

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 169**

51 Int. Cl.:
C08L 53/02 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07791547 .8**
96 Fecha de presentación: **30.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2048198**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE RESINA RETARDANTE DE LA LLAMA.**

30 Prioridad:
03.08.2006 JP 2006212645

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.02.2012

73 Titular/es:
ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
1-105, KANDA JINBOCHO CHIYODA-KU
TOKYO 101-8101, JP

72 Inventor/es:
ARAKI, Yoshifumi;
SATO, Takashi y
HISASUE, Takahiro

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 375 169 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

Composición de resina retardante de la llama

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina retardante de la llama que puede utilizarse para un material de recubrimiento para hilo y cable eléctricos, y similares.

10 Antecedentes técnicos

Existe una necesidad del material de recubrimiento para un hilo y cable eléctricos que no contenga halógenos, que sea económico, que tenga una baja gravedad específica, que sea retardante de la llama, resistente al calor y flexible, y que soporte altas productividades. El documento no de patente 1 y el documento de patente 1 proponen composiciones de resina retardantes de la llama que comprenden éter de polifenileno, que es rígida, de baja fluidez, de alta estabilidad dimensional y alta capacidad de retardo de la llama; y un copolímero hidrogenado, que es de alta flexibilidad, y fácilmente moldeado por extrusión, que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado; y un retardante de la llama de fósforo.

20 Entre las composiciones de resina retardantes de la llama propuestas, reducir un contenido del éter de polifenileno en la composición es una táctica para responder a los requisitos de flexibilidad y productividad para materiales de recubrimiento. Sin embargo, la capacidad de retardo de la llama se reduce si el contenido de éter de polifenileno se reduce. Por otro lado, si un contenido total del retardante de la llama aumenta para mejorar la capacidad de retardo de la llama, surge el problema de exudación del retardante de la llama en la composición de resina con el paso del tiempo.

Además, cuando un hilo o cable eléctrico entra en contacto con la carcasa o cubierta, que está hecha de resina ABS o policarbonato, para un aparato eléctrico doméstico o dispositivo electrónico de consumo, el retardante de la llama y/o plastificante migran al interior de la carcasa o cubierta. Esto causa un aspecto defectuoso.

30 Respecto a dicha resina retardante de la llama, se han propuesto diversas composiciones.

El documento de patente 1 propone un retardante de la llama que comprende una mezcla de fosfato de amonio, un hidróxido metálico y un éster de fosfato. Sin embargo, tal como se describe en el documento no de patente 2, el fosfato de amonio generalmente tiene una baja resistencia al calor y una alta higroscopicidad. Además, los ésteres de fosfato son propensos a la exudación en la superficie de la composición.

El documento de patente 2 propone una composición de resina retardante de la llama que comprende 15 partes en peso o más pero menos de 45 partes en peso de éter de polifenileno, de 0 a 30 partes en peso de un polímero de estireno, de 10 a 60 partes en peso de un copolímero hidrogenado que contiene un bloque copolimérico obtenido mediante una hidrogenación de un copolímero que comprende una unidad monomérica de dieno conjugado y una unidad monomérica de vinilo aromático, y de 3 a 40 partes en peso de un retardante de la llama de tipo fósforo seleccionado entre fósforo rojo, ésteres de fosfato, compuestos de fosfaceno y compuestos de fosforamida. Sin embargo, las composiciones propuestas como ejemplos muestran una baja flexibilidad, una tendencia distinta a que se produzca exudación, y una tendencia distinta a que se produzca la migración de componentes después del contacto con otra resina tal como ABS.

El documento de patente 3 da a conocer una composición de resina retardante de la llama que contiene un compuesto que contiene fósforo, resina aromática, un compuesto que contiene nitrógeno, una sal metálica de un ácido inorgánico y un compuesto que tiene un grupo funcional que es reactivo con el átomo de hidrógeno activo o un compuesto que repele el agua. Sin embargo, no hay ninguna mención de un copolímero hidrogenado que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado. Por lo tanto, la productividad y la flexibilidad son inadecuadas.

55 Documento no de patente 1: Leading Edge Ecomaterials [Ecomateriales de vanguardia] de Takashi YOSHIDA, Japan Electric Cable Technology Center, Inc., p. 31 (2004)

Documento no de patente 2: Flame Retardant Technology of Polymeric Materials [Tecnología de retardo de la llama de materiales poliméricos] Hitoshi NISHIZAWA de Hitoshi NISHIZAWA, CMC Publishing Co., Ltd. (2002)

60 Documento de patente 1: Publicación Internacional No. 2005/097900

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2006-225477

65 Documento de patente 3: Publicación Internacional No. 2003/046084

Características de la invención

Problemas a resolver mediante la presente invención

- 5 Un objetivo de la presente invención es dar a conocer una composición de resina retardante de la llama que simultáneamente (1) soporta altas productividades, (2) es resistente a la exudación por el retardante de la llama presente en la composición, (3) es resistente a la migración de sus componentes a otra resina, tal como ABS, (4) muestra una alta capacidad de retardo de la llama y (5) muestra alta flexibilidad.
- 10 Medios para resolver los problemas
- Los inventores de la presente invención llevaron a cabo un exhaustivo e intensivo estudio para conseguir el objetivo descrito anteriormente y apuntaron a la presente invención como resultado.
- 15 Concretamente, la presente invención es de la siguiente manera.
- (1)
- 20 Una composición de resina, que comprende los componentes (A), (B), (C) y (D), en la que, en base a un contenido total de los componentes (A), (B), (C) y (D), un contenido (<A>) del componente (A), que es un éter de polifenileno, es el 10% en peso o más pero menos del 45% en peso, un contenido () del componente (B), que es un copolímero hidrogenado que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, es el 20% en peso o más, un contenido (<C>) del componente (C), que es una resina de estireno y/o resina de olefina, es el 0% en peso o más, y un contenido (<D>) del componente (D), que es un fosfinato metálico, es el 2% en peso o más,
- 25 en la que el contenido <A> del componente (A) y el contenido del componente (B) cumplen la siguiente fórmula:
- 30 $\langle B \rangle > 1,5 \times \langle A \rangle$ (1)
- y en la que la composición de resina tiene una dureza Shore A medida según la Norma JIS K 6253 de 95° o menos.
- (2)
- 35 La composición de resina según (1), en la que el componente (C) es una resina de estireno y el contenido <C> es el 3% en peso o más.
- (3)
- 40 La composición de resina según (1) o (2), en la que el componente (B) comprende (B1) un bloque polimérico que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y (B2) un bloque copolimérico hidrogenado que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado; y un contenido de la unidad monomérica de vinilo aromático en el (B2) es el 20% en peso o más.
- 45 (4)
- La composición de resina según cualquiera de (1) a (3), en la que un contenido de la unidad monomérica de vinilo aromático en el componente (B) es el 35% en peso o más.
- 50 (5)
- La composición de resina según cualquiera de (1) a (4), que comprende además un compuesto que contiene un grupo nitrógeno como componente (E) que es un retardante de la llama a base de fósforo diferente de fosfinato metálico.
- 55 (6)
- La composición de resina según (5), que comprende un polifosfato de melamina como componente (E).
- 60 (7)
- Un material de recubrimiento para hilo y cable eléctricos, que comprende la composición de resina según cualquiera de (1) a (6).
- 65 Realizaciones adicionales de la presente invención se describen en las reivindicaciones adjuntas.

Ventaja de la invención

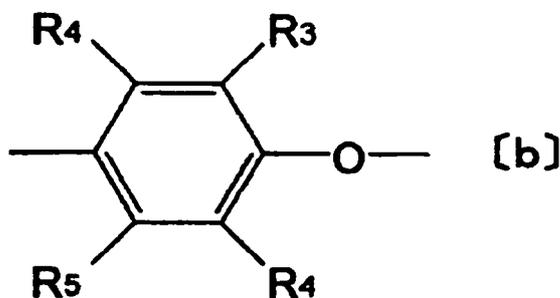
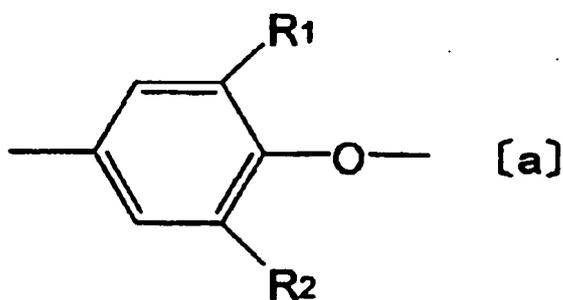
La composición de resina retardante de la llama de la presente invención puede proporcionar simultáneamente las siguientes propiedades: la capacidad de soportar altas productividades, resistencia a la exudación por el retardante de la llama presente en la composición, resistencia a la migración de sus componentes a otra resina (por ejemplo, ABS), alta capacidad de retardo de la llama y alta flexibilidad.

Mejor modo de llevar a cabo la presente invención

La presente invención se refiere a una composición de resina que comprende los componentes (A), (B), (C) y (D).

Un homopolímero o copolímero que tiene la siguiente fórmula general <a> y/o la siguiente fórmula general como unidad repetida o unidades repetidas en su interior puede utilizarse como componente (A) de la presente invención, que es un éter de polifenileno.

15



20

(en la que, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ representan residuos monovalentes tales como un grupo alquilo C₁₋₄, grupo arilo, halógeno, hidrógeno y similares, en la que R₅ y R₆ no son simultáneamente hidrógeno.)

25

Los ejemplos típicos del homopolímero de éter de polifenileno pueden incluir éter de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno), éter de poli(2-metil-6-etil-1,4-fenileno), éter de poli(2,6-dietil-1,4-fenileno), éter de poli(2-etil-6-n-propil-1,4-fenileno), éter de poli(2,6-di-n-propil-1,4-fenileno), éter de poli(2-metil-6-n-butil-1,4-fenileno), éter de poli(2-etil-6-isopropil-1,4-fenileno), éter de poli(2-metil-6-cloroetil-1,4-fenileno), éter de poli(2-metil-6-hidroxi-etil-1,4-fenileno), y similares.

30

Los ejemplos del copolímero de éter de polifenileno pueden incluir copolímeros de éter de polifenileno que están compuestos principalmente por la estructura de éter de fenileno, tales como copolímeros de 2,6-dimetilfenol con 2,3,6-trimetilfenol u o-cresol, copolímeros de 2,3,6-trimetilfenol con o-cresol, y similares.

35

Además, en la medida que no se aleja de lo esencial de la presente invención, el éter de polifenileno puede incorporar diversas estructuras de éter de fenileno, que se han propuesto previamente para una posible inclusión en éteres de polifenileno. Los ejemplos de dichas estructuras de éter de fenileno propuestas para inclusión en pequeñas cantidades pueden incluir la unidad de éter de 2-(N-aquil-N-fenilaminometil)-6-metilfenileno y la unidad de éter de 2-(dialquilaminometil)-6-metilfenileno descrita en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. S63-301222 y similares.

Además, los ejemplos de los anteriores copolímeros pueden incluir un éter de polifenileno en el que pequeñas

cantidades de difenoquinona están unidas a la cadena principal. Además, los ejemplos de los copolímeros anteriores pueden incluir un éter de polifenileno que ha sido modificado mediante un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono, como se describe en las solicitudes de patente japonesa abiertas a inspección pública Nos. H2-276823, S63-108059, S59-59724 y similares.

5 Los ejemplos de los copolímeros anteriores pueden incluir un copolímero obtenido injertando un compuesto de estireno en los éteres de polifenileno mencionados anteriormente. Los ejemplos de los copolímeros anteriores pueden incluir copolímeros obtenidos mediante la polimerización por injerto de estireno, α -metilestireno, viniltolueno, cloroestireno y similares en el éter de polifenileno.

10 Para mejorar la resistencia al calor de la composición de resina y la resistencia a la exudación del retardante de la llama que contiene fósforo, el éter de polifenileno puede modificarse mediante un agente modificante que contiene un grupo polar. Este éter de polifenileno modificado se refiere a un éter de polifenileno que ha sido modificado con, como mínimo, un agente modificante que tiene en su estructura molecular, como mínimo, un doble enlace o triple enlace carbono-carbono y, como mínimo, un grupo carboxilo, grupo anhídrido de ácido, grupo amino, grupo hidroxilo, grupo glicídilo o similares.

15 El peso molecular promedio en número del éter de polifenileno es preferentemente de 2000 o más desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama y la resistencia al calor, y es preferentemente de 40000 o menos desde el punto de vista de una productividad. El intervalo de 10000 a 40000 es más preferente, y el intervalo de 20000 a 30000 es aún más preferente. Dos o más especies que tienen diferentes pesos moleculares promedio en número pueden mezclarse para mejorar, por ejemplo, la procesabilidad, siempre que el peso molecular promedio en número de la mezcla esté en el intervalo mencionado anteriormente.

20 El contenido <A> del componente (A), que es un éter de polifenileno, en base al contenido total de los componentes (A), (B), (C) y (D), debe ser el 10% en peso o más desde los puntos de vista de la capacidad de retardo de la llama, la resistencia al calor y la resistencia a la exudación. El contenido <A> debe ser menor del 45% en peso desde el punto de vista de la productividad y la flexibilidad y baja gravedad específica. El intervalo del 15% en peso al 40% en peso es preferente, el intervalo del 15% en peso al 30% en peso es más preferente, y el intervalo del 15% en peso al 25% en peso es aún más preferente. La reducción de peso puede obtenerse cuando la gravedad específica es baja. Como resultado, el coste por volumen puede reducirse.

25 El copolímero hidrogenado que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado en el componente (B) es el hidrogenado de un copolímero que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado.

30 La expresión "que comprende principalmente" utilizada en el presente documento se refiere al 60% en peso o más. Un contenido de la unidad monomérica de vinilo aromático y la unidad monomérica de dieno conjugado en el copolímero hidrogenado (B) es preferentemente el 80% en peso o más, y más preferentemente el 90% en peso o más.

Los ejemplos del monómero de vinilo aromático pueden incluir un monómero tal como estireno, p-metilestireno, tert-butilestireno, α -metilestireno, 1,1-difeniletileno y similares. Entre estos materiales, el estireno es preferente.

35 Los ejemplos de la unidad monomérica de dieno conjugado pueden incluir butadieno, isopreno y similares. Entre estos materiales, butadieno es preferente desde el punto de vista de la resistencia a la exudación.

Desde el punto de vista de la productividad, la proporción de hidrogenación para este copolímero hidrogenado (B) es preferentemente el 50% en moles o más de los dobles enlaces en el dieno conjugado, más preferentemente el 70% en moles o más, aún más preferentemente el 85% en moles o más, y de la forma más preferente el 95% en moles.

40 El peso molecular promedio en peso del copolímero hidrogenado (B) es preferentemente 5×10^4 o más desde el punto de vista de la resistencia al calor, y es preferentemente 40×10^4 o menos desde el punto de vista de la productividad y la flexibilidad. El intervalo de 7×10^4 a 30×10^4 es más preferente y el intervalo de 12×10^4 a 25×10^4 es más preferente.

45 La unidad monomérica de vinilo aromático es preferentemente el 35% en peso o más del copolímero hidrogenado (B) desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama, y es preferentemente el 80% en peso o menos desde el punto de vista de conseguir una alta flexibilidad y una alta productividad. El intervalo del 40% en peso al 70% en peso es más preferente, y el intervalo del 50% en peso al 65% en peso es aún más preferente.

Desde el punto de vista de la flexibilidad del hilo o cable eléctrico, el máximo de la tangente δ en medición viscoelástica dinámica en el copolímero hidrogenado (B) está preferentemente presente en el intervalo de -30°C a 30°C , y más preferentemente presente en el intervalo de -20°C a 20°C .

50 El contenido del componente (B), que es un copolímero hidrogenado, en base al contenido total de los

componentes (A), (B), (C) y (D), debe ser el 20% en peso o más para los fines de la flexibilidad, la productividad y baja gravedad específica. Éste es preferentemente el 85% en peso o menos desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama, la productividad y la resistencia a la exudación. Éste es más preferentemente el 30% en peso o más y el 80% en peso o menos, aún más preferentemente el 40% en peso y el 70% en peso o menos, y de la forma más preferente el 50% en peso o más.

Desde el punto de vista de la flexibilidad, la productividad o la baja gravedad específica, la relación entre el contenido <A> de éter de polifenileno y el contenido de copolímero hidrogenado cumple $1,5 \times \langle A \rangle < \langle B \rangle$. Preferentemente, la relación cumple $2 \times \langle A \rangle < \langle B \rangle$, y más preferentemente, la relación cumple $2,5 \times \langle A \rangle < \langle B \rangle$.

El ejemplo de un método de producción del copolímero hidrogenado (B) puede incluir un método de polimerización de estireno utilizando un compuesto de litio orgánico como iniciador de la polimerización en un disolvente de hidrocarburos inerte, seguido de la copolimerización de estireno con butadieno. Además, dependiendo del caso particular, estas etapas se repiten, o un agente de acoplamiento apropiado se añade al sistema de polimerización en una cantidad prescrita en referencia al compuesto de litio orgánico. Como resultado, se obtiene un copolímero no hidrogenado.

La desactivación de la especie activa se provocará mediante la adición a la solución de reacción de agua, alcohol, ácido o similares. A continuación, el doble enlace insaturado en el dieno conjugado se hidrogena mediante un método conocido. La solución, por ejemplo, es extraída con vapor para separar el disolvente de polimerización y el copolímero hidrogenado (B) se obtiene mediante secado.

Un inhibidor de la oxidación seleccionado opcionalmente puede añadirse al copolímero hidrogenado (B).

Además, desde el punto de vista de la resistencia a la exudación, la resistencia al calor y la resistencia mecánica, el copolímero hidrogenado (B) preferentemente contiene, como mínimo, un bloque polimérico (B1) que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático. El copolímero hidrogenado (B) contiene más preferentemente, como mínimo, dos bloques poliméricos (B1).

Además, desde el punto de vista de la resistencia a la exudación, la resistencia al calor, y la resistencia mecánica, un contenido del bloque polimérico (B1) en el copolímero hidrogenado (B) es preferentemente el 5% en peso o más. El contenido del bloque polimérico (B1) es preferentemente el 40% en peso o menos desde el punto de vista de la flexibilidad y la productividad. El intervalo del 10% en peso al 30% en peso es más preferente, y el intervalo del 10% en peso al 25% en peso es aún más preferente.

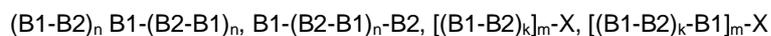
El bloque polimérico (B1) que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático se refiere a un bloque polimérico que tiene un peso molecular promedio en peso de 2000 o más. El peso molecular promedio en peso de (B1) es preferentemente de 4000 o más, desde el punto de vista de la resistencia a la exudación, la resistencia al calor, y la resistencia mecánica mostrada por la composición de resina, y preferentemente no es mayor de 70000 desde la perspectiva de la productividad y la flexibilidad. El intervalo de 6000 a 50000 es más preferente, y el intervalo de 10000 a 20000 es aún más preferente.

Desde el punto de vista de la flexibilidad y la capacidad de retardo de la llama, el copolímero hidrogenado (B) preferentemente contiene un bloque copolimérico hidrogenado (B2) obtenido mediante la hidrogenación de un bloque copolimérico de unidad monomérica de vinilo aromático/unidad monomérica de dieno conjugado. Un contenido del bloque copolimérico (B2) en el copolímero hidrogenado (B) es preferentemente el 20% en peso o más. El contenido es más preferentemente el 40% en peso o más, y aún más preferentemente el 60% en peso o más.

Un contenido de la unidad monomérica de vinilo aromático en el bloque copolimérico hidrogenado (B2) es preferentemente el 20% en peso o más desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama y la flexibilidad, y es preferentemente el 95% en peso o menos desde el punto de vista de la flexibilidad. Del 35% en peso al 90% en peso es más preferente, y del 45% en peso al 80% en peso es más preferente.

Un método de producción de la parte del bloque copolimérico hidrogenado (B2) puede incluir, aunque sin constituir limitación, un método de copolimerización en el que el monómero de vinilo aromático y el monómero de dieno conjugado se añaden simultáneamente en una polimerización aniónica.

Los ejemplos de estructuras preferentes para el copolímero hidrogenado (B) pueden incluir estructuras representadas mediante las siguientes fórmulas generales.



X representa el residuo de un agente de acoplamiento tal como tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, aceite de soja epoxidado, un compuesto de hidrocarburo polihalogenado, un compuesto de éster carboxilado, un compuesto de polivinilo, un compuesto de epoxi a base de bisfenol, un compuesto de alcóxido silano, un compuesto de silano halogenado, un compuesto a base de éster y similares; o el residuo de un iniciador tal como un compuesto de

organolitio multifuncional. n, k, y m son cada uno números enteros con valores de 1 o más, y generalmente son de 1 a 5. Cualesquiera estructuras representadas por las fórmulas generales mencionadas anteriormente también pueden utilizarse en combinación.

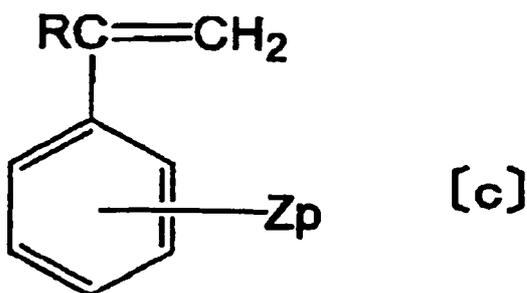
- 5 Un bloque hidrogenado que comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado también puede estar presente en el copolímero hidrogenado (B) para mejorar la flexibilidad y similares.

Una distribución de la unidad monomérica de vinilo aromático en el bloque copolimérico hidrogenado (B2) en las fórmulas generales anteriores no está limitada particularmente y puede ser aleatoria, uniforme, que disminuye gradualmente o escalonada. El bloque copolimérico (B2) también puede contener una serie de regiones en las que la unidad monomérica de vinilo aromático está distribuida uniformemente y/o una serie de regiones en las que la unidad monomérica de vinilo aromático está presente en una distribución que disminuye gradualmente. El bloque copolimérico hidrogenado (B2) también puede contener una serie de segmentos que tienen diferentes contenidos de unidad monomérica de vinilo aromático. No existe ninguna limitación particular a la distribución de los dobles enlaces derivados del compuesto de dieno conjugado que no hayan sufrido hidrogenación.

Una resina de estireno y/o una resina de olefina pueden añadirse como componente (C) para mejorar la resistencia al calor, la productividad o la economía, según surja la necesidad.

- 20 La resina de estireno se refiere a un polímero obtenido mediante la polimerización, en presencia o ausencia de un polímero gomoso, de un compuesto de estireno y posiblemente un compuesto que es copolimerizable con el compuesto de estireno.

25 El compuesto de estireno se refiere a un compuesto representado mediante la siguiente fórmula general (c).



(en la que, R representa hidrógeno, alquilo inferior o halógeno; Z se selecciona entre el grupo que comprende vinilo, hidrógeno, halógeno y alquilo inferior; y p es un número entero de 0 a 5).

- 30 Los ejemplos del compuesto de estireno pueden incluir estireno, α -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, monocloroestireno, p-metilestireno, p-tert-butilestireno, etilestireno, y similares. Los ejemplos del compuesto copolimerizable con el compuesto de estireno pueden incluir ésteres de metacrilato tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y similares; compuestos de nitrilo insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y similares; y anhídridos de ácidos tales como anhídrido maleico y similares.

40 Los ejemplos del polímero gomoso pueden incluir gomas a base de dieno conjugado, copolímeros de compuesto de dieno conjugado/vinilo aromático y sus hidrogenados, gomas a base de copolímero de etileno-propileno y similares. Los ejemplos preferentes de las resinas de estireno para la presente invención pueden incluir poliestireno y poliestireno reforzado con goma.

45 La resina de olefina es una resina de olefina conocida. Los ejemplos de la misma pueden incluir un homopolímero de un monómero olefínico tal como polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno y similares; y un copolímero de tipo etileno-propileno, o un copolímero que contiene un monómero olefínico tal como copolímero de etileno-acrilato de etilo y similares.

Las resinas de olefina preferentes son polipropilenos de baja cristalinidad y copolímeros de tipo etileno-propileno.

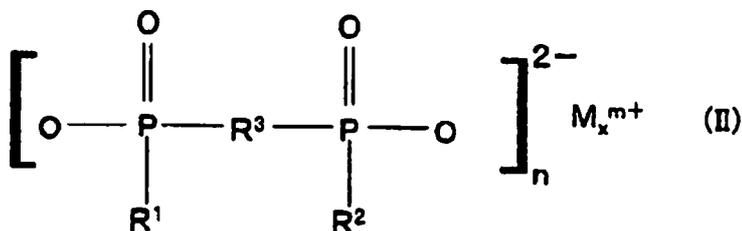
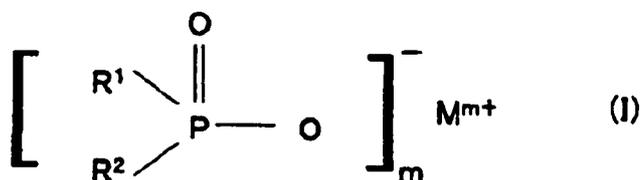
50 La resina de estireno y/o la resina de olefina puede ser un componente líquido a una temperatura ambiente.

Un contenido <C> de la resina de estireno y/o la resina de olefina (C), en base al contenido total de los componentes (A), (B), (C) y (D), es preferentemente el 3% en peso o más desde el punto de vista de la productividad, y es preferentemente el 40% en peso o menos desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama. El contenido <C> es preferentemente el 5% en peso o más y el 30% en peso o menos, más preferentemente el 8% en

peso o más y el 30% en peso o menos.

El fosfinato metálico (D) se refiere a sales de fosfinato representadas mediante la siguiente fórmula (I) y sales de difosfinato representadas mediante la siguiente fórmula (II).

5



(en la que, R¹ y R² representan alquilo y/o arilo C₁₋₆ de cadena lineal o ramificado, y pueden ser iguales o diferentes entre sí;

10

R³ representa alquileno C₁₋₁₀, arileno, alquilarileno o arilalquileno C₆₋₁₀ de cadena lineal o ramificada;

M representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, y/o una base nitrogenada protonada;

15

m es de 1 a 4;

n es de 1 a 4; y

x es de 1 a 4.)

20

Preferente entre los anteriores desde el punto de vista de facilidad de adquisición es cualquiera seleccionado entre el grupo que comprende la sal de zinc, sal de aluminio, sal de titanio, sal de zirconio y sal de hierro. La sal de aluminio es más preferente desde el punto de vista de la disponibilidad.

25

Un agente auxiliar puede añadirse a un agregado y/o partículas primarias del fosfinato metálico (D); el agente auxiliar es un polímero o copolímero a base de vinilpirrolidona, acetato de vinilo, o vinilcaprolactama, o una mezcla de los mismos, y/o un polímero o copolímero a base de epóxido, uretano, acrilato, éster, amida, estearato, olefina, un derivado de celulosa o una mezcla de los mismos.

30

Un tamaño de partícula promedio del fosfinato metálico (D) es preferentemente de 0,2 μm o más desde el punto de vista de las características de manejo, y es preferentemente 50 μm o menos desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama y la homogeneidad de la superficie del producto. El tamaño de partícula promedio es preferentemente de 0,5 μm o más pero 40 μm o menos, más preferentemente 1 μm o más pero 10 μm o menos.

35

Un contenido <D> del fosfinato metálico (D), en base al contenido total de los componentes (A), (B), (C) y (D), debe ser el 2% en peso o más desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama. Mientras tanto, el 20% en peso o menos es preferente desde el punto de vista de la flexibilidad y la productividad. El intervalo del 3% en peso al 15% en peso es más preferente, y el intervalo del 4% en peso al 10% en peso es aún más preferente.

40

La composición de resina de la presente invención también puede comprender un retardante de la llama a base de fósforo diferente de fosfinato no metálico (E) con el fin de la reducción del coste o la capacidad de retardo de la llama y la productividad. Un contenido del retardante de la llama a base de fósforo diferente de fosfinato metálico (E), en base a la cantidad total de los componentes (A), (B), (C), (D) y (E), es preferentemente el 2% en peso o más pero es preferentemente el 25% en peso o menos desde el punto de vista de la resistencia a la exudación. El intervalo del 2% en peso al 10% en peso es más preferente y el intervalo del 2% en peso al 5% en peso es aún más preferente.

45

Los ejemplos del retardante de la llama de tipo fósforo diferente de fosfinato no metálico (E) puede incluir compuestos de fosforamida tales como fósforo rojo, ésteres de fosfato y similares; y compuestos que contienen el anillo de triazina y similares.

5 Entre los compuestos que contienen un grupo nitrógeno, lo más preferente es utilizar polifosfato de melamina que contiene un anillo de triazina desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama.

10 El polifosfato de melamina se forma a partir de melamina y ácido fosfórico. Los ejemplos pueden incluir un ácido polimetafosfórico cíclico que se conocen como ácidos fosfóricos condensados; y la sal de adición equimolar entre melamina y un ácido polifosfórico de cadena lineal. Un grado de condensación n en estos ácidos polifosfóricos no está particularmente limitado, y está generalmente en el intervalo de 3 a 50 y habitualmente es de 5 a 30.

15 Desde el punto de vista de la capacidad de retardo de la llama y la dispersabilidad, un tamaño de partícula del polifosfato de melamina es preferentemente de 0,5 μm o más pero de 40 μm o menos.

20 Los ejemplos del éster de fosfato pueden incluir fosfato de trifenilo, bisdodecilsfosfato de fenilo, bisneopentilsfosfato de fenilo, bis(3,5,5'-trimetilhexilsfosfato) de fenilo, difenilsfosfato de etilo, di(p-tolilsfosfato) de 2-etilhexilo, p-tolilsfosfato de bis(2-etilhexilo), fosfato de tritolilo, fenilsfosfato de bis(2-etilhexilo), fosfato de tri(nonilfenilo), p-tolilsfosfato de di(dodecilo), fosfato de tricresilo, fenilsfosfato de dibutilo, difenilsfosfato de 2-cloroetilo, bis(2,5,5'-trimetilhexil) fosfato de p-tolilo, difenilsfosfato de 2-etilhexilo, bis(difenilsfosfato) de bisfenol A, (3-hidroxifenil)fosfato de difenilo, bis(dicresil fosfato) de bisfenol A, bis(difenilsfosfato) de resorcinol, bis(dixilenilsfosfato) de resorcinol, difenilsfosfato de 2-naftilo, difenilsfosfato de 1-naftilo, fenilsfosfato de di(2-naftilo) y similares.

25 Entre los anteriores, los siguientes son preferentes desde el punto de vista de la productividad, la volatilidad y la resistencia al calor: fosfato de trifenilo y compuestos de éster de fosfato a base de resorcinol o bisfenol A, tales como un compuesto de éster de fosfato compuesto principalmente por bis(difenilsfosfato) de bisfenol A (CR741 fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.) y un compuesto de éster de fosfato compuesto principalmente por bis(dixilenilsfosfato) de resorcinol (PX200 fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.).

30 Desde el punto de vista de la productividad, la flexibilidad, la capacidad de retardo de la llama y baja gravedad específica, el contenido total de los componentes (A), (B), (C) y (D) en la composición de resina de la presente invención es preferentemente el 65% en peso o más de la composición de resina. El contenido total es más preferentemente el 75% en peso o más, aún más preferentemente el 85% en peso o más; y aún más preferentemente el 90% en peso.

Otros compuestos pueden ser un retardante de la llama auxiliar, véase más adelante, y otros aditivos como se describen a continuación.

40 La composición de resina de la presente invención puede comprender un agente auxiliar retardante de la llama en forma de un inhibidor del goteo conocido, que está presente preferentemente en el intervalo del 0,1% en peso al 5% en peso en la composición y más preferentemente en el intervalo del 0,3% en peso al 3% en peso, según surja la necesidad.

45 Los ejemplos preferentes del inhibidor del goteo pueden incluir inhibidores del goteo que forman una estructura fibrilar en el éter de polifenileno, tal como se representa mediante politetrafluoroetileno (PTFE).

50 Entre los PTFE, los siguientes PTFE altamente dispersables son preferentes dado que otorgan un buen aspecto de superficie a moldes hechos de éter de polifenileno modificado: PTFE preparado mediante la emulsión y la dispersión de PTFE en un disolvente tal como agua; PTFE preparado encapsulando PTFE con una resina de éster de acrilato, una resina de éster de metacrilato, una resina copolimérica de estireno-acrilonitrilo, y similares. Cuando el PTFE se ha emulsionado y dispersado en un disolvente tal como agua, el PTFE tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio que es, aunque sin constituir limitación, preferentemente de 1 μm o más y de forma particularmente preferente de 0,5 μm o menos.

55 Los ejemplos de productos disponibles en el mercado para PTFE pueden incluir Teflón (marca registrada) 30J (fabricado por Mitsui-DuPont Fluorochemical Co., Ltd.), Polyflon (marca registrada) D-2C (fabricado por Daikin Industries, Ltd.), y Aflon (marca registrada) AD1 (fabricado por Asahi Glass Co., Ltd.), y similares.

60 Estos politetrafluoroetilenos también pueden prepararse mediante métodos conocidos (remítase a la memoria descriptiva de patente de Estados Unidos No. 2.393.967). En términos específicos, la polimerización de tetrafluoroetileno puede llevarse a cabo a una temperatura de 0°C a 200°C y preferentemente de 20°C a 100°C a una presión de 0,7 MPa a 7 MPa en un disolvente acuoso utilizando un catalizador con radicales libres tal como peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio. Esto permite obtener politetrafluoroetileno en forma de un sólido blanco.

65 El politetrafluoroetileno tiene deseablemente un peso molecular de 10×10^4 o más, y preferentemente de

aproximadamente 20×10^4 a 300×10^4 . Esto da como resultado una inhibición del goteo cuando la composición de resina que contiene politetrafluoroetileno sufre combustión. Además, la utilización en combinación de politetrafluoroetileno y una resina de silicona permite una aún mejor inhibición del goteo y un tiempo de combustión más corto que para la adición de politetrafluoroetileno solamente.

5 Una resina termoplástica tal como poliamida, poliéster, policarbonato y similares, y otros aditivos también pueden incorporarse en una base opcional.

10 Los ejemplos de otros aditivos disponibles incluyen, aunque sin constituir limitación, aditivos que se incorporan habitualmente en mezclas de polímeros gomosos. Por ejemplo, los aditivos descritos en el documento "Chemicals for Incorporation in Rubbers and Plastics" [Productos químicos para su incorporación en gomas y plásticos] (editado por el Rubber Digest Co.) también pueden utilizarse. Los ejemplos de los mismos pueden incluir aceites de hidrocarburo (aceites nafténicos, aceites parafínicos, y similares), dienos conjugados líquidos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno líquidos, copolímeros de estireno-butadieno líquidos, polibutenos líquidos, ésteres de sebacato y ésteres de falato;

15 pigmentos de óxido metálico tales como óxidos de hierro y similares;

20 lubricantes tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, etilenbisestearamida, y similares;

agentes de liberación;

25 organopolisiloxanos;

inhibidores de la oxidación tales como inhibidores de la oxidación a base de fenol impedidos y estabilizantes al calor a base de fósforo;

30 fotoestabilizantes a base de amina impedidos;

absorbedores de rayos ultravioleta a base de benzotriazol, retardantes de la llama no fosforosos, agentes auxiliares retardantes de la llama, inhibidores estáticos;

35 agentes de refuerzo tales como fibras orgánicas, fibras de vidrio, negro de humo y fibras de carbono; refuerzos, tales como filamentos metálicos; y colorantes.

Una adición de un aceite de hidrocarburo es preferente desde el punto de vista de la productividad.

40 Estos aditivos pueden utilizarse en combinación.

Una proporción de cada componente en la composición de resina puede determinarse disolviendo la composición de resina en cloroformo, fraccionando en una columna polar (gel de sílice), y medición mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

45 La composición de resina de la presente invención es útil en particular en aplicaciones que requieren flexibilidad. Una dureza Shore A de la misma se utiliza como indicador de flexibilidad. El valor medido según la Norma JIS K 6253 es preferentemente de 95° o menos, más preferentemente de 90° o menos, y aún más preferentemente de 85° o menos.

50 Una resistencia a un 100% de tracción en pruebas de resistencia a la tracción (JIS K 6251, grosor de muestra = 2 mm, velocidad de tracción = 500 cm/minuto) es preferentemente de 300 kg/cm² o menos. La resistencia es más preferentemente de 150 kg/cm² o menos, y aún más preferentemente de 90 kg/cm² o menos. El valor de dureza puede reducirse, por ejemplo, aumentando el contenido del copolímero hidrogenado (B) que comprende principalmente la unidad monomérica de vinilo aromático y la unidad monomérica de dieno conjugado en la composición de resina, aumentando el contenido en el copolímero hidrogenado (B) de la unidad monomérica de dieno conjugado o añadiendo un plastificante.

60 No existen limitaciones particulares al método de preparación de la composición de resina de la presente invención, y pueden utilizarse métodos conocidos para producir la composición de la presente invención. Por ejemplo, puede utilizarse un método de mezclado/amasado en fundido que emplea un dispositivo de mezclado típico tal como un mezclador Banbury, extrusora de tornillo único, extrusora de doble tornillo, co-amasadora, extrusora multitornillo, y similares.

65 Debido a una baja fluidez de un éter de polifenileno, la resina de estireno y/o la resina de olefina (C) se mezclan preferentemente por adelantado con el éter de polifenileno (A) durante la producción de la composición de resina. El mezclado de resina de estireno es más preferente desde el punto de vista de la resistencia a la exudación. El

fosfinato metálico (D) y/o el retardante de la llama a base de fósforo diferente del fosfinato metálico (E) pueden añadirse durante el mezclado del éter de polifenileno (A) con la resina de estireno y/o la resina de olefina (C).

5 Puede utilizarse una mezcla maestra, que se prepara mediante un mezclado/amasado preliminar del fosfinato metálico (D), el retardante de la llama a base de fósforo diferente de fosfinato metálico (E), pigmento y similares.

10 La composición de resina de la presente invención puede utilizarse en diversas aplicaciones en las que se requiere capacidad de retardo de la llama. Por ejemplo, ésta puede utilizarse adecuadamente para el material de recubrimiento para hilo y cable eléctricos para componentes eléctricos domésticos, componentes de automoción y similares; para el material de recubrimiento para cables de tensión, cables de comunicación, cables de transmisión eléctrica y similares; y como material de construcción. Entre estas aplicaciones, la composición de resina de la presente invención es particularmente adecuada para su utilización en sectores tales como materiales de recubrimiento para hilos y cables eléctricos.

15 Esta solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa número 2006-212645 presentada en Japón el 3 de agosto de 2006, cuyo contenido se incorpora por la presente en el presente documento como referencia.

EJEMPLOS

20 La presente invención se describe con más detalle por medio de los ejemplos y ejemplos comparativos que se dan a conocer más adelante. Debe observarse, sin embargo, que los ejemplos se presentan solamente con fin ilustrativo y no deben interpretarse de ningún modo restrictivo.

(1) Evaluación de las propiedades físicas de las resinas

25

(1-1) Contenido de la unidad de enlace

30 Las cantidades de la unidad monomérica de estireno, unidad de enlace 1,4 de butadieno, unidad de enlace 1,2 de butadieno, unidad de etileno y unidad de butileno se midieron mediante análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear (RMN) utilizando las siguientes condiciones.

instrumento de medición: JNM-LA400 (nombre del producto, fabricado por JEOL)

35 disolvente: cloroformo deuterado

concentración de la muestra: 50 mg/ml

frecuencia de medición: 400 MHz

40 patrón de desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)

retardo del pulso: 2,904 s

45 número de barridos: 64

anchura del pulso: 45°

temperatura de medición: 26°C

50 (1-2) Contenido del bloque polimérico de estireno

55 El contenido del bloque polimérico de estireno se midió mediante el método analítico de tetróxido de osmio descrito por I. M. Kolthoff y otros., *J. Polym. Sci.* 1, 429 (1946) utilizando el copolímero no hidrogenado. Una solución en tert-butanol de tetróxido de osmio con una concentración de 0,1 g/125 ml se utilizó en este análisis del copolímero no hidrogenado.

(1-3) Peso molecular promedio en peso y distribución del peso molecular

60 El peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n), cada uno como el peso molecular en base a poliestireno, y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) se midieron utilizando las siguientes condiciones.

instrumento: LC-10 (nombre del producto, fabricado por Shimadzu Corporation)

65 columna: 2 x TSKgelGMHXL (diámetro interno 4,6 mm x 30 cm)

temperatura del horno: 40°C

disolvente: tetrahidrofurano (1,0 ml/minuto)

5 (1-4) Temperatura del máximo de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$)

Ésta se determinó mediante la medición del espectro viscoelástico en las siguientes condiciones.

10 instrumentación: instrumento para la medición y el análisis viscoelástico (modelo DVE-V4 fabricado por la compañía Rheology Co.)

tensión: 0,1%

15 frecuencia: 1 Hz

(2) Preparación de la composición de resina retardante de la llama

(2-1) El éter de polifenileno (A)

20 Éter de polifenileno: se utilizó polvo de éter de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno) fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation.

(2-2) Producción del copolímero hidrogenado (B) que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y unidad monomérica de dieno conjugado

25 (2-2-1) Preparación del catalizador de hidrogenación

30 Se utilizó el siguiente método para preparar el catalizador de hidrogenación que se empleó para la hidrogenación del copolímero que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado.

35 Un litro de ciclohexano purificado y secado se introdujo en un reactor sustituido con nitrógeno, se le añadieron 100 mmoles de dicloruro de bisciclopentadieniltitanio, a continuación se le añadió una solución de n-hexano que contenía 200 mmoles de trimetilaluminio mientras se agitaba vigorosamente; y se llevó a cabo una reacción durante aproximadamente 3 días a temperatura ambiente.

(2-2-2) Producción de copolímero hidrogenado (1)

40 La polimerización por lotes se llevó a cabo utilizando un reactor de tipo depósito encamisado y equipado con un agitador con una capacidad de 10 l. En primer lugar, se le añadieron 6,4 l de ciclohexano y 150 g de estireno; De forma preliminar se añadió N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) para proporcionar 0,35 veces mol en base a Li del n-butillitio mencionado más adelante; y se añadió n-butillitio para proporcionar 13,0 mmoles de Li. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura inicial de 65°C y, una vez completada la polimerización, una solución de ciclohexano (concentración de monómero = 22% en peso) que contenía 430 g de butadieno y 420 g de estireno se añadió de forma continua al reactor a una velocidad constante durante 60 minutos. Una vez completada esta polimerización, el copolímero se obtuvo añadiendo benzoato de etilo para proporcionar 0,65 veces mol en base a Li del n-butillitio.

50 El contenido de estireno en el copolímero obtenido era el 57% en peso; el contenido del bloque polimérico que comprende principalmente estireno en el copolímero era el 15% en peso; el contenido de estireno en el bloque copolimérico hidrogenado que comprende principalmente estireno y butadieno era el 49% en peso; y la unidad de enlace 1,2 era el 22% del butadieno.

55 El catalizador de hidrogenación descrito anteriormente se añadió al copolímero obtenido a 100 ppm como titanio en base a 100 partes en peso del polímero y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,7 MPa y una temperatura de 75°C. Se añadió 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante a la solución polimérica resultante a 0,3 partes en masa en base a 100 partes en masa del copolímero hidrogenado.

60 El peso molecular promedio en peso del copolímero hidrogenado obtenido era de 19×10^4 y la proporción de adición de hidrógeno con respecto a los dobles enlaces que originan butadieno presentes en el copolímero hidrogenado era del 99%. Además, el máximo de tangente δ obtenido mediante medición viscoelástica estaba presente a 0°C.

(2-2-3) Producción del copolímero hidrogenado (2)

65 La polimerización por lotes se llevó a cabo utilizando un reactor de tipo depósito encamisado y equipado con un

- 5 agitador con una capacidad de 10 l. En primer lugar, se añadieron 6,4 l de ciclohexano y 80 g de estireno; de forma preliminar se añadió TMEDA para proporcionar 0,25 veces mol en base a Li del n-butillitio mencionado más adelante; y se añadió n-butillitio para proporcionar 10 mmoles de Li. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura inicial de 65°C y, una vez completada la polimerización, una solución de ciclohexano (concentración de monómero = 22% en peso) que contenía 490 g de butadieno y 360 g de estireno se añadió de forma continua al reactor a una velocidad constante durante 60 minutos. Una vez completada esta polimerización, el copolímero se obtuvo añadiendo una solución de ciclohexano (concentración de monómero = 22% en peso) que contenía 70 g de estireno durante 10 minutos.
- 10 El contenido del estireno en el copolímero obtenido era el 51% en peso; el contenido del bloque polimérico que comprende principalmente estireno en el copolímero era el 15% en peso; el contenido de estireno en el bloque copolimérico hidrogenado que comprende principalmente estireno y butadieno era el 42% en peso; y la unidad de enlace 1,2 era el 22% del butadieno.
- 15 El catalizador de hidrogenación descrito anteriormente se añadió al copolímero obtenido a 100 ppm como titanio en base a 100 partes en peso del polímero y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,7 MPa y una temperatura de 75°C. Se añadió 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante a la solución polimérica resultante a 0,3 partes en masa en base a 100 partes en masa del copolímero hidrogenado.
- 20 El peso molecular promedio en peso del copolímero hidrogenado obtenido era de 16×10^4 y la proporción de adición de hidrógeno con respecto a los dobles enlaces que originan butadieno presentes en el copolímero hidrogenado era del 99%. Además, el máximo de tangente δ obtenido mediante medición viscoelástica estaba presente a -13°C.
- 25 (2-3) La resina de estireno y/o la resina de olefina (C)
 resina de estireno: poliestireno (grado: PS1, nombre del producto, fabricado por Asahi Kasei)
 resina de olefina: polipropileno (grado: SA510, nombre del producto, fabricado por Japan Polyolefins)
- 30 (2-4) El fosfinato metálico (D)
 fosfinato de aluminio (grado: Exolit OP930, nombre del producto, fabricado por Clariant)
- 35 (2-5) Componente (E)
 éster de fosfato:
 (E)-1:CR-733 (nombre del producto, bis(difenilfosfato) de resorcinol, fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.)
 (E)-2: CR-741 (nombre del producto, bis(difenilfosfato) de bisfenol A, fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.)
- 45 polifosfato de melamina:
 (E)-3: MELAPUR200/70 (nombre del producto, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corporation)
- 50 (2-6) Otros
 plastificante: aceite de parafina PW90 (nombre del producto, fabricado por Idemitsu Chemical)
- (3) Método de producción de la composición de resina y método de producción de hilo recubierto
- 55 Los componentes mostrados en la Tabla 1 se introdujeron en las proporciones mostradas en la Tabla 1; el mezclado en fundido se llevó a cabo a 250 rpm a una temperatura de mezclado/amasado de 260°C utilizando una extrusora de doble tornillo (30 mm de \varnothing); y la composición de resina se obtuvo en forma de gránulos.
- 60 Utilizando los gránulos obtenidos de este modo, un hilo recubierto (hilo de cobre con 1,2 mm de \varnothing , diámetro externo = 2 mm de \varnothing) se produjo a una temperatura de 280°C y una velocidad lineal de 200 m/minuto o 150 m/minuto.
- (4) Métodos de evaluación de las propiedades prácticas de las composiciones de resina
- (4-1) Modeabilidad por extrusión
- 65 La homogeneidad de la superficie del hilo recubierto según (3) se evaluó de forma visual.

ES 2 375 169 T3

<Escala de evaluación>

5 + +: La superficie del hilo recubierto producido a una velocidad lineal de 200 m/minuto era muy homogénea y concavidades y convexidades estaban ausentes.

+: La superficie del hilo recubierto producido a una velocidad lineal de 150 m/minuto era muy homogénea y concavidades y convexidades estaban ausentes.

10 x: La superficie del hilo recubierto producido a una velocidad lineal de 150 m/minuto era áspera y concavidades y convexidades estaban presentes.

(4-2) Resistencia a la exudación

15 Se prepararon muestras mediante moldeo a presión (presión = 100 kg/cm^2 , grosor = 1 mm) los gránulos obtenidos según (3) y la superficie del molde se examinó después de que la muestra hubiera permanecido durante una semana a 5°C , 20°C y 40°C .

<Escala de evaluación>

20 +: El retardante de la llama no exudaba a ninguna temperatura.

*: La exudación se produjo, como mínimo, a una temperatura.

25 (4-3) Resistencia a la migración de componentes a otra resina tal como ABS

muestra: una muestra (2,5 x 50 x grosor 2,0 mm) obtenida según (4-2) moldeando a presión los gránulos

30 La muestra se apiló en un molde de inyección de resina ABS y, después de 48 horas a 60°C bajo una carga de 1 kg, la superficie de ABS de la zona de contacto se examinó de forma visual.

<Escala de evaluación>

35 +: sin cambios de aspecto

x: en términos de aspecto, un componente líquido se adhirió a la superficie de ABS

(4-4) Capacidad de retardo de la llama

40 muestra: hilo recubierto (hilo de cobre con 1,2 mm de \varnothing , diámetro externo = 2 mm de \varnothing) obtenido según (3)

Un test de combustión VW-1 se llevó a cabo según la Norma UL1581.

<Escala de evaluación>

45 + +: la llama se extinguió en 30 segundos

+: la llama se extinguió en 60 segundos

50 *: no superó el test de combustión VW-1

(4-5) Flexibilidad

muestra: un moldeo (grosor = 2 mm) de los gránulos obtenidos según (3)

55 La medición de tracción (JIS K 6251, velocidad de tracción = 500 cm/minuto) se llevó a cabo en esta muestra como indicador de la flexibilidad. La flexibilidad es buena cuando la resistencia a un 100% de tracción no es superior a 350 kg/cm^2 .

<Escala de evaluación>

+ +: La resistencia a un 100% de tracción es menor que o igual a 100 kg/cm^2 .

+: La resistencia a un 100% de tracción supera 100 kg/cm^2 pero es menor que o igual a 200 kg/cm^2 .

65 Δ : La resistencia a un 100% de tracción supera 200 kg/cm^2 pero es menor que o igual a 350 kg/cm^2 .

x: La resistencia a un 100% de tracción supera 350 kg/cm².

Ejemplos 1 a 6 y ejemplos comparativos 1 a 5

5 Los resultados de los tests de evaluación se muestran en la Tabla 1 para los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 5.

10 Se muestra que una alta productividad, una alta resistencia a la exudación, una alta resistencia a la migración de componentes a ABS, una alta capacidad de retardo de la llama y una alta flexibilidad pueden conseguirse mediante el contenido <A> del éter de polifenileno, como mínimo, del 10% en peso pero menos del 45% en peso, el contenido del copolímero hidrogenado que comprende principalmente la unidad monomérica de vinilo aromático y la unidad monomérica de dieno conjugado del 20% en peso o más, el contenido <C> de una resina de estireno y/o una resina de olefina del 0% en peso o más, y el contenido <D> del fosfinato metálico del 2% en peso o más.

15 Entre los anteriores, se muestra que la flexibilidad y la productividad, o las propiedades relacionadas con una baja gravedad específica, aumentan cuando la cantidad del copolímero hidrogenado (B) que comprende principalmente la unidad monomérica de vinilo aromático y la unidad monomérica de dieno conjugado es más de 1,5 veces la cantidad del éter de polifenileno (A). También se demuestra que la utilización combinada del fosfinato metálico (D) y fosfinato de melamina proporciona mejoras adicionales en la capacidad de retardo de la llama.

20

Tabla 1

	(unidad: partes en peso)										
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
(A) éter de polifenileno	20	20	20	20	20	21	20	20	21	60	35
(B) copolímero hidrogenado (1)	59	59	59	59	59	57	59	59	64	19	44
(C) poliestireno (PS1)	10	10	5	10	10	11	10	10	10	10	10
polipropileno (SA510)			5								
(D) fosfinato de aluminio	11	7	7	11	6	6					7
(E)-1 éster de fosfato 1 (*1)		4	4				11		5	11	4
(E)-2 éster de fosfato 2 (*2)								11			
(E)-3 polifosfato de melamina (*3)					5	5					
plastificante (*4)					5	5			4		
dureza Shore A	82	79	78	78	76	76	77	85	79	> 95	90
moldeabilidad por extrusión	+	++	++	+	+	++	++	++	+	x	+
resistencia a la exudación	+	+	+	+	+	+	x	x	+	+	+
resistencia a la migración de componentes a ABS	+	+	+	+	+	+	x	x	x	+	+
capacidad de retardo de la llama	+	+	+	+	++	++	+	x	x	++	+
flexibilidad	+	+	+	++	++	++	+	x	+	x	△

*1 (E)-1 CR-733 (nombre del producto, bis(difenilfosfato) de resorcinol, fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.)

*2 (E)-2 CR-741 (nombre del producto, bis(difenilfosfato) de bisfenol A, fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.)

*3 (E)-3 MELAPUR200/70 (nombre del producto, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corporation)

*4 aceite de parafina PW90 (nombre del producto, fabricado por Idemitsu Chemical)

Aplicabilidad industrial

La composición de resina retardante de la llama de la presente invención está bien adaptada para su utilización en el sector de materiales de recubrimiento para hilos y cables eléctricos y similares.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de resina, que comprende los componentes (A), (B), (C) y (D), en la que, en base a un contenido total de los componentes (A), (B), (C) y (D),
- un contenido (<A>) del componente (A), que es un éter de polifenileno, es el 10% en peso o más pero menos del 45% en peso,
- 10 un contenido () del componente (B), que es un copolímero hidrogenado que comprende principalmente una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, es el 20% en peso o más,
- un contenido (<C>) del componente (C), que es una resina de estireno y/o resina de olefina, es el 0% en peso o más, y
- 15 un contenido (<D>) del componente (D), que es un fosfinato metálico, es el 2% en peso o más,
- en la que el contenido <A> del componente (A) y el contenido del componente (B) cumplen la siguiente fórmula:
- 20 $\langle B \rangle > 1,5 \times \langle A \rangle$ (1)
- y en la que la composición de resina tiene una dureza Shore A medida según la Norma JIS K 6253 de 95° o menos.
- 25 2. Composición de resina, según la reivindicación 1, en la que el contenido <A> del componente (A) y el contenido del componente (B) cumplen la siguiente fórmula:
- $\langle B \rangle > 2 \times \langle A \rangle$ (2).
- 30 3. Composición de resina, según la reivindicación 1, en la que el contenido <A> del componente (A) y el contenido del componente (B) cumplen la siguiente fórmula:
- $\langle B \rangle > 2,5 \times \langle A \rangle$ (3).
- 35 4. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de resina tiene una dureza Shore A medida según la Norma JIS K 6253 de 90° o menos.
5. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de resina tiene una dureza Shore A medida según la Norma JIS K 6253 de 85° o menos.
- 40 6. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente (C) es una resina de estireno y el contenido <C> es el 3% en peso o más.
7. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que un contenido de la unidad monomérica de vinilo aromática en el componente (B) es el 35% en peso o más.
- 45 8. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además un compuesto que contiene un grupo de nitrógeno como componente (E), que es un retardante de la llama a base de fósforo diferente de fosfinato metálico.
- 50 9. Composición de resina, según la reivindicación 8, que comprende un polifosfato de melamina como componente (E).
10. Material de recubrimiento para hilos y cables eléctricos, que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.