

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 189**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09782246 .4**
96 Fecha de presentación: **27.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318457**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **Composición de poliolefina retardante de llama**

30 Prioridad:
29.08.2008 EP 08163287
08.10.2008 US 103852 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2012

73 Titular/es:
Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:
HOGT, Andreas Herman;
SPIJKERMAN, Geesje Klasina y
TONNAER, Haimo

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 385 189 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 poliolefina retardante de llama

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina retardante de llama, a un método para mejorar el retardo de llama de una poliolefina y a una mezcla maestra que puede usarse para aumentar el retardo de llama de una poliolefina.

La combustión es casi exclusivamente un fenómeno en fase gaseosa. Por ello, para que un sólido arda debe volatilizarse. En el caso de compuestos poliméricos, esto significa que deben descomponerse, produciendo así productos de bajo peso molecular gaseosos o líquidos. Estos productos pueden actuar como combustible, causando una descomposición adicional.

10 Los retardantes de llama se añaden generalmente a polímeros para interrumpir este ciclo. Los retardantes de llama bromados, por ejemplo, se cree que se disocian en especies radicales que compiten con las etapas de propagación de cadena y ramificación del proceso de combustión (A.G. Marck, "Flame retardants, halogenated" en "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 11, pág. 455-456, publicado en línea el 17 de septiembre de 2004).

15 La inflamabilidad de los polímeros se ensaya generalmente según la norma de seguridad UL94 de Underwriters Laboratory. Este ensayo UL94 mide la inflamabilidad de plásticos usando una llama pequeña. Según este ensayo, se montan verticalmente especímenes de ensayo de un tamaño definido y se inflaman usando un mechero Bunsen. Se dispone una capa de algodón bajo el espécimen de ensayo para ensayar el goteo. Se aplica la llama durante 10 segundos. Brevemente, se obtiene una clasificación V-0 si ningún espécimen arde durante más de 10 segundos después de la aplicación de la llama y el algodón no puede inflamarse; se obtiene una clasificación V-1 si ningún espécimen arde durante más de 30 segundos y el algodón no puede inflamarse y se obtiene una clasificación de V-2 si ningún espécimen arde durante más de 30 segundos y el algodón puede inflamarse.

Los compuestos orgánicos bromados se combinan habitualmente con un sinergista, tal como Sb_2O_3 o borato de cinc, para reducir adicionalmente la inflamabilidad y, por ello, conseguir una mejor clasificación de UL94.

25 Sin embargo, el uso de grandes cantidades de dichos sinergistas es indeseable, porque son generalmente blancos y las altas cargas de sinergista complican por tanto el coloreado de los productos finales.

Para reducir la cantidad de sinergista, es conocido añadir un iniciador de radicales libres, tal como un peróxido orgánico o iniciador de C-C.

30 Por ejemplo, el documento GB 2.085.898 da a conocer una composición que contiene una poliolefina, un bromohidrocarburo aromático, más en particular óxido de decabromodifenilo, como retardante de llama, 2,5 pcr de Sb_2O_3 como sinergista y un iniciador de C-C. No se obtienen clasificaciones de V-0 con las muestras dadas a conocer en este documento.

35 Las composiciones dadas a conocer en los documentos EP 0.200.217 y 0.154.946 contienen polipropileno, hidrobromuro de melamina como retardante de llama y 2,5-difenil-2,3-dimetilbutano (un iniciador de C-C) y/o un sinergista tal como Sb_2O_3 . Solo con muy altas cantidades de óxido de antimonio (10% en peso) se obtiene una clasificación V-0.

El documento GB 1.270.318 da a conocer composiciones de polipropileno que comprenden el retardante de llama 1,2,4,6,7,9,10-hexabromociclododecano, el sinergista Sb_2O_3 , un alcanopoliol (por ejemplo, pentaeritritol) y el iniciador de C-C dicumilo. No se da información en este documento referente a la extensión del retardo de llama de estas composiciones.

40 El documento US 3.850.882 da a conocer composiciones de polipropileno que comprenden pentabromotolueno o hexabromobifenilo como retardante de llama en combinación con el iniciador de C-C bicumilo y óxido estánnico o Sb_2O_3 como sinergista.

45 El documento EP 1.239.005 da a conocer una composición que comprende una poliolefina, fosfato de tris(tribromoneopentilo) y una fuente de radicales libres. Sin embargo, se obtuvieron clasificaciones de V-0 solo cuando la composición contenía adicionalmente altas cantidades (al menos aproximadamente 4 partes en peso) de Sb_2O_3 .

Se ha encontrado ahora que es posible obtener clasificaciones V-0 con cantidades de sinergista que son significativamente menores que las usadas en la técnica anterior.

50 La composición según la presente invención comprende al menos una poliolefina, un retardante de llama bromado, un iniciador de radicales libres y 0,1-0,5 pcr (= partes por ciento de resina) de un sinergista seleccionado del grupo consistente en compuestos de antimonio, compuestos de estaño, compuestos de molibdeno, compuestos de circonio, compuestos de boro y compuestos de cinc. El iniciador de radicales libres se selecciona del grupo consistente en peróxidos orgánicos e iniciadores de C-C.

- Los ejemplos de poliolefinas adecuadas incluyen homo- y copolímeros obtenidos a partir de uno o más de los monómeros propileno, etileno, buteno, isobutileno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, 2-metilpropeno, 2-metilbuteno, 4-metilpenteno, 4-metilhexeno, 5-metilhexeno, biciclo(2,2,1)-2-hepteno, butadieno, pentadieno, hexadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 3,1-metilpentadieno, 1,3,4-vinilciclohexeno, vinilciclohexeno, ciclopentadieno, estireno y metilestireno. Son poliolefinas preferidas polipropileno y polietileno, incluyendo polipropileno atáctico, sindiotáctico e isotáctico, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, copolímeros en bloque de etileno y propileno y copolímeros aleatorios de etileno y propileno. La poliolefina más preferida es polipropileno.
- La composición puede contener solo un homo- o copolímero, pero puede contener también combinaciones homopoliméricas, combinaciones copoliméricas y combinaciones homopoliméricas-copoliméricas. La poliolefina puede ser de calidad de moldeo, calidad de fibra, calidad de película o calidad de extrusión.
- Los retardantes de llama bromados se seleccionan del grupo consistente en tetrabromobisfenol A-bis-(2,3-dibromopropiléter), hexabromociclododecano, poli(acrilato de pentabromobencilo), óxido de decabromodifenilo, cianurato de tris(tribromofenilo), isocianurato de trisdibromopropilo y mezclas de los mismos.
- La cantidad de retardante de llama bromado en la composición según la presente invención es preferiblemente de al menos 0,5 pcr (=partes por ciento de resina), más preferiblemente de al menos 1 pcr, y lo más preferiblemente de al menos 2 pcr. La cantidad de retardante de llama bromado en la composición es preferiblemente no superior a 20 pcr, más preferiblemente no superior a 10 pcr y lo más preferiblemente no superior a 8 pcr.
- Los iniciadores de radicales libres adecuados son peróxidos orgánicos e iniciadores de C-C. Preferiblemente, el iniciador de radicales libres tiene una semivida de 0,1 h a una temperatura de al menos 130°C, más preferiblemente de al menos 150°C, y lo más preferiblemente por encima de 155°C.
- Son ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados peroxicetales tales como 1,1-di(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(*terc*-amilperoxi)ciclohexano, 2,2-di(*terc*-butilperoxi)butano y 4,4-di(*terc*-butilperoxi)valerato de butilo, peroximonocarbonatos tales como carbonato de *terc*-amilperoxi-2-etilhexilo, carbonato de *terc*-butilperoxiisopropilo o carbonato de *terc*-butilperoxi-2-etilhexilo, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-*terc*-amilo, peróxido de dicumilo, di(*terc*-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexano, peróxido de *terc*-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)-3-hexino o peróxido de di-*terc*-butilo, peroxiésteres tales como peroxiacetato de *terc*-amilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de *terc*-butilo, peroxibenzoato de *terc*-amilo, peroxiacetato de *terc*-butilo o peroxibenzoato de *terc*-butilo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de hexilenglicol, hidroperóxido de isopropilcumilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, monohidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de *terc*-butilo o hidroperóxido de *terc*-amilo, trioxepanos como se dan a conocer en el documento WO 2006/066984, tales como di-(3,5,7,7-tetrametil-1,2,4 trioxepan-3-il)metano y cetoperóxidos cíclicos como se dan a conocer en el documento WO 96/03444, tales como 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano.
- Son ejemplos de iniciadores de C-C adecuados 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 2,3-dimetil-2,3-difenilhexano y poli-1,4-diisopropilbenceno.
- El iniciador de radicales libres más preferido para uso en la composición según la presente invención es un iniciador de C-C, de los que 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano es el más preferido.
- El iniciador de radicales libres está preferiblemente presente en la composición según la invención en una cantidad de al menos 0,05 pcr, más preferiblemente al menos 0,1 pcr, aún más preferiblemente al menos 0,25 pcr y lo más preferiblemente más de 0,5 pcr. La cantidad de iniciador de radicales libres en la composición preferiblemente no es mayor de 2 pcr y más preferiblemente no es mayor de 1,5 pcr.
- La composición según la presente invención comprende adicionalmente un denominado sinergista, concretamente un compuesto diferente del iniciador de radicales libres y que permite reducir la cantidad de retardante de llama bromado, conduciendo por tanto a una menor cantidad de bromo en la composición, lo que hace la composición más económica. Sin embargo, se usan solo cantidades pequeñas de sinergista en la composición según la invención.
- El sinergista está presente en la composición según la presente invención en cantidades de más de 0,1 pcr a no más de 0,5 pcr, preferiblemente menos de 0,5 pcr, más preferiblemente no más de 0,4 pcr y lo más preferiblemente no más de 0,3 pcr.
- El sinergista es un compuesto metálico inorgánico seleccionado del grupo consistente en compuestos de antimonio (por ejemplo, trióxido de antimonio, tetróxido de antimonio, pentóxido de antimonio y/o antimoniato de sodio), compuestos de estaño (por ejemplo, óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o maleato de dibutilestaño), compuestos de molibdeno (por ejemplo, óxido de molibdeno, molibdato de amonio), compuestos de circonio (por ejemplo, óxido de circonio y/o hidróxido de circonio), compuestos de boro (por ejemplo, borato de cinc y/o metaborato de bario), compuestos de cinc tales como estannato de cinc, y mezclas de dos o más de estos compuestos.
- El sinergista más preferido es trióxido de antimonio.

La composición según la presente invención puede comprender adicionalmente aditivos que son conocidos en la materia tales como estabilizantes de ultravioleta y fotoestabilizantes (por ejemplo, fotoestabilizantes de amina impedida (HALS) o HALS que son aminas impedidas alcoxi aminofuncionales (NOR-HALS)), filtros de UV (por ejemplo, TiO₂), absorbentes de UV (por ejemplo, benzotriazol o benzofenona), agentes de liberación, lubricantes, colorantes, plastificantes, cargas (por ejemplo, talco, carbonato de calcio, mica, negro de carbono), refuerzos de fibra (por ejemplo, fibras de vidrio o fibras de carbono), agentes soplantes, termoestabilizantes, antioxidantes, modificadores de impacto, auxiliares de procesamiento y aditivos para mejorar la conductividad eléctrica de los compuestos.

Debido a sus buenas y muy estables propiedades mecánicas, la composición según la presente invención puede usarse en muchas aplicaciones. Son ejemplos no limitantes de dichas aplicaciones fibras para productos textiles, alfombras, tapicería, productos de inyección tales como asientos de estadios, piezas eléctricas (conectores, disyuntores y enchufes) y aparatos eléctricos, productos de extrusión tales como perfiles, tuberías, paneles de construcción, láminas para techado, películas y placas para envasado e industria, aislamientos de cables y alambres eléctricos.

EJEMPLOS

Ejemplos 1-7 y ejemplos comparativos A-L

Se prepararon composiciones según la invención (muestras 1-7) y composiciones comparativas (muestras A-L) usando un homopolímero de polipropileno (homo-PP) o un copolímero de etileno-propileno (co-PP) con un índice de fluidez de 3 g/10 min, isocianurato de trisdibromopropilo (FR-930), 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano (Perkadox®; Px30), trióxido de antimonio y borato de cinc, en las cantidades dadas en la Tabla 1 (en pcr). Se prepararon las muestras usando una cámara de mezclado de 50 cm³ a 180°C. Se fundió primero el PP antes de añadir los demás componentes. Se dejó un tiempo de mezclado total de 15 minutos. Se moldearon por compresión las muestras preparadas a 200°C en láminas de 2 mm de grosor. A partir de estas láminas, se prepararon muestras para los ensayos de UL94.

Los resultados del ensayo de inflamabilidad de UL94 de especímenes de 2,0 mm (media de 5 ensayos) de estas composiciones se indican también en la Tabla 1.

Estos datos muestran que la adición de cantidades bastante pequeñas de sinergista puede mejorar el retardo de llama de composiciones de poliolefina que contienen retardante de llama e iniciador de radicales libres. La adición de solo 0,25 pcr de trióxido de antimonio daba ya como resultado una clasificación V-0. También la adición de solo 0,25 pcr de borato de cinc reducía enormemente la inflamabilidad de la composición.

Tabla 1

Muestra	Polímero		FR-930	Sinergista		Px30	Tiempo total de inflamación (s)	Tiempo medio de inflamación (s)	Clasificación
	Homo-PP	Co-PP		Sb ₂ O ₃	Borato de cinc				
A	100								NC
B	100		2						NC
C	100		2	1					V-2
D	100		4	1			16	3,2	V-2
E	100		4	2			1	0,2	V-0
F	100		2			1			V-2
1	100		2	0,5		1	0	0,0	V-0
G	100		4			1	6	1,2	V-2
H	100		4			2	3	0,6	V-2
I	100		4			3			V-2
2	100		4	0,5		1	0	0,0	V-2
3	100		4	0,25		1	4	0,8	V-0

Muestra	Polímero		FR-930	Sinergista		Px30	Tiempo total de inflamación (s)	Tiempo medio de inflamación (s)	Clasificación
	Homo-PP	Co-PP		Sb ₂ O ₃	Borato de cinc				
J	100		4	0,1		1	11	2,2	V-2
K	100		4		1		>300	>50	NC
L	100		4		2		>300	>50	NC
4	100		4		0,5	1	5	1,0	V-2
5	100		4		0,25	1	7	1,4	V-2
6		100	8	0,5		1	0	0,0	V-0
7		100	8	0,5		0,5	0	0,0	V-0

*NC = no clasificado; significa que las quemaduras no pueden clasificarse como V-2, V-1 ni V-0).

Ejemplos 8-9 y ejemplos comparativos M-O

5 Para ilustrar el efecto de la concentración de sinergista sobre la coloración de los polímeros, se prepararon composiciones que comprenden polipropileno coloreado con azul Hostatint y diferentes cantidades de Sb₂O₃ y Perkadox® 30 (véase la Tabla 2).

La adición de 2 pcr de Sb₂O₃ daba como resultado un cambio de color de azul oscuro a azul claro. La adición de 1% en peso de Px30 y 0,35 o 0,5% en peso de Sb₂O₃ daba también como resultado un cambio de color, pero mucho menos significativo que la adición de 2 pcr de Sb₂O₃. La adición de FR930 no afectaba al color del compuesto.

El pigmento no afectaba a la clasificación de UL94 (véase la Tabla 2).

10 **Tabla 2**

Ejemplo	M	N	O	8	9
FR930	0	4	4	4	4
Perkadox 30	-	-	-	1	1
Sb ₂ O ₃	-	-	2	0,25	0,5
Azul Hostatint	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Quemado hasta el soporte	S	S	N	N	N
Ignición del algodón	S	S	N	N	N
Tiempo medio de infl. por muestra (s)	>50	>50	0	0	0
Tiempo total de infl. (s)	>300	>300	0	0	0
Clasificación UL94	NR	NR	V-0	V-0	V-0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende al menos una poliolefina, un retardante de llama bromado seleccionado del grupo consistente en tetrabromobisfenol A-bis-(2,3-dibromopropiléter), hexabromociclododecano, poli(acrilato de pentabromobencilo), óxido de decabromodifenilo, cianurato de tris(tribromofenilo), isocianurato de trisdibromopropilo y mezclas de los mismos, un iniciador de radicales libres seleccionado del grupo consistente en peróxidos orgánicos e iniciadores de C-C, y más de 0,1 pcr a no más de 0,5 pcr de un sinergista seleccionado del grupo consistente en compuestos de antimonio, compuestos de estaño, compuestos de molibdeno, compuestos de circonio, compuestos de boro, compuestos de cinc y mezclas de los mismos.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el sinergista es Sb_2O_3 .
- 10 3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el retardante de llama bromado está presente en una cantidad de 2-8 pcr.
4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el iniciador de radicales libres está presente en una cantidad de 0,05-2 pcr.
- 15 5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la poliolefina es polipropileno.
6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el iniciador de radicales libres es 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano.
7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que se clasifica como V-0 en el ensayo de inflamabilidad UL94.