característica aporta al material sus elevadas prestaciones mecánicas. El proceso de obtención del material, de forma general, se puede resumir en dos etapas. En la primera se realiza una polimerización parcial para la obtención de resinas (oligómeros), en el que el tamaño de las cadenas viene limitado por la viscosidad que permite una posterior manipulación. En la segunda etapa se produce la polimerización propiamente dicha, en la que se forma la red tridimensional a partir de las resinas. Esta polimerización supone una reacción química entre dos grupos funcionales orgánicos de cadenas diferentes, que terminan formando un nuevo enlace covalente que une ambas cadenas. En función del polímero termoestable que se esté polimerizando el grupo funcional orgánico será diferente. Por ejemplo, en la polimerización de una resina de poliéster insaturado se produce la reacción entre dos dobles enlaces de carbono a través de una reacción radicalaria, mientras que en la polimerización de una resina epoxi se produce una reacción entre un grupo epoxi de una cadena y un grupo amino de otra cadena.

En este contexto se entiende por oligómero híbrido orgánico/inorgánico a un oligómero que tiene en su composición tanto grupos orgánicos como inorgánicos unidos covalentemente entre ellos. Los grupos orgánicos van a permitir al oligómero híbrido enlazarse al primer reactivo durante el proceso de polimerización, permitiendo la formación del copolímero y los grupos y/o cadenas inorgánicas son las que aportarán comportamiento retardante de llama a la composición.

El oligómero híbrido orgánico/inorgánico se obtiene preferentemente por un proceso de tipo sol-gel, a partir de un alcóxido metálico funcionalizado orgánicamente de tipo $R'_xM(OR)_y$, solo o combinado con alcóxidos metálicos $M'(OR)_z$. En estas fórmulas M y M' pueden significar al menos un metal seleccionado entre Al, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, Mg, Nb, Ni, Sb, Si, Sn, Th, Ti, W, Y, Zn y Zr, y pueden ser iguales o distintos, OR es al menos uno de los siguientes grupos alcoxi (OR) metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi, pudiendo ser iguales o diferentes los grupos alcoxi (OR) del alcóxido metálico $M'(OR)_z$ y del alcóxido metálico funcionalizado $R'_xM(OR)_y$. R' contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alqueniilo, alquinilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcocicarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina y nitrilo; "x", "y" y "z" tomarán el valor necesario según el significado de R', M y M'.

Estos precursores sufren una hidrólisis de los grupos alcóxidos y una posterior condensación para formar nuevos enlaces de tipo oxígeno-metal-oxígeno, produciéndose el crecimiento de la red inorgánica del oligómero, y la formación de grupos silsesquioxanos. El avance de la condensación inorgánica será tal, que permita la obtención de soles, sin llegar al estado de gel. Esto permitirá el posterior mezclado del oligómero orgánico/inorgánico con las resinas orgánicas alcanzando viscosidades adecuadas para su manipulación y procesado.

Estos precursores, alcóxidos metálicos funcionalizados, $R'_xM(OR)_y$, o simples alcóxidos metálicos, $M(OR)_z$, pueden tener como metales (M), cualquiera de los mostrados en la siguiente lista: Al, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, Mg, Nb, Ni, Sb, Si, Sn, Th, Ti, W, Y, Zn y Zr. Los grupos alcóxidos (OR) de los precursores $R'_xM(OR)_y$ y $M(OR)_z$, pueden ser grupos con un número de átomos de carbono entre uno y seis, tales como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi. La funcionalización orgánica del precursor (R') va a ser seleccionada en función del tipo de polímero termoestable en la que se desee incorporar el retardante de llama, conteniendo un grupo orgánico que intervenga en la reacción

de polimerización. Por ejemplo, en un polímero epoxi se seleccionará un precursor que tenga dentro del grupo R' al menos un grupo funcional epoxi o al menos un grupo funcional amino, mientras que en un polímero preparado a partir de una resina de poliéster insaturado se seleccionará un precursor con al menos un doble enlace entre dos átomos de carbono en el grupo R', etc....

5

Para los alcóxidos con metales con coordinación saturada y en ausencia de catalizador, la hidrólisis y condensación ocurre por medio de mecanismos de sustitución nucleofílica, que implica una adición nucleofílica seguida de una transferencia de un protón desde la molécula que ataca al alcóxido o ligando hidroxilo en el estado de transición y la eliminación de las especies protonadas como el alcohol (alcoholación) o el agua (oxolación). Cuando el número de coordinación (N) es mayor que el estado de oxidación o número de ligandos del alcóxido (z), la condensación puede

10

ocurrir por olación en la que los grupos hidroxilo forman puentes entre los metales. Los catalizadores ácidos o básicos pueden influir sobre las velocidades de hidrólisis y condensación y sobre la estructura del producto condensado.

15

La incorporación del oligómero híbrido orgánico/inorgánico con grupos funcionales adecuados asegura una unión química del oligómero híbrido al primer reactivo, dando lugar a la formación de un copolímero (material copolimérico termoestable de la invención). Esto permite evitar una separación o migración del retardante en el polímero termoestable, durante la etapa de prepolimerización y asegura una buena distribución del retardante en todo el material una vez polimerizado.

20

El retardante de llama descrito en esta invención actúa, principalmente, en la fase condensada por diferentes mecanismos. En primer lugar se aumenta la estabilidad del polímero frente a la temperatura. Una vez iniciada la combustión, la presencia de una red inorgánica embebida en el material a escala molecular dificulta la difusión del oxígeno y de los productos de la combustión y al mismo tiempo dificulta la transmisión de calor. Como consecuencia, se limita el progreso de la combustión. Así mismo, la formación de una red inorgánica continua, durante la combustión confiere al carbón formado una consistencia que le permite mantener su forma y evitar el goteo.

25

Estos materiales presentan una alta retardancia a la llama pero sin el inconveniente de los halogenados que desprenden gases halogenados tóxicos. El hecho de que las redes inorgánicas generadas en los procesos sol-gel se encuentren enlazadas covalentemente a las cadenas orgánicas del polímero termoestable o primer reactivo, evita la disminución de las propiedades mecánicas del material como ocurre en el caso de los retardantes tradicionales de hidróxido de aluminio y/o magnesio. La presencia de este tipo de retardante de llama mejora no solamente las propiedades mecánicas del polímero sino también su resistencia al desgaste.

30

Estas composiciones de primer reactivo copolimerizado con oligómeros híbridos orgánicos/inorgánicos pueden ser empleadas con uno o varios de los aditivos retardantes de llama indicados en el apartado de estado de la técnica. La acción combinada sobre la matriz (polímero), la incorporación de carga con efecto retardante de llama (retardantes más tradicionales) y la aplicación del recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico, permiten alcanzar una resistencia al fuego máxima.

35

Por otro lado, en las composiciones habituales, el aumento de la resistencia al fuego puede obtenerse mediante el uso de cargas o aditivos. El traslado de esta función a la matriz, como es el caso de esta invención, permite el uso de otras cargas que mejoren la respuesta termomecánica frente al fuego (caolinita y/o materiales fundentes).

40

Así, de acuerdo con la invención, puede emplearse un aditivo retardante seleccionado entre compuestos halogenados, óxidos de antimonio, compuestos organofosforados, compuestos nitrogenados, nanoarcillas, resinas siloxano, resinas silsesquioxano e hidróxidos inorgánicos.

45

Asimismo, conforme a la invención, el material copolimérico termoestable puede incorporar uno o varios aditivos coadyuvantes seleccionados entre catalizadores, promotores, aceleradores e inhibidores, y/o uno o varios aditivos acondicionadores seleccionados entre desfloculantes, floculantes, thixotropantes, espesantes, lubricantes, desaireantes, desespumantes, mojantes, nivelantes y desmoldeantes. Pueden emplearse además uno o más aditivos estabilizantes para mejorar la durabilidad del material copolimérico termoestable, seleccionados entre absorbentes de ultravioleta y otros estabilizantes. También pueden emplearse pigmentos o colorante para modificar el aspecto de los materiales elaborados.

50

Por otra parte, también puede incorporarse materiales de refuerzo mecánico orgánicos y/o inorgánicos, tales como por ejemplo fibras, láminas, esferas, partículas irregulares y combinaciones de estos materiales. Según una realización particular dicho material está seleccionado entre materiales de refuerzo mecánico tales como fibras de carbono, nanotubos de carbono, carbono cristalino, cuarzo, carbonato cálcico, dolomita, vidrio, metales, silicoaluminato, óxido de aluminio, óxido de circonio, y combinaciones de estos materiales. En una realización preferente dicho material de refuerzo está constituido en al menos un 90% en peso del total de material de refuerzo mecánico por fibras de carbono, nanotubos de carbono, carbono cristalino, cuarzo, carbonato cálcico, dolomita, vidrio, metales, silicoaluminato, óxido de aluminio, óxido de circonio, y combinaciones. También son de interés determinados materiales de refuerzo mecánico que mejoran el comportamiento termomecánico y regulan la sinterización de la red inorgánica durante su exposición al fuego, como son, por ejemplo, los minerales arcillosos y los vidrios.

55

60

65

ES 2 317 813 B2

Los copolímeros termoestables según la presente invención pueden ser utilizados tanto como recubrimientos para proteger otros materiales, como materiales en masa, solos o reforzados mecánicamente con otros materiales como fibras, cargas, etc.

5 La invención también se refiere a materiales compuestos, al menos parcialmente comprendidos, o al menos parcialmente recubiertos por este material copolimérico termoestable.

La invención también se refiere a objetos al menos parcialmente fabricados por el material copolimérico termoestable o por dichos materiales compuestos.

10 La invención también se refiere a objetos recubiertos al menos parcialmente recubiertos con al menos uno de los materiales copoliméricos termoestables descritos en esta memoria, o por al menos uno de los materiales compuestos descritos en esta memoria.

15 El copolímero termoestable según la presente invención o el material compuesto definido anteriormente puede actuar como cohesionante de un producto que puede ser orgánico o inorgánico, lo que dará como resultado un producto consolidado.

20 El material consolidado que contiene dicho material compuesto o dicho copolímero termoestable puede comprender mayoritariamente, al menos, un material seleccionado entre cuarzo, vidrio, carbonato cálcico, dolomita, mineral arcilloso, óxido de aluminio y mezclas de minerales.

La presente invención tiene como objeto además un procedimiento para preparar el material copolimérico termoestable descrito en esta memoria en el que se somete a una reacción de copolimerización a

- 25
- al menos un primer reactivo seleccionado entre oligómeros y monómeros orgánicos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
 - 30 - al menos un oligómero híbrido seleccionado entre oligómeros silsesquioxanos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
 - opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo coadyuvante que favorece o permite controlar la reacción entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido, y,
 - 35 - opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo retardantes de llama que no intervienen en la reacción.

Según el procedimiento el primer reactivo está presente en una proporción entre un 99,99% y un 70% en peso, referido al peso conjunto del primer reactivo y del oligómero híbrido, y comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alquénilo, alquínilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcóxicarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

45 Según el procedimiento el oligómero híbrido está presente en una proporción entre un 0,01% y un 30% en peso, referido al peso conjunto del primer reactivo y del oligómero híbrido, y comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alquénilo, alquínilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcóxicarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

El oligómero híbrido, que es el componente que aporta un comportamiento retardante de llama a la presente invención, se puede preparar por técnicas sol-gel a partir de al menos un alcóxido metálico funcionalizado orgánicamente $R'_xM(OR)_y$, solo o combinado con al menos un alcóxido metálico $M(OR)_z$.

50 El aditivo retardante opcional, es al menos un producto retardante seleccionado entre compuestos halogenados, óxidos de antimonio, compuestos organofosforados, compuestos nitrogenados, nanoarcillas, resinas siloxano, resinas silsesquioxano y hidróxidos inorgánicos.

55 En la reacción de copolimerización adicionalmente se puede emplear al menos un aditivo acondicionador seleccionado entre desfloculantes, floculantes, thixotropantes, espesantes, lubricantes, desaireantes, desespumantes, mojantes, nivelantes y desmoldeantes.

60 Según el procedimiento se puede añadir además al menos un aditivo estabilizante que mejora su durabilidad, seleccionado entre absorbentes de ultravioleta y otros estabilizantes.

Según el procedimiento se puede añadir además al menos un pigmento o colorante para controlar el acabado estético del material.

65 Según el procedimiento se puede añadir además al menos un material de refuerzo mecánico. Este material puede estar seleccionado entre fibras, láminas, esferas, partículas irregulares y combinaciones de estos materiales. El material de refuerzo mecánico puede ser un material orgánico o inorgánico, y combinación de los mismos. Además puede ser al

menos un material de refuerzo seleccionado entre fibras de carbono, nanotubos de carbono, carbono cristalino, cuarzo, carbonato cálcico, dolomita, vidrio, metales, silicoaluminato, óxido de aluminio, óxido de circonio, y combinaciones de estos materiales.

5 También dicho material de refuerzo mecánico puede ser un material de refuerzo termomecánico seleccionado entre minerales arcillosos y vidrios.

En esta invención se consigue aportar un comportamiento retardante de llama actuando sobre la matriz polimérica. En la mayoría de las invenciones descritas en el apartado de estado de la técnica, esto se consigue incorporando el
10 retardante como un aditivo y no como un reactivo.

La presente invención también tiene como objeto el uso del material copolimérico termoestable definido en esta memoria como material con comportamiento retardante de llama. También tiene como objeto el uso del material copolimérico termoestable para fabricar un material compuesto en el que el material copolimérico termoestable tiene
15 una función de cohesionante de un producto consolidado. Según realizaciones particulares, el material consolidado comprende, mayoritariamente, al menos un material seleccionado entre cuarzo, vidrio, carbonato cálcico, dolomita, mineral arcilloso, óxido de aluminio y mezclas de minerales.

La presente invención también tiene como objeto el uso del material copolimérico termoestable para fabricar un
20 objeto, en el que dicho objeto está fabricado parcial o totalmente por dicho material copolimérico termoestable, o por al menos uno de los materiales compuestos definidos en esta memoria.

La presente invención también tiene como objeto el uso del material copolimérico termoestable para recubrir un
25 objeto, en el que dicho objeto está recubierto parcial o totalmente por dicho material copolimérico termoestable, o por al menos uno de los materiales compuestos definidos en esta memoria.

Breve descripción de las figuras

A continuación se describirá una realización de la invención con referencia a unas figuras, en las que

30 la figura 1 es un gráfico que muestra el comportamiento térmico de una muestra de una realización del material copolimérico termoestable según la presente invención en comparación con una muestra de un polímero termoestable convencional, sometidos a un ensayo de análisis térmico diferencial (ATD).

35 la figura 2 muestra imágenes de siluetas extraídas del microscopio de calefacción de las muestras a las que se refiere la figura 1;

la figura 3 es un gráfico de curvas contracción-temperatura obtenidas mediante el uso de un microscopio de calefacción, con muestras correspondientes a las de las figuras 1 y 2.

40 Ejemplo de una realización de la invención

A continuación se expone un ejemplo que ilustra una realización de la presente invención pero que no constituye una limitación de la misma.

45 Se preparó un material copolimérico termoestable con comportamiento retardante de llama a partir de resinas de poliéster insaturado. Las resinas de poliéster insaturado se obtuvieron por reacción de glicoles con ácidos y anhídridos insaturados, dando como resultado cadenas lineales y/o ramificadas, las cuales presentan insaturaciones alifáticas. Para la obtención del polímero termoestable se produce la reacción de las insaturaciones de la resina con las insaturaciones
50 del monómero reticulador. En este caso, para aportar comportamiento retardante de llama y que pudiera intervenir en la reacción de polimerización se seleccionó un oligómero híbrido que contenía insaturaciones alifáticas.

Preparación del oligómero híbrido: En este ejemplo se empleó como precursor del oligómero el silano 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ de Dow Corning Z-6030. Este es un alcoxido metálico $R'_xM(OR)_y$ donde el metal M es el Silicio, el grupo alcoxi (OR) es un metoxi, donde $y=3$ y la funcionalidad orgánica (R') está formada por una cadena propílica, al final de la cual se dispone un grupo metacrilato (que contiene una insaturación alifática) que será el grupo funcional que intervenga en la reacción de copolimerización, siendo además $x=1$. Se realizó la hidrolización del silano empleando 1,5 equivalentes de agua acidificada al 0,01M de HCl. Posteriormente se dejó condensar durante 10 días a temperatura ambiente.

60 Posteriormente se preparó la composición de un material copolimérico termoestable según la invención a partir de los siguientes reactivos:

- Resina de poliéster insaturado (oligómero)	57%
65 - Estireno (monómero)	28%
- Oligómero híbrido	15%

ES 2 317 813 B2

Como iniciador se utilizó peróxido de metil etil cetona (PMEK) 1% y como promotor el octoato de cobalto (OCO) 5%. Los porcentajes en peso de iniciador y promotor son en partes por cien respecto al sistema resina-estireno-oligómero. Esta composición fue polimerizada a una temperatura de 35°C.

5 En la figura 1 se muestra el comportamiento del material copolimérico termoestable según la presente invención preparado según lo anteriormente descrito, junto con el mismo polímero termoestable que no fue sometido a copoli-
merización con el oligómero híbrido orgánico/inorgánico, es decir con la misma relación Resina/Estireno (67%/33%),
10 en un ensayo de análisis térmico diferencial. Como puede observarse, los procesos exotérmicos de descomposición del material con la temperatura se ven desplazados hacia mayores temperaturas para el copolímero con retardante, además de presentar picos más pequeños. Se observa por tanto un retraso del proceso de combustión del material además de realizarse de forma menos brusca.

La evolución de ambas muestras se visualizó en un microscopio de calefacción al ser sometidas a un ciclo de calentamiento. Este equipo permite la grabación en soporte informático de la silueta de la muestra a lo largo del
15 ensayo. En la figura 2 se muestran de forma comparativa, las siluetas de ambas muestras a diferentes temperaturas.

A partir de las imágenes grabadas, es posible determinar la evolución de la contracción de la muestra en función de la temperatura, mediante un equipo de análisis de imagen. En la figura 3 se muestra esta evolución.

20 En ambos casos, se produjo una dilatación inicial del material. Inmediatamente después de la dilatación se inició un periodo de contracción en ambas probetas. Para la muestra de poliéster, existía un periodo (intervalo aproximado de 300 a 370°C), en el que la muestra sufrió una serie de variaciones de volumen atribuibles a la combustión de la misma. Transcurrido este intervalo la muestra se contrajo bruscamente generando enorme fase líquida que hizo que la muestra que aún quedaba se desplazara libremente por el soporte sobre el que estaba colocada. Durante la combustión
25 de la muestra, que se produjo bruscamente, la generación de humo era muy elevada y centralizada en un intervalo de temperaturas relativamente pequeño. La muestra prácticamente quedó combustionada totalmente a la temperatura de 400°C.

Para la muestra de copolímero con retardante según la presente invención, el comportamiento era diferente: La
30 contracción del material empezó a realizarse más o menos a la misma temperatura pero, la contracción se realizó de forma progresiva y manteniendo la estructura de la muestra al menos hasta los 800°C que duró el ensayo, lo que resulta de gran importancia para las aplicaciones estructurales de los materiales copoliméricos termoestables de la presente invención, ya que la formación de la red inorgánica distribuida homogéneamente en la matriz y enlazada químicamente
35 aporta consistencia durante el proceso de combustión.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Material copolimérico termoestable con comportamiento retardante de llama, **caracterizado** porque tiene estructura de red tridimensional y comprende grupos silsesquioxanos retardantes de llama, siendo obtenido por una reacción de copolimerización entre:

- al menos un primer reactivo seleccionado entre oligómeros y monómeros orgánicos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
- al menos un oligómero híbrido obtenido por hidrólisis y posterior condensación de un silano, y seleccionado entre oligómeros silsesquioxanos, que comprende grupos orgánicos funcionales precursores de polímeros termoestables que enlazan el oligómero al primer reactivo durante el proceso de copolimerización, y grupos y/o cadenas inorgánicas que forman grupos silsesquioxano y aportan comportamiento retardante de llama al copolímero;
- opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo coadyuvante que favorece o permite controlar la reacción entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido, y,
- opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo retardante de llama que no interviene en la reacción;

y porque dicho material copolimérico comprende enlaces químicos entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido.

2. Material copolimérico termoestable según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el primer reactivo comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alquenoilo, alquinoilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcocarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

3. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el primer reactivo está presente en una proporción entre un 99,99% y un 70% en peso, referido a la suma de los pesos de dicho primer y dicho oligómero híbrido.

4. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el oligómero híbrido ha sido preparado por técnicas sol-gel a partir de al menos un alcóxido metálico funcionalizado orgánicamente $R'_xM(OR)_y$, solo o combinado con al menos un alcóxido metálico $M'(OR)_z$, donde M y M' significan al menos un metal seleccionado entre Al, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, Mg, Nb, Ni, Sb, Si, Sn, Th, Ti, W, Y, Zn y Zr, y pueden ser iguales o distintos, OR es al menos uno de los siguientes grupos alcoxi (OR) metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi, y R' comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alquenoilo, alquinoilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcocarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina y nitrilo.

5. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el oligómero híbrido comprende al menos un metal (M) seleccionado entre Al, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, Mg, Nb, Ni, Sb, Si, Sn, Th, Ti, W, Y, Zn y Zr.

6. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los precursores del oligómero híbrido comprenden al menos uno de los siguientes grupos alcoxi (OR) metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi.

7. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el oligómero híbrido comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alquenoilo, alquinoilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcocarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

8. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el oligómero híbrido está presente en una proporción entre un 30% y un 0,01% en peso, referido a la suma de los pesos de dicho primer y dicho oligómero híbrido.

9. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el aditivo coadyuvante es al menos un producto coadyuvante seleccionado entre catalizadores, promotores, aceleradores e inhibidores.

10. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el aditivo retardante, es al menos un producto retardante seleccionado entre compuestos halogenados, óxidos de antimonio, compuestos organofosforados, compuestos nitrogenados, nanoarcillas, resinas siloxano, resinas silsesquioxano e hidróxidos inorgánicos.

ES 2 317 813 B2

11. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque en la reacción de copolimerización adicionalmente se ha usado al menos un aditivo acondicionador seleccionado entre desfloclantes, floclantes, thixotropantes, espesantes, lubricantes, desaireantes, desespumantes, mojanter, nivelanter y desmoldeanter.
12. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque comprende además al menos un aditivo estabilizante que mejora su durabilidad, seleccionado entre absorbentes de ultravioleta y otros estabilizantes.
13. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque comprende además al menos un pigmento o colorante para modificar el aspecto estético del material.
14. Material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque comprende además al menos un material de refuerzo mecánico.
15. Material copolimérico termoestable según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el material de refuerzo mecánico está seleccionado entre fibras, láminas, esferas, partículas irregulares y combinaciones de estos materiales.
16. Material copolimérico termoestable según la reivindicación 14 ó 15, **caracterizado** porque el material de refuerzo mecánico está seleccionado entre materiales de refuerzo orgánicos, inorgánicos, y combinaciones de los mismos.
17. Material copolimérico termoestable según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el material de refuerzo mecánico es, mayoritariamente, al menos un material de refuerzo seleccionado entre fibras de carbono, nanotubos de carbono, carbono cristalino, cuarzo, carbonato cálcico, dolomita, vidrio, metales, silicoaluminato, óxido de aluminio, óxido de circonio, y combinaciones de estos materiales.
18. Material copolimérico termoestable según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el material de refuerzo mecánico es un material de refuerzo termomecánico seleccionado entre minerales arcillosos y vidrios.
19. Material compuesto, **caracterizado** porque comprende el material copolimérico termoestable definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 como cohesionante de un producto consolidado.
20. Material compuesto según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el material consolidado comprende, mayoritariamente, al menos un material seleccionado entre cuarzo, vidrio, carbonato cálcico, dolomita, mineral arcilloso, óxido de aluminio y mezclas de minerales.
21. Objeto fabricado, **caracterizado** porque está comprendido al menos parcialmente por al menos uno de los materiales copoliméricos termoestables según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
22. Objeto fabricado, **caracterizado** porque está comprendido al menos parcialmente por al menos uno de los materiales compuestos según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 20.
23. Objeto recubierto, **caracterizado** porque está al menos parcialmente recubierto con al menos uno de los materiales copoliméricos termoestables según una cualquiera de reivindicaciones de 1 a 18.
24. Objeto recubierto, **caracterizado** porque está al menos parcialmente recubierto con al menos uno de los materiales compuestos según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 20.
25. Un procedimiento para preparar el material copolimérico termoestable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque se somete a una reacción de copolimerización
- al menos un primer reactivo seleccionado entre oligómeros y monómeros orgánicos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables,
 - al menos un oligómero híbrido obtenido previamente por hidrólisis y posterior condensación de un silano y seleccionado entre oligómeros silsesquioxanos, que comprende grupos orgánicos funcionales precursores de polímeros termoestables que enlazan el oligómero al primer reactivo durante el proceso de copolimerización, y grupos y/o cadenas inorgánicas que forman grupos silsesquioxano y aportan comportamiento retardante de llama al copolímero;
 - opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo coadyuvante que favorece o permite controlar la reacción entre los grupos funcionales del primer reactivo y los grupos funcionales del oligómero híbrido, y,
 - opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo retardante de llama que no intervienen en la reacción.

ES 2 317 813 B2

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque el primer reactivo comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alquenoilo, alquinoilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcóxicarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

5 27. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 26, **caracterizado** porque el primer reactivo está presente en una proporción entre un 99,99% y un 70% en peso, referido al peso conjunto de dicho primer y dicho oligómero híbrido.

10 28. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, **caracterizado** porque el oligómero híbrido ha sido preparado por técnicas sol-gel a partir de al menos un alcóxido metálico funcionalizado orgánicamente $R'_xM(OR)_y$, solo o combinado con al menos un alcóxido metálico $M(OR)_z$.

15 29. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28, **caracterizado** porque el oligómero híbrido comprende al menos un metal seleccionado entre Al, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, Mg, Nb, Ni, Sb, Si, Sn, Th, Ti, W, Y, Zn y Zr.

20 30. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 29, **caracterizado** porque los precursores del oligómero híbrido comprenden al menos uno de los siguientes grupos alcoxi (OR): metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi.

31. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 30, **caracterizado** porque el oligómero híbrido comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos alquenoilo, alquinoilo, haluro, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, carboxilo, alcóxicarbonilo, acilo, amino, hidracina, hidroxilamina, nitrilo.

25 32. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 31, **caracterizado** porque el oligómero híbrido está presente en una proporción entre un 30% y un 0,01% en peso, referido a la suma de los pesos de dicho primer y dicho oligómero híbrido.

30 33. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 32, **caracterizado** porque comprende añadir además al menos un aditivo coadyuvante que es al menos un producto seleccionado entre catalizadores, promotores, aceleradores e inhibidores.

35 34. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 33, **caracterizado** porque comprende añadir además un aditivo retardante opcional que es al menos un producto seleccionado entre compuestos halogenados, óxidos de antimonio, compuestos organofosforados, compuestos nitrogenados, nanoarcillas, resinas siloxano, resinas silsesquioxano y hidróxidos inorgánicos.

40 35. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 34, **caracterizado** porque en la reacción de copolimerización adicionalmente se emplea al menos un aditivo acondicionador seleccionado entre desfloculantes, floculantes, thixotropantes espesantes, lubricantes, desaireantes, desespumantes, mojanter, nivelantes y desmoldeantes.

45 36. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 35, **caracterizado** porque comprende añadir además al menos un aditivo estabilizante.

37. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 36, **caracterizado** porque comprende añadir además al menos un pigmento o colorante para modificar el aspecto estético del material.

50 38. Un procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque comprende añadir además al menos un material de refuerzo mecánico seleccionado entre fibras, láminas, esferas, partículas irregulares y combinaciones de estos materiales.

55 39. Un procedimiento según la reivindicación 38, **caracterizado** porque el material de refuerzo mecánico es en al menos un 90% en peso de dicho material de refuerzo mecánico, un material seleccionado entre fibras de carbono, nanotubos de carbono, carbono cristalino, cuarzo, carbonato cálcico, dolomita, vidrio, metales, silicoaluminato, óxido de aluminio, óxido de circonio, y combinaciones de estos materiales.

60 40. Un procedimiento según la reivindicación 38, **caracterizado** porque el material de refuerzo mecánico es un material de refuerzo termomecánico seleccionado entre minerales arcillosos y vidrios.

41. Uso del material copolimérico termoestable definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 para fabricar un material compuesto en el que el material copolimérico termoestable tiene una función de cohesionante de un producto consolidado.

65 42. Uso del material copolimérico termoestable según la reivindicación 41, **caracterizado** porque el material consolidado comprende, mayoritariamente, al menos un material seleccionado entre cuarzo, vidrio, carbonato cálcico, dolomita, mineral arcilloso, óxido de aluminio y mezclas de minerales.

ES 2 317 813 B2

43. Uso del material copolimérico termoestable definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 para fabricar un objeto, en el que dicho objeto está fabricado parcial o totalmente por dicho material copolimérico termoestable, o por al menos uno de los materiales compuestos definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 20.

- 5 44. Uso del material copolimérico termoestable definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 para recubrir un objeto, en el que dicho objeto está recubierto parcial o totalmente por dicho material copolimérico termoestable, o por al menos uno de los materiales compuestos definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 20.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

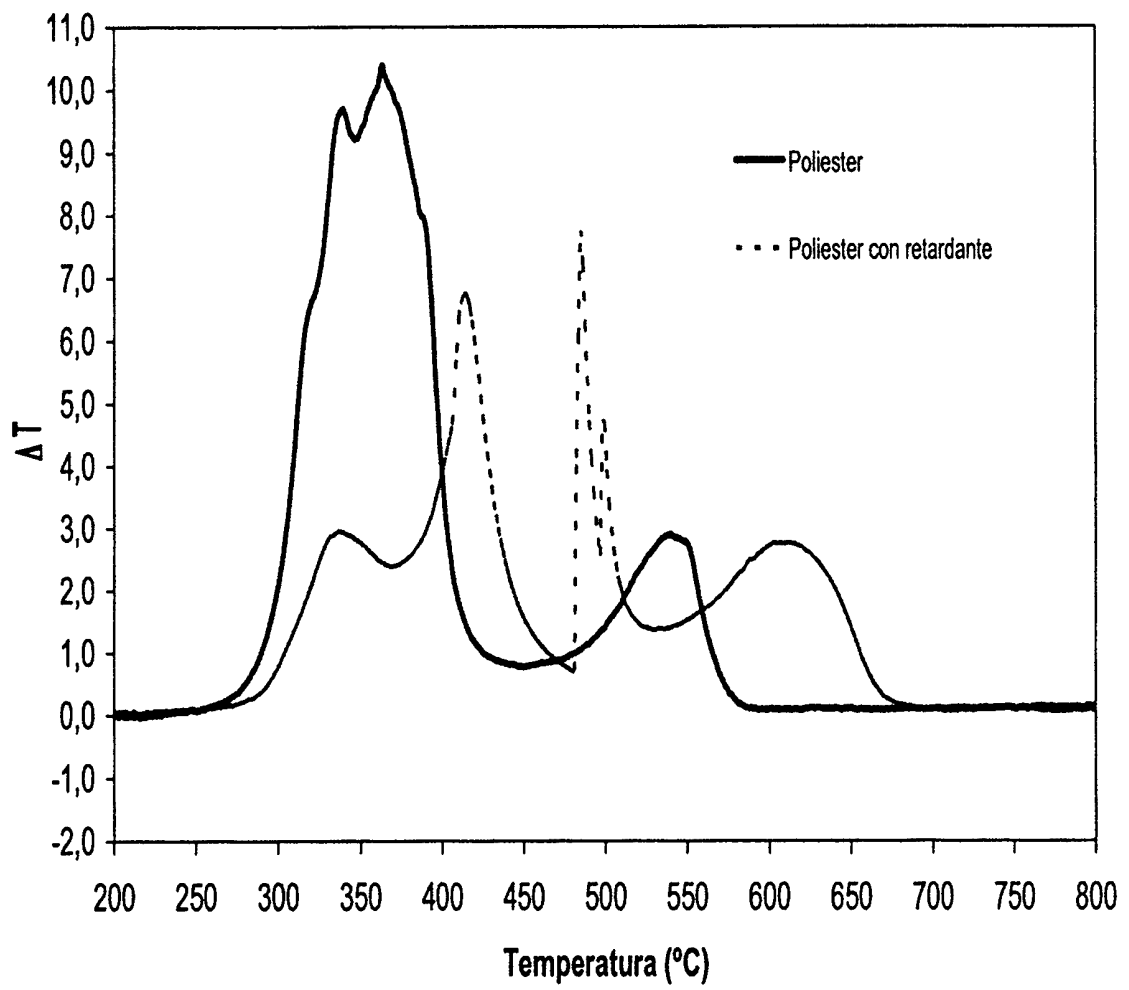


Fig. 1

Temperatura	Poliéster	Poliéster con retardante
25 ° C		
350 ° C		
380 ° C		
400 ° C		
800 ° C		

Fig. 2

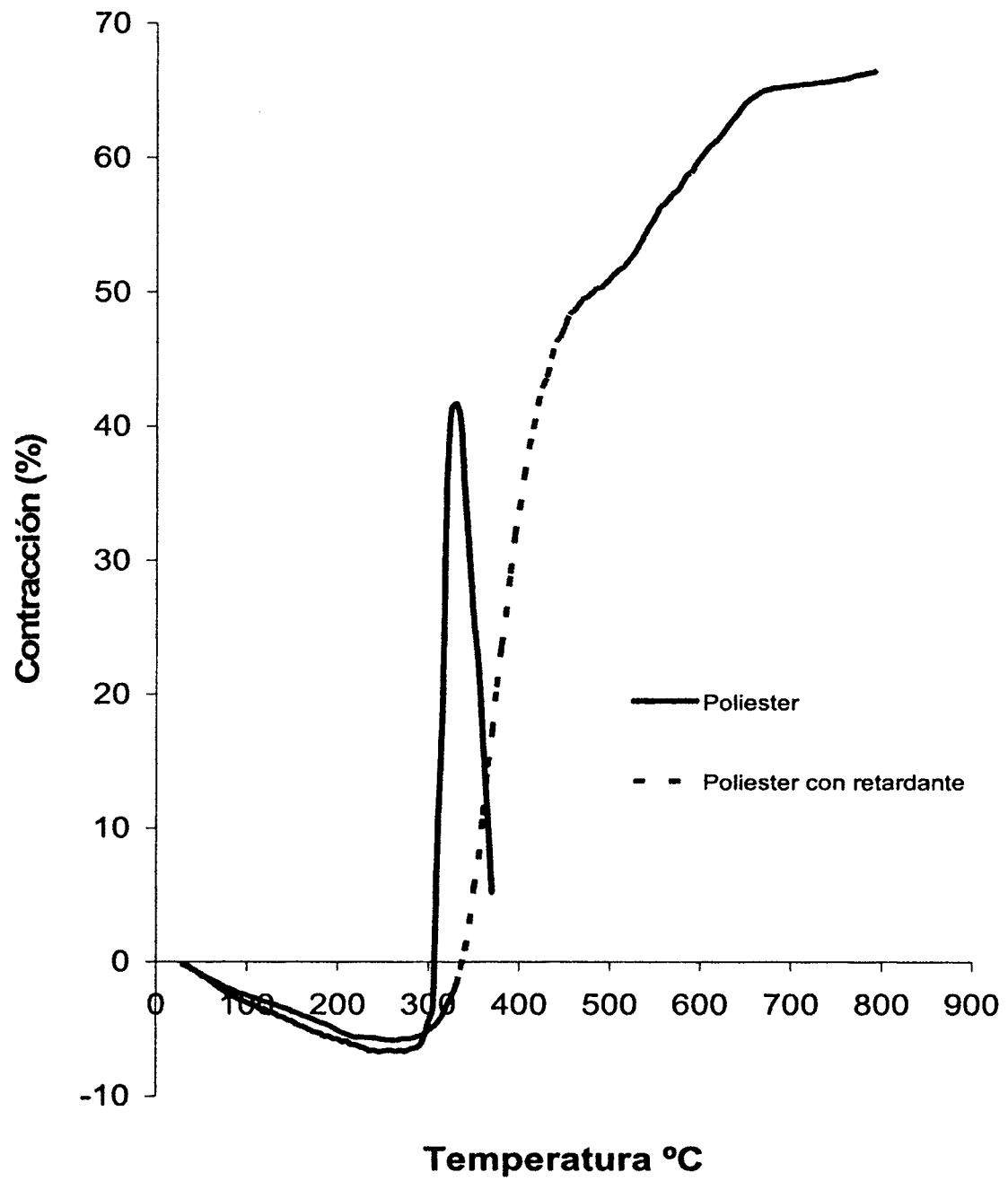


Fig. 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 317 813

⑫ Nº de solicitud: 200803547

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 15.12.2008

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20070185240 A1 (G. MASUDA et al.) 09.08.2007, página 1, párrafo [0018]; página 2, párrafo [0034]; página 4, párrafos [0043]-[0045]; página 5, párrafos [0050]-[0056]; página 6, párrafos [0069],[0071]; página 7, párrafo [0092]; reivindicaciones 1,7.	1-13, 21-37, 41-44
X	US 5525677 A (J. JEONG et al.) 11.06.1996, columna 2, líneas 1-36; columna 4, líneas 9-46.	1-9,14-20, 25-33, 38-41,44
A	US 20030134969 A1 (T. SCHLOSSER et al.) 17.07.2003, página 2, párrafos [0016],[0037],[0038]; página 3, párrafos [0041]-[0046]; página 4, párrafos [0058]-[0059]; reivindicaciones 1-11,24.	1-44
A	G. LI et al., "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review", J. Inorg. Organomet. Polym., 2001, vol. 11, nº 3, páginas 123-154, ver páginas 131-136.	1
A	EP 402904 A1 (UNION CARBIDE CHEMICAL & PLASTICS) 19.12.1990, páginas 2-4.	1-44
A	US 4550056 A (R. J. PICKWELL et al.) 29.10.1985, todo el documento.	1-44

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

06.02.2009

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L 43/04 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

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

C08L, C09K, C08K

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

INVENES, EPODOC,WPI,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.02.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-44	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-44	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2007/0185240 A1	09.08.2007
D02	US 5525677 A	11.06.1996

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

Se hace referencia a los siguientes documentos citados en el IET:

D01: US 2007/0185240 A1 D02: US 5525677 A

La invención reivindicada se refiere a un material copolimérico termoestable con actividad como retardante de llama, y que se obtiene por copolimerización entre un monómero/oligómero orgánico y un oligómero híbrido silsesquioxano, ambos con grupos funcionales precursores de polímeros termoestables al reaccionar entre sí. La característica principal del material radica en la formación de un enlace químico entre los grupos funcionales del monómero y del oligómero híbrido durante el proceso de copolimerización. Opcionalmente, el material comprende un aditivo coadyuvante que favorece o controla la reacción (catalizadores, promotores, aceleradores, inhibidores) y un aditivo retardante de llama (compuestos halogenados, organofosforados o nitrogenados, óxidos de antimonio, resinas siloxano o silsesquioxano, hidróxidos inorgánicos) que no interviene en la reacción. El material puede contener adicionalmente otros aditivos diversos como floculantes, lubricantes, estabilizantes, pigmentos o materiales de refuerzo.

La invención también se refiere al procedimiento de obtención del material, así como al uso del mismo como cohesionante de un producto o para fabricar un material compuesto, y a los objetos fabricados o recubiertos con dicho material copolimérico.

El documento D01 divulga una composición orgánica-inorgánica para formar un material compuesto con características de retardante de llama. La composición está formada por una resina polimérica y un hidróxido inorgánico recubierto con una capa de polímero formado mediante polimerización de injerto entre un oligómero silsesquioxano y un monómero. En los ejemplos de D1 se divulga la preparación de dicha composición utilizando $Mg(OH)_2$ como retardante de llama, 3-metacriloxipropiltrimetilsiloxano como oligómero híbrido, estireno como monómero copolimerizable con el silano y azobisisobutironitrilo como iniciador de la copolimerización (ver pág. 6, párrafos [0071]-[0072]). Una vez recubiertas las partículas de hidróxido con poliestireno injertado con el silano, se prepara una dispersión de las mismas con una resina epoxi y un agente de curado (ver pág. 7). En D1 se señala que para aumentar la dispersibilidad y afinidad entre la resina orgánica y el hidróxido inorgánico es preferible que el polímero de la capa que recubre el hidróxido sea el mismo que la resina orgánica, entre las que se mencionan resinas de poliestireno, poliolefinas, poli(met)acrilicias, poliéster, vinil carboxilatos y resinas epoxi (ver pág. 5, párrafo [0056]). La composición puede incluir otros aditivos como dispersantes, estabilizantes, surfactantes, etc. (ver pág. 5, párrafo [0051]) y se utiliza para preparar artículos conformados con comportamiento de retardantes de llama.

El documento D02 se refiere a un copolímero de estireno y 3-metacriloxipropiltrimetilsiloxano obtenido por copolimerización del monómero orgánico y el oligómero silano en presencia de un catalizador de polimerización. El copolímero se utiliza para mejorar la adhesión en materiales compuestos de resinas de poliestireno reforzados con fibra de vidrio (ver columna 4 y ejemplo 1).

Las características de las reivindicaciones 1-44 ya son conocidas a la vista de lo divulgado en los documentos D01 y D02. Por lo tanto esas reivindicaciones no son nuevas ni con actividad inventiva según los art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986.