

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 057**

51 Int. Cl.:  
**C08L 77/00** (2006.01)  
**C09D 5/18** (2006.01)  
**C09K 21/00** (2006.01)  
**H01B 3/44** (2006.01)  
**H01B 7/295** (2006.01)  
**B60R 16/08** (2006.01)  
**H01R 13/527** (2006.01)  
**C08L 87/00** (2006.01)  
**C08G 81/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07788952 .5**
- 96 Fecha de presentación: **01.06.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2029672**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Composiciones termoplásticas flexibles con alta resistencia termomecánica e ignífugas sin halógeno**

30 Prioridad:  
**02.06.2006 FR 0652014**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.07.2012**

73 Titular/es:  
**ARKEMA FRANCE  
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES  
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:  
**FLAT, Jean-Jacques;  
BLONDEL, Philippe y  
MESLET, David**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 385 057 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**

Composiciones termoplásticas flexibles con alta resistencia termomecánica e ignífugas sin halógeno.

5 La presente invención se relaciona con composiciones ignífugas termoplásticas flexibles con alta resistencia termomecánica, a base de poliolefinas funcionalizadas injertadas mediante estructuras poliamida que contienen al menos un agente ignífugo particularmente a base de polifosfatos de amonio y una zeolita, y que no contienen compuestos halogenados, ni plastificantes fosforados o fósforo rojo.

Estas composiciones son útiles en la fabricación de cables para aislar y proteger cables eléctricos, fibras ópticas y para la fabricación de piezas eléctricas tales como conectores eléctricos, así como en electrotécnica para moldear objetos tales como cajas.

10 Los polímeros termoplásticos tales como los polietilenos, poliamidas o sus mezclas son buenos aislantes eléctricos y son fáciles de emplear. Son utilizados para hacer cajas y conectores eléctricos y también de revestimientos de cables. Las instalaciones eléctricas pueden ser el origen de cortos circuitos e inflamarse, pueden ser también puestos al contacto de una llama y por lo tanto inflamarse y propagar el incendio a lo largo de los recorridos de los cables. Existen diferentes aditivos para hacer que estos materiales sean no inflamables, algunos a base de productos halógenos, otros sin halógenos. El uso de aditivos halogenados es cada vez más desterrado por asuntos de ecotoxicología y de toxicología (toxicidad y corrosividad de los vapores emitidos durante los incendios).

Según las pruebas de propagación de llama UL 94 según la norma ISO 1210, la clasificación V0 es la mejor clasificación que corresponde con un material difícilmente inflamable, no produciendo gotas inflamadas durante la prueba.

20 Para la clasificación V1, el material es más fácilmente inflamable pero no produce gotas inflamadas durante la prueba. En cuanto a la clasificación V2, además de la inflamabilidad más fácil que para V0, pueden producirse gotas inflamadas durante la prueba.

Para materiales incluso más inflamables, se da el valor NC (no clasificado).

25 La patente EP 629 678 describe aleaciones termoplásticas que comprenden mezclas de poliamida y de polipropileno en las cuales se añade una zeolita y polifosfato de amonio (agente deshidratante) para hacerlos ignífugos. Las mezclas de poliamida y de poliolefina están constituidas (en peso) de 57% de poliamida 6 (PA6), 33% de un homopolímero de propileno y 10% de un polipropileno injertado por el anhídrido maleico luego condensado con un oligómero monoaminado de poliamida. Se han añadido 30 partes (en peso) de polifosfato de amonio (APP) y 1 parte de zeolita en 69 partes de las mezclas precedentes luego se inyectan las probetas de espesor 3,2mm. Se practica en estas probetas las pruebas de propagación de llama UL 94 según la norma ISO 1210, se obtuvo la clasificación V0. La V0 es la mejor clasificación según esta prueba. Estas mezclas, que están constituidas de una matriz PA, no contienen plastificante fosforado y ninguna propiedad mecánica en particular no está indicado para el alargamiento a la ruptura.

35 La patente EP 704 489 describe composiciones constituidas de una matriz en poliamida en la cual están dispersados nódulos de poliolefina reticulada e ignífugos escogidos entre el hidróxido de magnesio, el decabromodifeniléter, el cianurato de melamina, y el pentaeritritol. Estas composiciones son utilizadas para recubrir cables eléctricos. No contienen polifosfatos, plastificante fosforado ni zeolita.

40 Sin embargo, los comportamientos de resistencia al fuego de estas composiciones de la técnica anterior son generalmente obtenidos con detrimento de la ductilidad de los materiales (pérdida considerable del alargamiento a la ruptura, carácter frágil en choque a temperatura ambiente). Por otro lado, se constató que la estabilidad térmica de estos materiales era suficiente. Por estabilidad térmica, se entiende la conservación de las propiedades mecánicas (y más particularmente al alargamiento a la ruptura) después de diversos envejecimientos térmicos (por ejemplo una semana a 120°C en aire caliente).

45 El documento EP 1 375 594 de la solicitante describe composiciones ignífugas sin compuestos halogenados, que comprenden, en peso, siendo el total 100 partes:

- 50 a 75 partes de una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B), que comprende (i) un polietileno de alta densidad (HDPE) y (ii) una mezcla de polietileno (C1) y de un polímero (C2) escogido entre los elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y copolímeros del etileno, siendo injertada la mezcla (C1)+ (C2) por un ácido carboxílico insaturado,

50 - 25 a 50 partes de una mezcla que comprende:

- 0,1 a 48,8 partes de un agente ignífugo, del tipo polifosfato de amonio,
- 0,1 a 30 partes de plastificantes fosforados,
- 0,1 a 10 partes de una zeolita.

5 Estas composiciones presentan una clasificación V0 o V1 según la prueba UL 94, cuando se hace la prueba al fuego en probetas de espesor 1,6mm, y su alargamiento a la ruptura medida según la norma ISO R-527-1B excedida 100%.

En la mezcla (A)+ (B), se tiene de 60 a 70% en peso de poliamida (A) que constituye la matriz.

10 Estas formulaciones contienen un plastificante fosforado, siendo conocido el elemento atómico Fósforo por contribuir a hacer que los materiales sean ignífugos. Por el contrario, se puede constatar que estos plastificantes, en tanto que moléculas pequeñas, tienden a salir del material obtenido (para exudar), lo que no es aceptable para las aplicaciones objeto. Se ha por lo tanto encontrado ahora nuevas formulaciones no plastificadas (por lo tanto no exudantes) que poseen no obstante el mismo nivel de ignífugación.

15 Por otro lado, la ignífugación sin halógeno de las poliolefinas funcionalizadas es bien conocida en particular en las aplicaciones en la fabricación de cables. Consiste en introducir cantidades muy importantes 60 a 65%, en peso de cargas hidratadas tales como trihidrato de aluminio (ATH) o de dihidróxido de magnesio (MDH) para asegurar los niveles de ignífugación alcanzados. La transposición de tales recetas de ignífugación con materiales de tipo copolímero etileno - (met) acirato de alquilo-anhídrido maleico injertado- PA, del tipo de los descritos en el documento WO 02/28959 de la solicitante que relaciona una mezcla de un copolímero injertado con bloques poliamida constituido de una esqueleto en poliolefina y en promedio al menos un injerto en poliamida, y una poliolefina flexible, conduce a una pérdida catastrófica de las propiedades mecánicas de la composición, en particular en términos de alargamiento a la ruptura (valor < 100%).

20 Además, un tal copolímero injertado PA no presenta ninguna resistencia a la propagación de la llama (prueba UL 94: seguido NC= no clasificada para Lotader® 3410-g-PA<sub>6</sub>).

25 Ahora bien, algunas aplicaciones objetos para estos materiales (fabricación de cables, piezas eléctricas y electrónicas, automóvil) exigen una combinación de tales propiedades.

30 El objeto de la invención es encontrar composiciones a base de poliolefinas funcionalizadas injertadas por poliamidas, ignífugas sin halógeno, que permitan realizar un material que se comporte en términos de resistencia a la propagación de la llama (según la prueba UL 94) pero que posea igualmente propiedades mecánicas y termomecánicas de buen nivel así como una buena estabilidad térmica y una reología satisfactoria (sin viscosificación excesiva), MFI (*Melt flow Index*) y elevado), sin producir exudación en los materiales obtenidos.

35 Por propiedades mecánicas y termomecánicas de buen nivel, se entiende un material que posee un módulo de flexión inferior o igual a 400 MPa a temperatura ambiente y un valor de módulo elástico, medido por análisis mecánico dinámico (DMA), de al menos 0,5 MPa a 150°C. El análisis DMA consiste en solicitar en tracción dinámica (1Hz) el material que se va a analizar en un intervalo de temperatura de -100°C hasta 250°C a una velocidad de 3°C/min, y para registrar los valores de los módulos elásticos y de pérdida así como su reporte correspondiente a la tangente del ángulo de pérdida.

Igualmente, se considera que el material presenta una buena estabilidad térmica cuando se conserva del orden de 70% de sus propiedades mecánicas iniciales del alargamiento a la ruptura y de tensión a la ruptura después del envejecimiento en condiciones de termooxidación.

40 La reología del material considerado se juzga como satisfactoria, por otro lado, cuando es compatible con los procedimientos de transformación usuales de los materiales a partir de las composiciones según la invención (extrusión, inyección...).

45 Esto se obtiene según la invención, por composiciones ignífugas termoplásticas flexibles que no contienen compuestos halógenos, que comprenden un copolímero injertado en bloques poliamidas constituido de un esqueleto en poliolefina y en promedio al menos un injerto en poliamida en la cual los injertos son unidos al esqueleto por los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida con extremo amina, los restos del monómero insaturado (X) se fijan al esqueleto por injerto o copolimerización desde su doble unión, caracterizados porque comprenden en mezcla :

- 50 a 70% en peso del copolímero injertado con bloques poliamida,

- 25 a 35% en peso de un agente ignífugo escogido entre los fosfatos, fosfinatos, pirofosfatos y los polifosfatos de amonio,

- aproximadamente 2% en peso de tamiz molecular, tal como una zeolita.

5 Preferiblemente, según la invención, el esqueleto en poliolefina que contiene X se escoge entre los copolímeros etileno-anhídrido maleico y etileno- (met) acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

Preferiblemente hay en promedio al menos de 1,3 moles de X unidos al esqueleto en poliolefina.

En particular, el injerto en poliamida tiene una masa molar  $M_n$  que comprende entre 1000 y 5000 g/mol y preferiblemente entre 2000 y 3000.

Más particularmente, el agente ignífugo es el polifosfato de amonio.

10 Según un modo de realización preferido, la composición comprende además al menos un copolímero del etileno y de un comonómero del etileno y de un comonómero de éster etilénicamente insaturado o ácido carboxílico.

Preferiblemente, la composición según la invención no comprende ni plastificante fosforado ni fósforo rojo.

Las composiciones ignífugas termoplásticas según la invención, pueden contener en mezcla, además, cianurato de melamina y/o pentaeritrol.

15 Por otro lado, no se saldrá del marco de la presente invención si se reemplaza todo o en parte el esqueleto en poliolefina y/o injertos en poliamida para su mezcla respectiva con nanocargas (tales como en particular las nanoarcillas o nanotubos de carbono), siendo conocidas las dichas mezclas por el experto en la técnica bajo el término de nanocompuestos.

20 Las composiciones ignífugas según la invención, encuentran una utilización ventajosa para la fabricación de cables, así como piezas eléctricas tales como conectores eléctricos, o electrotécnica para moldeo de objeto tales como cajas.

Sin embargo, estas composiciones pueden también ser utilizadas para realizar capas de revestimiento o manguitos de protección térmica para líneas (o tubos) de transferencia de fluidos en la industria del automóvil (en particular carburante o líquido de enfriamiento).

25 Tratándose del copolímero injertado con bloques poliamidas puede ser obtenido por reacción de una poliamida con extremo amina con los restos de un monómero insaturado X fijado por injerto o copolimerización en un esqueleto en poliolefina.

30 Este monómero X puede ser por ejemplo un epóxido insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. El anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede ser escogido por ejemplo entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, cicloex-4-eno-1,-dicarboxílico, 4-metilen cicloex- 4- eno-1,2- dicarboxílico, biciclo (2, 2, 1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, y ex-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se utiliza ventajosamente el anhídrido maleico. No se saldrá del marco de la invención reemplazando todo o parte del anhídrido por un ácido carboxílico insaturado tal como por ejemplo el ácido (met) acrílico.

35 Tratándose del esqueleto en poliolefina, se define una poliolefina como un homopolímero o copolímero de alfaolefinas o de olefinas, tales como por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno. A título de ejemplo se pueden citar:

- homopolímeros y copolímeros del polietileno, en particular el LDPE, HDPE, LLDPE, (lineal de baja densidad polietileno, o polietileno de baja densidad lineal), VLDPE (*very low density polyetilen*, o polietileno de muy baja densidad) y el polietileno metaloceno.

40 - homopolímeros o copolímeros del propileno.

- copolímeros etileno/alfa- olefina tales como etileno/propileno, los EPR (abreviación de etileno- propileno-caucho) y etileno /propileno/dieno (EPDM).

- copolímeros de bloques estireno-etileno-buteno/estireno (SEBS) estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno/isopreno (SIS) estireno/etileno/propileno/estireno (SEPS).

- copolímeros del etileno con al menos un producto escogido entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como (met) acrilato de alquilo (por ejemplo acrilato de metilo), o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como el acetato de vinilo, pudiendo alcanzar la proporción del monómero 40% en peso.

5 Ventajosamente los esqueletos en poliolefina en los cuales son unidos los restos de X son polietilenos injertados por X o copolímeros del etileno y de X que se obtienen por ejemplo por polimerización mediante radicales.

Tratándose de polietilenos en los cuales se hace injertar X se entiende por polietileno los homo- o copolímeros.

A título de comonómeros se pueden citar:

- las alfaolefinas, ventajosamente las cuales tienen de 3 a 30 átomos de carbono.

10 Ejemplos han sido citados más arriba. Estas alfaolefinas pueden ser utilizadas solas o en mezcla de dos o más de dos,

- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como por ejemplo (met) acrilatos de alquilos, alquilos pueden tener hasta 24 átomos de carbono, ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son particularmente metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de N-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-hetil exilo.

- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como por ejemplo acetato o propionato de vinilo.

15 - los dienos tales como por ejemplo el 1,4- hexadieno.

- el polietileno puede comprender varios de los comonómeros precedentes.

Ventajosamente el polietileno que puede ser una mezcla de varios polímeros, comprende al menos 50% y preferiblemente 75%(en moles) de etileno, su densidad puede estar comprendida entre 0,86 y 0,98g/cm<sup>3</sup>. El MFI (índice de viscosidad a 190°C, 2,16kg) está comprendido ventajosamente entre 20 y 1000 g/10min.

20 A título de ejemplo de polietilenos se pueden citar:

- polietileno de baja densidad (LDPE)

- polietileno de alta densidad (HDPE)

- polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

- polietileno de muy baja densidad (VLDPE)

25 - polietileno obtenido por catálisis de metaloceno

- elastómeros EPR (etileno - propileno caucho)

- elastómeros EPDM (etileno- propileno-dieno)

- mezclas de polietileno con un EPR o un EPDM

30 - copolímeros de etileno- (met) acrilato de alquilo que pueden contener hasta 60% en peso de (met) acrilato y preferiblemente 2 a 40%.

El injerto es una operación conocida en sí.

Tratándose de copolímeros del etileno y de X es decir aquellos en los cuales X no está injertado se trata de copolímeros del etileno, de X eventualmente de otro monómero que puede ser escogido entre los comonómeros que se han citado más arriba para los copolímeros de etileno destinados a ser injertados.

35 Se utilizan ventajosamente los copolímeros etileno- anhídrido maleico y etileno-(met) acrilato de alquilo-anhídrido maleico. Estos copolímeros comprenden de 0.2 a 10% en peso de anhídrido maleico, de 0 a 40% y preferiblemente 5 a 40% en peso de (met) acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 5 y 100 (190°C-2,16kg). Los (met) acrilatos de alquilo han sido ya descritos más arriba. La temperatura de fusión está comprendida entre 80 y 120°C.

5 Ventajosamente hay en promedio al menos 2 moles de X por cadena unidos en el esqueleto en poliolefinas y preferiblemente de 2 a 5. El experto en la técnica puede determinar fácilmente por análisis y RTF el número de moles X. Por ejemplo si X es el anhídrido maleico y la  $M_w = 95\ 000\text{g/mol}$  de poliolefina se ha encontrado que este correspondería a una proporción de anhídrido de al menos 1,5% en peso del conjunto del esqueleto de poliolefinas que contiene X y preferiblemente de 2,5 a 4%. Estos valores asociados a la masa de poliamidas con terminación amina determina la proporción de poliamida y de esqueleto en el copolímero injertado con bloques poliamidas.

Tratándose de la poliamida con extremo amina se entiende por poliamida los productos de condensación:

- de uno o varios aminoácidos, tales como ácidos amoniacaproycos, amino-7 heptanóico, amino-11- undecanoico y amino - 12-dodecaonico de una o varias lactamas tales como caprolactama, oenantolactama y laurilactama;
- 10 - de una o varias sales o mezclas de diaminas tales como hexametilen-diamina, dodecametilendiamina, metaxilenediamina, bis-p aminocicloexilmetano y trimetilhexametilen diamina con diácidos tales como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebácico, y dodecanodicarboxílico:
- o mezclas de varios monómeros lo que conduce a copoliamidas.

15 Se pueden utilizar mezclas de poliamidas. Se utiliza ventajosamente la PA 6, la PA 11, la PA 12, la copoliamida con estructura 6 y estructura 11 (PA 6/11), la copoliamida con estructura 6 y estructuras 12 (PA 6/12), y la copoliamida con base de caprolactama hexametilen diamina y ácido adípico (PA 6/6-6).

El grado de polimerización puede variar en grandes proporciones, según su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida. En la continuación del texto se utilizaran indiferentemente las dos expresiones para los injertos.

Para que a poliamida que tenga una terminación monoamina es suficiente utilizar un limitador de cadena de formula



En la cual:

$R_1$  es hidrógeno grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono,

25  $R_2$  es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alqueno lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático o una combinación de los precedentes. El limitador puede ser por ejemplo laurilamina u oleilamina.

Ventajosamente la poliamida con extremo amina tiene una masa molar comprendida entre 1000 y 5000 g/mol y preferiblemente entre 2000 y 3000.

30 Los monómeros aminoácidos o lactamas preferidas para la síntesis de oligómero monoaminado según la invención se escogen entre caprolactama, aminoacido-11-undecanoico o dodecalactama. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferidos son laurilamina y oleilamina.

35 La policondensación definida aquí anteriormente se efectúa según los procedimientos habitualmente conocidos, por ejemplo a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300°C, bajo vacío o bajo atmosfera inerte con agitación de mezcla de reacción. La longitud de cadena media del oligómero se determina por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o la lactama y el limitador monofuncional o de polimerización. Para el cálculo de la longitud de cadena media, se cuenta habitualmente una molécula de limitador de cadena por una cadena de oligómero.

La adición del oligómero monoaminado de poliamida en el esqueleto de poliolefinas que contiene X se efectúa por reacción de una función amina del oligómero con X. Ventajosamente X porta una función anhídrido o ácido, se crean así uniones amidas o imidas.

40 Se realiza la adición del oligómero con extremo amina en el esqueleto de poliolefinas que contiene X preferiblemente en estado fundido. Se puede así, en una extrusora, mezclar el oligómero y el esqueleto a una temperatura generalmente comprendida entre 230 y 300°C. El tiempo de estadía medio de la materia fundida en la extrusora puede estar comprendido entre 5 segundos y 5 minutos, y preferiblemente entre 20 segundos y 1 minuto. El rendimiento de esta adición se evalúa por extracción selectiva de los oligómero de poliamidas libres es decir  
45 aquellos que no han reaccionado para formar el copolímero injertado con bloques poliamidas final.

La preparación de tales poliamidas con extremo amina así como su adición en un esqueleto de poliolefinas que contiene X se describe en las patentes US 3976720, US 3963799, US 5342886 y FR 2291225.

Los copolímeros injertados en bloques poliamida de la presente invención se caracterizan por una organización nanoestructurada con láminas de poliamida de espesor comprendidas entre 10 y 15 nanómetros

- 5 Ventajosamente la proporción de copolímero injertado en bloques poliamidas es de 15 a 50% para respectivamente 85 a 50% de poliolefinas flexibles.

Las mezclas de la invención tienen una muy buena resistencia a la fluencia a temperaturas al menos iguales a 80°C y que pueden llegar hasta 130°C, es decir que no presentan rupturas bajo 25 kPa.

- 10 Las mezclas de la invención pueden ser preparadas por mezclas en estado fundido en extrusoras (moni o bi tornillo), las mezcladoras BUSS, mezcladoras BRABENDER y en general los dispositivos habituales de mezcla de los polímeros termoplástico y preferiblemente las extrusoras de doble tornillo corrotativas. Las mezclas de la invención pueden comprender también agentes fluidificantes tales como sílice, etileno-bis-amida, estearato de calcio o estearato de magnesio. Pueden también comprender antioxidantes, anti U.V., cargas minerales y pigmentos de coloración.

- 15 Las mezclas de la invención pueden ser preparadas en una etapa en una extrusora. En las primeras zonas se introduce el esqueleto que contiene X (por ejemplo un copolímero etileno-(met) acrilato de alquilo- anhídrido maleico), la poliamida con extremo amina más algunas zonas más lejanas del agente ignífugo por cebadura lateral. Se pueden también introducir todos los ingredientes en la primera zona de la extrusora.

- 20 Tratándose del agente ignífugo, estos son compuestos susceptibles de formar en el momento de la combustión ácidos tales como  $H_3PO_4$  (ácido ortofosfórico),  $(HPO_3)_N$  (ácido metafosfórico)  $H_4P_2O_7$  (ácido pirofosfórico). A título de ilustración de tales agentes, se pueden citar los fosfatos, fosfinatos, pirofosfatos y los polifosfatos de amonio, fosfatos de melamina, la fosfita de melamina, fosfita y difosfita de piperacina, fosfato de guanazol, pirofosfato de melanina y pirofosfato de piperazina.

- 25 Se utilizan ventajosamente los polifosfatos de amonio, que son polímeros en cadena simple de fórmula general  $(NH_4)_{N+2} P_n O_{3n+1}$ , en la cual n representa un número entero superior o igual a 2.

El polifosfato de amonio puede ser encapsulado en una resina a base de melamina. No se saldrá del marco de la invención utilizando una mezcla de agentes ignífugos precitados. El agente ignífugo puede ser funcionalizado, por ejemplo puede portar funciones silano.

- 30 Tratándose de zeolitas, son descritas en ULLMANN'S Enciclopedia of Industrial Chemistry, 1996, 5th édition, Vol 28 páginas 475-504. Se pueden utilizar las zeolitas de tipo A, X, Y, L, ZSM, ZM o también zeolitas naturales tales como la chavazita, mordenita y la faujasita. Se utilizan ventajosamente las zeolitas de tipo 3A, 4A, 5A, 10X, y 13X. No se saldrá del marco de la invención utilizando una mezcla de estas diferentes zeolitas.

Las zeolitas son generalmente utilizadas bajo la forma de polvo de más de 1µm preferiblemente entre 2 y 50µm.

- 35 No se saldrá del marco de la invención sustituyendo estas zeolitas por aditivos minerales conocidos bajo la denominación "captador de ácidos" o de hidrotalcitas. A título de ejemplo se pueden citar el DHT 4A de la sociedad KYOWA Chemical.

De manera particularmente ventajosa, la composición según la invención puede igualmente comprender al menos un copolímero del etileno y de un comonomero del éster etilénicamente insaturado o de ácido carboxílico.

- 40 Ventajosamente este monómero de éster etilénicamente insaturado o de ácido carboxílico está presente en una proporción de 5 a 40% en moles, preferiblemente de 15 a 35% en moles basado en el número total de moles del copolímero.

Este comonomero puede comprender al menos un elemento escogido entre el acetato de vinilo (VA) acrilato de etilo (A), acrilato de metilo (MA), acrilato de n-butilo (BA), acrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilexilo (AE2H o EH), ácido acrílico y ácido metacrilato.

- 45 Preferiblemente, este copolímero de etileno y de un comonomero de éster etilénicamente insaturado o de ácido carboxílico se introduce en proporciones que pueden ir hasta 20 partes por 100 partes de composición según la invención.

Además de los productos precedentes, se puede añadir cualquier aditivo sin halógeno bien conocido del experto en la técnica en el campo de poliamidas como cianurato de melamina pentaeritritol o agentes antigoteo de naturaleza siliconada o fluorada. Tales aditivos son introducidos en proporciones que pueden ir hasta 20% en peso de la composición total.

- 5 Las composiciones según la invención pueden contener además al menos un aditivo escogido entre colorantes, pigmentos, azulantes, antioxidantes, estabilizantes UV y estabilizantes térmicos.

Las composiciones de la invención se preparan ya sea por mezcla de todos los ingredientes (copolímeros, ignífugos, zeolita) en un procedimiento llamado "indirecto" ya sea agregando el agente ignífugo y la zeolita a la mezcla del copolímero y de PA ya preparada (procedimiento llamado " en retoma").

- 10 Combinación de las formulaciones:

Las formulaciones descritas aquí más abajo son preparadas por combinación gracias a una extrusora de doble tornillo corrotativo de tipo ZSK 40 de COPERION Werner y Pfleiderer® (procedimiento llamado "de doble tornillo" indicado en la tabla aquí más adelante "D-tornillo") cuyos elementos de manguitos son calentados según un perfil plano a 240°C, la velocidad de rotación es de 300 rpm con un flujo de 70 Kg/h; los aditivos son agregados por cebadura lateral en el polímero fundido al manguito 4.

- 15

Otro procedimiento de funcionamiento conjunto emplea un ko-mezclador BUSS de tipo PR46 (procedimiento llamado "ko-mezclador" indicado en la tabla "Ko- mal"). Para este procedimiento llamado "Ko-mezclador", el perfil de temperatura del metal es 220/250/250/250/240; la velocidad de rotación del "Ko-mezclador" de 280 rpm y el flujo fijado en 15 Kg/h, siendo introducida la estructura de la carga ignífuga con los polímeros en el primer pozo, luego la segunda estructura en el segundo pozo, aplicándose una desgasificación en el tercer pozo.

- 20

Materiales empleados.

Lotader® 3410 : terpolímero de etileno, acrilato de butilo(18% en peso) y anhídrido maleico(3% en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 5 g/10mn.

- 25 Lotader® 6200: terpolímero de etileno, acrilato de etilo(6,5% en peso) y anhídrido maleico(2,8% en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 40 g/10mn.

Lotader® 8200 : terpolímero de etileno, acrilato de etilo(6,5% en peso) y anhídrido maleico(2,8% en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 200 g/10mn.

Lotader® 7500 : terpolímero de etileno, acrilato de etilo(17,5% en peso) y anhídrido maleico(2,8% en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 70 g/10mn.

- 30 Lotader® 3210 : terpolímero de etileno, acrilato de butilo(6% en peso) y anhídrido maleico(3% en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 5 g/10mn.

Evatane® 2403 : Copolímero de etileno y acetato de vinilo(24% en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 3 g/10mn.

- 35 Lotryl® 35BA40: Copolímero de etileno y acrilato de butilo (35% en peso) que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 40 g/10mn.

Lotryl® 30BA02 : Copolímero de etileno y acrilato de butilo (30% en peso) que posee un MFI (190°C, 2.16 kg medido según ISO 1133) de 2 g/10mn.

PA6 : Poliamida 6 terminada en una función amina de Mn igual a 2500 g/mol medida por GPC.

Irganox 1098 : estabilizante térmico del tipo « fenol saturado » producido por la sociedad CIBA.

- 40 Irganox 1010 : estabilizante térmico del tipo « fenol saturado » producido por la sociedad CIBA.

Irgafos 168 : estabilizante térmico del tipo « fosfito » producido por la sociedad CIBA.

Siliporite® NK10AP: tamiz molecular de tipo zeolita 4A producido por la sociedad CECA.

## ES 2 385 057 T3

Exolit® AP750 : polifosfato de amonio producido por la sociedad CLARIANT y que posee un contenido de fósforo de 21% y un contenido de nitrógeno de 12%.

Budit® 3167: polifosfato de amonio producido por la sociedad BUDENHEIM y que posee 50% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 21% de nitrógeno.

5 Phosphlex® 31L: fosfato de ispropil fenilo y de difenilo producido por la sociedad AKZO.

PER : Monopentaeritritol producido por la sociedad CELANESE.

Magnifin H5 : Dihidróxido de magnesio producido por la sociedad MARTINSWERK.

Magnifin H5KV : Dihidróxido de magnesio producido por la sociedad MARTINSWERK.

Stavinor CA PSE : estearato de calcio producido por la sociedad CECA.

10 Caracterización de los materiales

Realización de bandas por extrusión: los granos provenientes de los procedimientos de síntesis "de doble tornillo" y "ko-mezclador" son empleados gracias a una extrusora de doble tornillo de laboratorio de tipo termoHaake Rheocord System 40 equipado de un hilo de plata; siendo calentada la extrusora a 210°C para producir bandas a partir de las cuales serán cortadas las probetas necesarias con el fin de caracterizar los materiales.

15 Medida del MFI: se realiza según la norma ISO 1133 en las condiciones siguientes (230°C, 2.16 kg) salvo si hay una mención diferente.

Medida de la resistencia a la fluencia: las probetas cortadas en las bandas aquí anteriormente son sometidas a una masa que corresponde a una presión de 2 bars en una estufa regulada en temperatura. La prueba se considera como positiva si la probeta resiste 15 minutos bajo esta carga y se anota la temperatura máxima soportada. Si la probeta no resiste estas condiciones, se mide la temperatura al cabo de la cual la se rompe probeta.

20 Alargamiento y tensión a la ruptura: medidos según la norma ISO 527: 93-1BA a partir de probetas cortadas en las bandas aquí anteriormente.

Dureza: medida en escala Shore D según la norma ISO 868.

Índice límite de oxígeno (ILO): medido según la norma ISO 4589.

25 Resistencia a la propagación de la llama: medida por la prueba llamada "UL94" según la norma ISO 1210.

Exudación: observación anotada sí o no (O/N).

Los resultados de las composiciones según la invención (ejemplo 1 a 5) y de las composiciones de la técnica anterior (ejemplos comparativos CE1-CE9) se resumen en la tabla 1 aquí más adelante:

Tabla 1

EJEMPLOS	1	2	3	4	5	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EC7	EC8	EC9
Procedimiento	D. vis	ko-mal.	D. vis											
EVATANE 2403				13,4										
Loieryl 35BA40						17,5				18	18			
Loieryl 30BA02							18	18	18			16	14	
Lotader 8200								21,6						
Lotader 7500							21,6			21,6		19,2	16,8	
Lotader 6200						20,8			21,6		21,6			
Lotader 3410	53,6	49,6	56	42,9	53,6									48,2
PA6	13,4	12,4	14	10,7	13,4	5,2	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	4,8	4,2	12
Exolit AP750	30	35	25	30										
Buditi 3167					30									27
Magnifin HSKV						55								
Magnifin H5							55	55	55	55	55	60	65	
Phosphlex 31L														10
Stilporite NK10AP	2	2	2	2	2									1,8
PER			2											
Irganox 1098	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5									0,5
Irganox 168	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5									0,5
Irganox 1010						0,75								
Stavivor CA PSE						0,75								

(continuación)

EJEMPLOS	1	2	3	4	5	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EC7	EC8	EC9
MFI (220°C; 21,6 kg)						0,9								
MFI (230°C; 2,16kg)	7,3	7,3	6,1	6,8										
ILO (%)	37,2	41,8		39,1	38,4		28,6	28,1	28,1	28,7	28,1	31,3	34,0	38,7
Clasificación UL94	V1	V0	V0	V0	V0									V0
Fluidez (temp.)		110°C		110°C	140 °C		<100°C	120 °C						
Elongación ruptura (%)	261	146		448	321		64	50	45	19	16	45	18	412
Ruptura tensión (MPa)	8,5	7,2		10,7	9,8		7,9	9,3	9,3	7,4	8,3	8,9	10	7,4
Dureza(Shore D)		42		40	42									32
Exudación(O/N)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición ignífuga termoplástica flexible que no contiene compuestos halogenados, que comprende un copolímero injertado en bloques poliamida constituido de un esqueleto en poliolefinas y en promedio al menos un injerto en poliamida en la cual los injertos están unidos al esqueleto por los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida con extremo amina, los restos de monómero insaturado (X) se fijan en el esqueleto por injerto de copolimerización desde su doble enlace caracterizado porque comprenden en mezcla:
- 50 a 70% en peso del copolímero injertado en bloques poliamida,
  - 25 a 35% en peso de un agente ignífugo escogido entre fosfatos, fosfinatos, pirofosfatos y polifosfato de amonio,
  - aproximadamente 2% de tamiz molecular, tal como una zeolita.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el esqueleto en poliolefinas que contiene (X) se escoge entre los copolímeros etileno-anhídrido maleico y etileno-(met)acrilato de alquilo,- anhídrido maleico
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque hay al menos 1,3 moles de (X) unidos en el esqueleto en poliolefina
- 15 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el injerto en poliamida tiene una masa molar comprendida entre 1000 y 5000 g/mol y preferiblemente entre 2000 y 3000.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el agente ignífugo es el polifosfato de amonio.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque comprende además al menos un copolímero del etileno y un comonómero de éster etilénicamente insaturado o de ácido carboxílico.
- 20 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque no comprende ni plastificante fosforado ni fósforo rojo.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene en mezcla además cianurato de melamina y/pentaeritritol.
- 25 9. Utilización de una composición de ignífugo termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de cables eléctricos, componentes eléctricos tales como conectores o en para moldeo de cajas en electrotécnica.
10. Utilización de una composición de ignífugo termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de capas de revestimiento o manguitos de protección térmica para líneas de transferencia de fluidos en automóvil.