



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 987**

51 Int. Cl.:

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09K 21/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07804605 .9**

96 Fecha de presentación : **13.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178960**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Aditivo retardador de la llama libre de halógeno.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2011

73 Titular/es: **ITALMATCH CHEMICALS S.p.A.**
Via Pietro Chiesa, 7/13 - Torri Piane
16149 San Benigno, Genova, IT

72 Inventor/es: **Zucchelli, Ugo**

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 365 987 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aditivo retardador de la llama libre de halógeno.

5 La presente invención se refiere a un aditivo retardador de la llama libre de halógeno, que comprende esencialmente sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas con hidratos inorgánicos y/o sales orgánicas, útil como retardador de la llama para composiciones de polímero, solo o en combinación con otros retardadores de la llama y opcionalmente componentes convencionales adicionales.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los aditivos retardadores de la llama libres de halógeno son de interés creciente en el mercado de polímeros termoplásticos. Los requisitos básicos para estos productos son buen procesamiento en condiciones de moldeo y combinación, buenas propiedades mecánicas en estado sólido y buena capacidad de retardo de la llama en polímeros reforzados y no reforzados. Se ha notificado que las sales metálicas del ácido hipofosforoso, también denominadas hipofosfitos o fosfinatos inorgánicos (estado de valencia del fósforo = +1) son aditivos retardadores de la llama libres de halógeno eficaces para polímeros. Se han descrito en la técnica materiales de moldeo del poliéster termoplástico que contienen una sal del ácido fosfínico, véanse por ejemplo los documentos WO 03/014212 (equivalente al documento US 71692812) y WO 99/57187 (equivalente al documento US 6.503.969).

20 Según el documento WO 03/014212, un poliéster que comprende una mezcla de una sal del ácido fosfínico que tiene una distribución de tamaño de partícula preferida y un retardador de la llama de nitrógeno, preferiblemente mezclados de antemano y luego alimentados a la masa fundida, confiere un conjunto particularmente deseado de propiedades a la composición moldeada.

25 Según el documento WO 99/57187, un poliéster que comprende una mezcla de una sal del ácido fosfínico y un retardador de la llama que contiene nitrógeno, excluyendo cianurato de melamina, muestra buenas propiedades retardadoras de la llama.

30 Las sales del ácido fosfínico dadas a conocer en los documentos anteriores aparentemente muestran un buen rendimiento retardador de la llama pero al mismo tiempo producen la degradación de la composición polimérica en la que se añaden.

35 De hecho, dichos aditivos interactúan químicamente con la estructura polimérica, provocando la degradación o reticulación, dependiendo de la naturaleza química del polímero específico y de los aditivos. La reticulación y la degradación son por supuesto fenómenos no deseados en el procesamiento termoplástico, ya que producen un cambio en la reología de los polímeros y en las propiedades mecánicas resultantes del moldeo de polímeros.

40 Por ejemplo, la reticulación de polímeros termoplásticos da como resultado una viscosidad aumentada de la masa fundida, con posterior aumento en la temperatura si se somete de manera continua la masa fundida a fuerzas de cizallamiento. La temperatura desempeña un papel fundamental en la aceleración de esta velocidad de reacción así como en los propios aditivos de descomposición. Si la reticulación es elevada, el termoplástico se revierte en un denominado polímero termoestable.

45 SUMARIO DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar aditivos retardadores de la llama libres de halógeno que muestran muy buen comportamiento de procesamiento y rendimientos mecánicos, superando por tanto los inconvenientes de los aditivos de la técnica anterior.

50 De hecho, se encontró sorprendentemente que la aplicación de un recubrimiento de superficie particular a las sales metálicas del ácido hipofosforoso da como resultado aditivos retardadores de la llama de mayor rendimiento para composiciones poliméricas.

55 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Por tanto, según uno de sus aspectos, un objeto de la presente invención es una sal metálica del ácido hipofosforoso caracterizada porque se recubre en superficie con al menos un compuesto seleccionado de:

- 60 (a) hidratos de metal alcalino o alcalinotérreo;
- (b) hidrotalcita o compuestos de tipo hidrotalcita; y
- (c) sales de ácido orgánico de metal alcalino o alcalinotérreo.

65

La sal metálica del ácido hipofosforoso de la invención también se denomina a continuación en el presente documento “sal metálica del ácido hipofosforoso recubierta en superficie” o “sal de hipofosfito recubierta en superficie” e incluye cualquier sal metálica del ácido hipofosforoso, tal como cualquier sal de metal alcalino y metal alcalinotérreo, natural o sintética, por ejemplo hipofosfito de magnesio, hipofosfito de calcio e hipofosfito de aluminio. Según la presente invención, la expresión “hidratos de metal alcalino o alcalinotérreo” incluye por ejemplo hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio.

Según la presente invención, el término “hidrotalcita” y la expresión “compuestos de tipo hidrotalcita” designan compuestos naturales o sintéticos de hidroxicarbonato de aluminio y magnesio, opcionalmente hidratados, y derivados de los mismos. Los ejemplos de derivados de tipo hidrotalcita son compuestos que también se conocen como hidróxidos de doble capa o arcillas aniónicas, cuya composición química puede expresarse mediante la fórmula general $M^{II}_x M^{III}_x (OH)_2 A^{n-}_{x/n} y H_2O$ en la que M^{II} y M^{III} son cationes de metales divalentes y trivalentes y A^{n-} es un anión n-valente, respectivamente. Un ejemplo de derivado de hidrotalcita sintética disponible comercialmente es DHT-4A, facilitada por Kyowa.

Según la presente invención, la expresión “sales de ácido orgánico de metal alcalino o alcalinotérreo” significa cualquier sal de metal alcalino o alcalinotérreo, de ácido orgánico, natural o sintética. La expresión “ácido orgánico” incluye ácidos orgánicos aromáticos, tales como ácido benzoico, y ácidos alifáticos, tales como ácidos grasos C8 - C22, por ejemplo caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behénico o mezclas.

Las sales de ácido orgánico de metal alcalino o alcalinotérreo preferidas son estearato de sodio, estearato de magnesio, estearato de calcio, benzoato de sodio y benzoato de potasio. Según una realización preferida, los compuestos preferidos de (a) a (c) son estearato de magnesio, estearato de sodio y mezclas de los mismos.

Según una realización preferida, la sal metálica del ácido hipofosforoso se recubre en superficie por uno o más compuestos seleccionados de hidróxido de magnesio, hidrotalcita sintética, benzoato de sodio, benzoato de potasio, estearato de sodio y estearato de calcio.

Además, pueden mezclarse sales metálicas del ácido hipofosforoso diferentes y recubrirse en superficie por uno o más compuestos de (a) a (c) anteriores, para proporcionar aditivos retardadores de la llama valiosos, según la invención.

Según la presente invención, la sal metálica del ácido hipofosforoso se recubre en superficie poniendo en estrecho contacto la sal metálica del ácido hipofosforoso y uno o más compuestos de (a) a (c) anteriores, preferiblemente en un disolvente, tal como agua, seguido por filtración y secado del producto así obtenido.

Alternativamente, la sal metálica del ácido hipofosforoso se recubre en superficie mediante trituración mecánica en una máquina de molienda y mezclando opcionalmente los polvos secos en una mezcladora mecánica de velocidad lenta o alta.

La razón de sal metálica del ácido hipofosforoso/compuestos de (a) a (c) es preferiblemente desde 100/1 hasta 5/1 (p/p), preferiblemente desde 100/1 hasta 10/1 (p/p).

El procedimiento de recubrimiento en superficie de una sal metálica del ácido hipofosforoso con un compuesto seleccionado de (a) a (c) anterior, representa un aspecto adicional de la presente invención.

Si se desea, puede usarse un agente aglutinante en el procedimiento de recubrimiento en superficie de la invención para mejorar la adhesión de los compuestos de recubrimiento a la superficie de la sal metálica del ácido hipofosforoso. Los ejemplos ilustrativos de agentes aglutinantes son aglutinantes orgánicos, tales como ceras sintéticas o naturales, ceras modificadas, hidrocarburos líquidos o resinas epoxídicas.

Una descripción detallada del procedimiento de la invención se facilita en la parte experimental de la presente solicitud.

Las sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie de la invención muestran rendimientos de retardo de la llama mejorados con respecto a los compuestos conocidos en la técnica. Pueden usarse como retardador de la llama, solo o en combinación con retardadores de la llama convencionales adicionales o con adyuvantes de procesamiento, estabilizadores térmicos y del procedimiento, estabilizadores UV, agentes antigoteo, pigmentos, agentes de desmoldeo, nucleantes, cargas inorgánicas, fibras, etc.

Más particularmente, pueden añadirse ventajosamente a composiciones poliméricas y artículos hechos de las mismas, tales como composiciones poliméricas termoplásticas, poliésteres o poliamidas, o bien reforzadas o bien no reforzadas con fibras de vidrio.

Las composiciones poliméricas que comprenden las sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie de la invención muestran rendimientos de procesamiento mejorados, es decir, pueden moldearse a alta temperatura y durante mucho tiempo con un cambio reducido de peso molecular del polímero.

Además, las composiciones poliméricas que comprenden las sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie muestran buenas propiedades mecánicas, puesto que las propiedades de impacto, tracción y flexión de la composición de polímero moldeada sólo resultan afectadas mínimamente a partir de la adición del retardador de la llama novedoso.

Las propiedades retardadoras de la llama de sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie de la invención se clasifican como V0 según la norma UL 94 y pasan el ensayo del hilo incandescente.

Los detalles de las propiedades retardadoras de la llama, así como pruebas comparativas se notifican en la sección experimental.

Para su uso como agentes retardadores de la llama, las sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie de la invención pueden añadirse a la composición polimérica en una razón de composición polimérica/sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie que varía desde 50/1 hasta 1/1, preferiblemente desde 20/1 hasta 3/1, por ejemplo desde 5/1 hasta 4/1 (p/p). Las composiciones poliméricas que comprenden una o más sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie de la invención representan un objeto adicional de la invención.

La composición polimérica de la invención puede comprender diferentes sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie según la invención.

Según una realización preferida, las composiciones poliméricas de la invención comprenden además una resina epoxídica y/o un aglutinante orgánico.

Según otra realización preferida, las composiciones poliméricas de la invención comprenden además un retardador de la llama que contiene nitrógeno.

Según otra realización preferida, las composiciones poliméricas son resinas de PBT (poli(tereftalato de butileno)).

Las composiciones poliméricas de la invención son adecuadas para fabricar muchos artículos diferentes. Tales artículos representan otro objeto de la invención. La invención se ilustrará por medio de los siguientes ejemplos de una manera no limitativa.

En la siguiente parte experimental, los "ejemplos" se refieren a las sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie de la invención, mientras que los "ejemplos comparativos" se refieren a los compuestos retardadores de la llama conocidos en la técnica. De la misma forma, los "ejemplos de prueba" designan los ensayos que se han llevado a cabo usando las sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie designadas de la invención y los "ejemplos de prueba comparativos" los ensayos que se han llevado a cabo usando los compuestos retardadores de la llama conocidos en la técnica.

PARTE EXPERIMENTAL

En los ejemplos se usaron los siguientes componentes:

Polímeros disponibles comercialmente:

Poliamida 6,6 cargada con un 30% de vidrio (Latamid 6,6 GF30, de Lati)

Poli(tereftalato de butileno) (Niblan V100, de Soredi)

Poli(tereftalato de butileno) relleno con un 30% de vidrio (Niblan F30, de Soredi)

Lubricantes:

Monoestearato de pentaeritritol (Loxiol P861, de Cognis), PTS

Etilén bis estearamida (EBS, de Croda)

Estabilizadores:

Estabilizador térmico de fenol impedido (Irganox 1098, Ciba)

Hipofosfitos:

65

Hipofosfito de aluminio (IP-A, de Italmatch Chemicals)

Hipofosfito de magnesio, anhidro (IP-G, de Italmatch Chemicals)

5 Hipofosfito de calcio (IP-C, de Italmatch Chemicals)

Sinergistas de FR

10 Cianurato de melamina (Melagard MC25, de Italmatch Chemicals)

Agentes de recubrimiento en superficie:

Resina epoxídica líquida modificada para hacerla fácilmente dispersable en agua (Epikote 255, de Hexion)

15 Toramide - agente de curado para la resina epoxídica

Hidróxido de magnesio (Magnifin H5 y H10 de Martinsweerk; Kisuma 5A de Kisuma Chemicals)

Óxido de magnesio (Sigma Aldrich), MgO

20

Óxido de zinc (Sigma Aldrich), ZnO

Hidrotalcita sintética (DHT-4A, Kyowa)

25 Benzoato de sodio (Velsicol), benzoato de Na

Benzoato de potasio (ProBenz PG, de Velsicol), benzoato de K

Estearato de sodio (Undesa), estearato de Na

30

Borato de zinc (Bórax)

Sulfuro de zinc (Sachtolith HDS de Sachtleben), ZnS

35 Carbonato de calcio (Sigma Aldrich), CaCO₃

Estearato de calcio (Sogis), estearato de Ca

Ejemplo comparativo 1

40

Se dispersan 10 gramos de resina epoxídica Epikote 255 con agitación mecánica en 30 cc de agua desionizada, y se añaden a 200 gramos de IP-A dispersos en 300 cc de agua desionizada. Se agita la emulsión durante 15 minutos, entonces se añaden adicionalmente 10 gramos de Toramide emulsionados en 30 cc de agua desionizada y se deja la emulsión final a 80°C durante 4 horas con agitación mecánica. Se filtra el sólido, se lava y se seca a 120°C en un horno a vacío, dando 209 gramos de polvo. El análisis termogravimétrico del polvo medido con un instrumento SETARAM modelo STA 92-16.18 en aire a una velocidad de barrido de 10°C muestra un pico de DTG a 330°C, prácticamente idéntico al de IP-A puro en las mismas condiciones (331°C).

45

Ejemplo 2

50

Se dispersan 10 gramos de resina epoxídica Epikote 255 con agitación mecánica en 30 cc de agua desionizada, y se añaden a 200 gramos de IP-A y 10 gramos de Magnifin H5 dispersos en 300 cc de agua desionizada. Se agita la emulsión durante 15 minutos, entonces se añaden adicionalmente 10 gramos de Toramide emulsionados en 30 cc de agua desionizada y se deja la emulsión final a 80°C durante 4 horas con agitación mecánica. Se filtra el sólido, se lava y se seca a 120°C en un horno a vacío, dando 214 gramos de polvo.

55

Ejemplo 3

60

Se introducen en un recipiente de molino de bolas cerámico de laboratorio modelo Giuliani 180 gramos de IP-A y 5 gramos de Magnifin H5. Se deja el recipiente funcionando durante 30 minutos y se descarga el polvo.

El análisis termogravimétrico del polvo medido con un instrumento SETARAM modelo STA 92-16.18 en aire a una velocidad de barrido de 10°C mostró un pico de DTG a 346°C, superior al de IP-A puro en las mismas condiciones (331°C).

65

Ejemplos 4-12, 20, 24-38 y ejemplos comparativos 13-19, 21-23

En el mismo molino de laboratorio que el del ejemplo 3 y con el mismo procedimiento se prepara hipofosfito recubierto en superficie diferente usando los siguientes componentes y cantidades:

5

Número de ejemplo	Número de ejemplo comparativo	Hipofosfito	Recubrimiento en superficie
4		IP-A=180 gramos	Magnifin H5=10 gramos
5		IP-A=180 gramos	Magnifin H5=20 gramos
6		IP-A=180 gramos	Magnifin H5=40 gramos
7		IP-A=180 gramos	DHT-4A=20 gramos
8		IP-A=180 gramos	Benzoato de Na = 20 gramos
9		IP-A=180 gramos	Benzoato de K = 20 gramos
10		IP-A= 180 gramos	Estearato de Na =20 gramos
11		IP-A=180 gramos	Estearato de Ca =5 gramos
12		IP-A=180 gramos	Estearato de Ca =10 gramos
	13	IP-A=180 gramos	Melagard MC25=40 gramos
	14	IP-A=180 gramos	Melagard MC25=20 gramos
	15	IP-A=180 gramos	Borato de Zn =40 gramos
	16	IP-A=180 gramos	CaCO3=20 gramos
	17	IP-A=180 gramos	CaCO3=40 gramos
	18	IP-A=180 gramos	ZnS=10 gramos
	19	IP-A=180 gramos	ZnS=40 gramos
20		IP-M=180 gramos	Magnifin H5=5 gramos
	21	IP-M=180 gramos	Borato de Zn =40 gramos
	22	IP-M=180 gramos	ZnO =20 gramos
	23	IP-M=180 gramos	MgO =20 gramos
24		IP-M=68 gramos; IP-A= 120 gramos	Magnifin H5=12 gramos
25		IP-C=180 gramos	Magnifin H5=5 gramos
26		IP-C=180 gramos	DHT-4A=5 gramos
27		IP-C=180 gramos	Estearato de Ca =5 gramos
28		IP-C=180 gramos	Estearato de Ca =10 gramos
29		IP-C=240 gramos	Magnifin H5=20 gramos
30		IP-G=240 gramos	Magnifin H5=20 gramos
31		IP-A=240 gramos	Magnifin H5=20 gramos
32		IP-A= 260 gramos; IP-G= 30 gramos	Magnifin H5=10 gramos
33		IP-A=200 gramos; IP-G=90 gramos	Magnifin H5=10 gramos
34		IP-A=295 gramos	Magnifin H5=5 gramos
35		IP-A=240 gramos	Magnifin H5=20 gramos
36		IP-A=240 gramos	Magnifin H10=20 gramos
37		IP-A=250 gramos	Magnifin H10=10 gramos
38		IP-A=250 gramos	Magnifin H10=5 gramos

Ejemplos de prueba y ejemplos de prueba comparativos 38 - 69

10 En la tabla 1, se muestran los resultados de la estabilidad de la masa fundida en PA 6,6 cargada con un 30% de vidrio en un plastificante para reómetro de torsión de laboratorio modelo Brabender (cámara de 50 gramos). Se introducen el polímero y los aditivos en la máquina, y se registra la torsión como función del tiempo a diferentes temperaturas. La reticulación de la poliamida conduce a un drástico aumento escalonado de la torsión con el quemado de la propia muestra.

15 En la columna 1 se notifica el tipo de hipofosfito, en las columnas 2 y 3 las cantidades usadas de aditivos y polímero.

En las columnas 5, 6, 7 se notifica el tiempo en minutos, indicando el fin de la prueba a diferentes temperaturas. Cuanto mayor sea el transcurso de tiempo, mejor será la estabilidad del procedimiento. La columna 7 notifica los números de ejemplo de prueba y la columna 8 los números de ejemplo de prueba comparativo.

20

El ejemplo 39 muestra que la poliamida 6,6 reforzada con fibra de vidrio es estable hasta 310°C sin aditivos.

El ejemplo de prueba 40 muestra que IP-A afecta a la estabilidad de la masa fundida de poliamidas, a 300°C la masa fundida se quema inmediatamente con llamas.

5 El ejemplo comparativo 41 muestra que el recubrimiento en superficie con epóxido no mejora la estabilidad de la masa fundida del hipofosfito de aluminio cuando se usa solo (en comparación con el ejemplo comparativo 40), pero sí mejora los rendimientos del recubrimiento de hidróxido de magnesio permitiendo muy probablemente una mejor pegajosidad a la superficie de hipofosfito (véase el ejemplo comparativo 41, ejemplo 42)

Los ejemplos de prueba 43 - 46 muestran la mejora del recubrimiento de hidróxido de magnesio en la estabilidad de la masa fundida.

10

Los ejemplos de prueba 47-52 muestran la mejora de hidrotalcita sintética, benzoato de potasio y sodio, estearato de calcio y sodio. El estearato de sodio (ejemplo 50) es particularmente eficaz, debido a su doble naturaleza del recubrimiento en superficie eficaz y comportamiento parcialmente de cera es útil en recubrimientos mixtos junto con hidróxido de magnesio, mejorando la pegajosidad del recubrimiento a las partículas de hipofosfito. Los ejemplos de prueba comparativos 53-59 muestran que cianurato de melamina, borato de zinc, carbonato de calcio y sulfuro de zinc no son eficaces.

15

El ejemplo de prueba comparativo 60 y el ejemplo de prueba 61 muestran que el hidróxido de magnesio también es eficaz en la mejora de la estabilidad de la masa fundida de hipofosfito de magnesio, mientras que los ejemplos de prueba comparativos 62-64 muestran que borato de zinc, óxido de zinc y sulfuro de zinc no lo son.

20

El ejemplo de prueba 65 muestra que el recubrimiento de hidróxido de magnesio también es eficaz cuando se usa en mezclas de hipofosfito de aluminio y magnesio.

25

Los ejemplos de prueba 66-70 muestran que el hidróxido de magnesio, hidrotalcita sintética y estearato de calcio son eficaces en la mejora de la estabilidad de la masa fundida de hipofosfito de calcio en PA 6,6.

Tabla 1:

Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna	Columna	Columna	Columna	Columna 8
Tipo de hipofosfito	Cantidad de hipofosfito	PA 6,6 GF al 30%	290°C	300°C	Columna 4 5 6 7 310°C	N.º de ej.	N.º de ej. comparativo
---	---	50 gramos	>15 min.	>15 min.	>15 min.		39
IP-A	9 gramos	41 gramos	6 min.	B	ND		40
Ej. comp. 1	9,5 gramos	40,5 gramos	5 min.	ND	ND		41
Ej. 2	10 gramos	40 gramos	10 min.	ND	ND	42	
Ej. 3	9,25 gramos	40,75 gramos	8 min.	ND	ND	43	
Ej. 4	9,5 gramos	40,5 gramos	8 min.	ND	ND	44	
Ej. 5	10 gramos	40 gramos	>15 min.	8 min.	ND	45	
Ej. 6	11 gramos	39 gramos	>15 min.	>15 min.	ND	46	
Ej. 7	10 gramos	40 gramos	ND	4 min.	ND	47	
Ej. 8	10 gramos	40 gramos	>15 min.	11 min.	ND	48	
Ej. 9	10 gramos	40 gramos	>15 min.	9 min.	ND	49	
Ej. 10	10 gramos	40 gramos	>15	>15	ND	50	
Ej. 11	9,25 gramos	40,75 gramos	7 min.	ND	ND	51	
Ej. 12	9,5 gramos	40,5 gramos	8 min.	ND	ND	52	
Ej. comp. 13	11 gramos	39 gramos	4 min.	ND	ND		53
Ej. comp. 14	10 gramos	40 gramos	4 min.	ND	ND		54
Ej. comp. 15	11 gramos	39 gramos	3 min.	ND	ND		55
Ej. comp. 16	10 gramos	40 gramos	4 min.	ND	ND		56
Ej. comp. 17	11 gramos	39 gramos	4 min.	ND	ND		57
Ej. comp. 18	9,5 gramos	40,5 gramos	5 min.	ND	ND		58
Ej. comp.	11 gramos	39 gramos	4 min.	ND	ND		59

19							
IP-M	9 gramos	41 gramos	9 min.	ND	ND		60
Ej. 20	9,25 gramos	40,75 gramos	>15 min.	ND	ND		61
Ej. comp. 21	11 gramos	39 gramos	8 min.	ND	ND		62
Ej. comp. 22	10 gramos	40 gramos	6 min.	ND	ND		63
Ej. comp. 23	10 gramos	40 gramos	10 min.	ND	ND		64
Ej. 24	10 gramos	40 gramos	8 min.	6 min.	ND	65	
IP-C= 9 gramos	9 gramos	41 gramos	3 min.	ND	ND		66
Ej. 25	9,25 gramos	40,75 gramos	>15 min.	> 15min	8 min.	67	
Ej. 26	9,25 gramos	40,75 gramos	ND	8 min.	ND	68	
Ej. 27	9,25 gramos	40,75 gramos	7 min.	ND	ND	69	
Ej. 28	9,5 gramos	40,5 gramos	11 min.	ND	ND	70	
Leyenda: B = quema inmediatamente ND= No determinado							

Ejemplos de prueba y ejemplos de prueba comparativos 71 - 79

5 Se combinan los componentes notificados en la tabla 2 en una prensa extrusora de doble husillo de 20 mm con un perfil de temperatura en el intervalo de 250-270°C. Se seca el polímero 1 noche en un horno a 120°C antes de la extrusión. Tras secar por segunda vez el compuesto en las mismas condiciones se moldearon por inyección los gránulos a diferentes espesores, y se acondicionaron 5 muestras durante 24 horas a 23°C y el 50% de humedad. Se ha notificado la inflamabilidad según el procedimiento UL-94. Cuando las pruebas no cumplen la clasificación V0, V1 y V2 se les da una clasificación NC, cuando no fue posible extruir o inyectar las muestras se atribuyó una clasificación ND.

10 Los ejemplos de prueba comparativos 71-74 muestran la eficacia individual de hipofosfitos de aluminio, calcio y magnesio. El hipofosfito de aluminio es altamente eficaz (ejemplo comparativo 72), pero no es suficientemente estable en la masa fundida. El hecho es que, deteniendo la extrusora o la máquina de moldeo por inyección durante algunos minutos se producía quemado y llama. No fue posible extruir hipofosfito de calcio en absoluto (ejemplo de prueba comparativo 73), cuando el hipofosfito de magnesio muestra estabilidad satisfactoria de la masa fundida (ejemplo comparativo 74).

15 Los ejemplos de prueba 76-78 muestran que el hidróxido de magnesio recubrió los hipofosfitos de aluminio y magnesio dando como resultado el retardo de la llama satisfactorio y mejora de la estabilidad de la masa fundida en comparación con los no recubiertos.

20

Tabla 2

	Comp. 71	Comp. 72	Comp. 73	Comp. 74	Comp. 75	Ej. 76	Ej. 77	Ej. 78
PA 6,6 GF al 30%								
Irganox 1098	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
EBS	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
IP-A		18%			6%			
IP-C			18%					
IP-M				18%	14%			
Ej. 5						20%		
Ej. 6							22%	
Ej. 24								20%
UL-94 3,2 mm	NC	V0	ND	V0	V0	V0	V0	V0
UL-941,6 mm	NC	V0	ND	NC	V0	V0	V0	V0

UL-94 0,8 mm	NC	V0	ND	NC	NC	V0	NC	ND
Estabilidad de la masa fundida de Brabender a 290°C (minutos)	>15	6	2	10	6	>15	>15	8
PA 6,6 GF al 30%								
Estabilidad de la masa fundida de Brabender a 300°C (minutos)	>15	B*	B*	8	B*	8	>15	6
*Quemado, con llama ND = No determinado NC = No clasificado								

Ejemplos de prueba y ejemplos de prueba comparativos 79-87

5 Se combinan los componentes notificados en la tabla 3 en una prensa extrusora de doble husillo de 20 mm con un perfil de temperatura en el intervalo de 210-230°C. Se seca el polímero durante la noche en un horno a 120°C antes de la extrusión. Tras secar por segunda vez el compuesto en las mismas condiciones se moldearon por inyección los gránulos a diferentes espesores, y se acondicionaron 5 muestras durante 24 horas a 23°C y el 50% de humedad. Se ha notificado la inflamabilidad según el procedimiento UL-94. Cuando las pruebas no cumplen la clasificación V0, V1 y V2 se les da una clasificación NC, cuando no fue posible extruir o inyectar las muestras se atribuyó una clasificación ND.

10 Se realizaron mediciones del índice del flujo de fusión (MFI) a 250°C con una carga de 2,16 kg y se registraron tras combinar y tras 3 y 5 pases de extrusión en una prensa extrusora de doble husillo a 210-230°C en las mismas condiciones para todas las composiciones en la tabla. Se notifican las diferencias en MFI entre el valor tras 5 pases y tras combinar como Delta de MFI y representan la entidad de degradación (cuanto mayor es el número, mayor es la degradación del polímero).

15 Los ejemplos de prueba comparativos 79-82 muestran el efecto de los hipofosfitos no recubiertos en combinación con un sinergista de retardador de la llama de nitrógeno. Los rendimientos del retardador de la llama son satisfactorios, pero Delta de MFI es en el mejor caso 3 veces superior que en el ejemplo de prueba comparativo 79 (blanco).

20 El ejemplo de prueba comparativo 83 y el ejemplo de prueba 84 muestran el efecto positivo del recubrimiento en superficie durante la trituración en comparación con la simple combinación de polvo en una extrusora, ambos en cuanto al retardo de la llama y la degradación del polímero.

25 Los ejemplos de prueba 85-87 muestran que es posible reducir la degradación del polímero y mantener excelente rendimientos del retardador de la llama especialmente usando hipofosfito de aluminio o mezclas de hipofosfito de aluminio y magnesio recubierto según la presente invención.

Tabla 3:

	Comp. 79	Comp. 80	Comp. 81	Comp. 82	Comp. 83	Ej. 84	Ej. 85	Ej. 86	Ej. 87
PBT GF al 30%									
PTS	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
IP-A		12%			12%				
IP-C			12%						
IP-M				12%					
Magnifin H5					1%				
Ej. 31						13%			
Ej. 32							15%		
Ej. 33								15%	
Ej. 34									15%

Melagard MC25		12%	12%	12%	11%	11%	5%	5%	5%
PBT GF al 30%									
UL-94 3,2 mm	NC	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V0	V0
UL-94 1,6 mm	NC	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V0	V0
UL-94 0,8 mm	NC	V-2	NC	NC	V2	V2	V2	V2	V2
MFI	22	20	48	21	24	25	20	19	22
MFI tras 3 extrusiones	24	36	160	26	30	25	22	21	24
MFI tras 5 extrusiones	26	50	>230	33	38	32	25	23	28
Delta MFI (5 ext-0 ext)	4	30	>200	12	14	7	5	4	6
NC = No clasificado									

Ejemplos de prueba y ejemplos de prueba comparativos 88 - 92

- 5 Se combinan los componentes notificados en la tabla 4 en una prensa extrusora de doble husillo de 20 mm con un perfil de temperatura en el intervalo de 210-230°C. Se seca el polímero durante la noche en un horno a 120°C antes de la extrusión. Tras secar por segunda vez el compuesto en las mismas condiciones se moldearon por inyección los gránulos a diferentes espesores, y se acondicionaron 5 muestras durante 24 horas a 23°C y el 50% de humedad. Se ha notificado la inflamabilidad según el procedimiento UL-94. Cuando las pruebas no cumplen la clasificación V0, V1 y V2 se les da una clasificación NC, cuando no fue posible extruir o inyectar las muestras se atribuyó una clasificación ND.
- 10 Se realizaron mediciones del índice del flujo de fusión (MFI) a 250°C con una carga de 2,16 kg y se registraron tras combinar y tras 3 y 5 pases de extrusión en una prensa extrusora de doble husillo a 210-230°C en las mismas condiciones para todas las composiciones en la tabla. Se notifican las diferencias en MFI entre el valor tras 5 pases y tras combinar como Delta de MFI y representan la entidad de degradación (cuanto mayor es el número, mayor es la degradación del polímero).
- 15 Se midieron las propiedades mecánicas usando un instrumento Instron 45045, en las mismas condiciones para todas las fórmulas en la tabla y según las normativas ISO 527-1 e ISO 179-1.
- 20 Se prefieren enormemente valores altos de impacto de Charpy, resistencia a la tracción en rotura, alargamiento en rotura y módulo de flexión y se muestran mediante los ejemplos de prueba 89-92 cuando se comparan con el ejemplo de prueba 88.

Tabla 4

	Comp.88	Ej.89	Ej.90	Ej.91	Ej.92
PBT no cargado					
PTS	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
IP-A	18%				
Ej. 35		18%			
Ej. 36			18%		
Ej. 37				18%	
Ej. 38					18%
Melagard MC-25	6%	6%	6%	6%	6%
Impacto de Charpy 23°C (KJ/m2)	2,05	2,02	2,40	2,17	2,09
T.S. en rotura (Mpa)	45,6	49,1	48,9	49,7	49,2
E.B. en rotura	2,5	3,4	3	3,4	2,8

ES 2 365 987 T3

(%)					
Módulo E (Mpa)	3441	3439	3410	3393	3453
UL-94 3,2 mm	V0	V0	V0	V0	V0
UL-94 1,6 mm	V2	V2	V2	V0	V0
UL-94 0,8 mm	V2	V2	V2	V2	V2
MFR 250°C	20,0	20,1	20,9	25,8	25,4
MFI 250°C tras 3 extrusiones	26,8	20,3	25,4	27,2	29,7
MFI 250°C tras 5 extrusiones	35,9	32,2	31,1	31,3	35,1
Delta de MFI (5 ext-0 ext)	15,9	12,1	10,3	5,5	9,7

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sal metálica del ácido hipofosforoso caracterizada porque se recubre en superficie con al menos un compuesto seleccionado de:
- (a) hidratos de metal alcalino o alcalinotérreo;
- (b) hidrotalcita o compuestos de tipo hidrotalcita; y
- 10 (c) sales de ácido orgánico de metal alcalino o alcalinotérreo.
2. Sal metálica del ácido hipofosforoso según la reivindicación 1, que se selecciona de sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, naturales o sintéticas, del ácido hipofosforoso.
- 15 3. Sal metálica del ácido hipofosforoso según la reivindicación 2, que se selecciona de hipofosfito de magnesio, hipofosfito de calcio e hipofosfito de aluminio.
4. Sal metálica del ácido hipofosforoso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque se recubre en superficie por uno o más compuestos seleccionado de hidróxido de magnesio, hidrotalcita sintética, benzoato de sodio, benzoato de potasio, estearato de sodio y estearato de calcio.
- 20 5. Sal metálica del ácido hipofosforoso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la razón de sal metálica del ácido hipofosforoso/compuestos de (a) a (c) es desde 100/1 hasta 5/1 (p/p).
- 25 6. Procedimiento para la preparación de la sal metálica del ácido hipofosforoso según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque una sal metálica del ácido hipofosforoso se recubre en superficie poniendo en estrecho contacto la sal metálica del ácido hipofosforoso y uno o más compuestos de (a) a (c) según la reivindicación 1, seguido por filtración y secado del producto así obtenido.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, que se lleva a cabo en un disolvente.
8. Procedimiento para la preparación de la sal metálica del ácido hipofosforoso según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque una sal metálica del ácido hipofosforoso se recubre en superficie mediante trituración mecánica en una máquina de molienda y mezclando opcionalmente en una mezcladora mecánica de velocidad lenta o alta.
- 35 9. Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 8, en el que se añade un agente aglutinante.
10. Uso de la sal metálica del ácido hipofosforoso según las reivindicaciones 1 a 5, como retardador de la llama en composiciones poliméricas termoplásticas, poliésteres o poliamidas, o bien reforzados o bien no reforzados con fibras de vidrio.
- 40 11. Composición polimérica que comprende al menos una sal metálica del ácido hipofosforoso según las reivindicaciones 1 a 5.
- 45 12. Composición polimérica según la reivindicación 11, caracterizada porque comprende hipofosfito de aluminio o una mezcla de hipofosfito de aluminio y magnesio recubierto en superficie según la reivindicación 1.
13. Composición polimérica según la reivindicación 12, caracterizada porque la razón de composición polimérica/sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie varía desde 50/1 hasta 1/1 (p/p).
- 50 14. Composición polimérica según la reivindicación 13, caracterizada porque la razón de composición polimérica/sales metálicas del ácido hipofosforoso recubiertas en superficie varía desde 20/1 hasta 3/1 (p/p).
15. Composición polimérica según las reivindicaciones 11 a 14, caracterizada porque comprende además una resina epoxídica y/o un aglutinante orgánico.
- 55 16. Composición polimérica según las reivindicaciones 11 a 15, caracterizada porque comprende más de una sal metálica del ácido hipofosforoso recubierta en superficie según las reivindicaciones 1 a 5.
- 60 17. Composición polimérica según las reivindicaciones 11 a 16, en la que el polímero se selecciona de poliésteres y poliamidas.
18. Composición polimérica según las reivindicaciones 11 a 17, en la que el polímero es poli(tereftalato de butileno) (PBT).
- 65

19. Composición polimérica según las reivindicaciones 11 a 18, que comprende además un retardador de la llama que contiene nitrógeno.
20. Aditivo retardador de la llama para composiciones poliméricas que comprende al menos una sal metálica del ácido hipofosforoso recubierta en superficie según las reivindicaciones 1 a 5.
21. Artículo fabricado de una composición polimérica según las reivindicaciones 11 a 19.