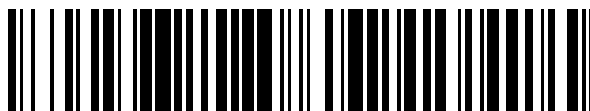


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 643**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10163366 .7**
96 Fecha de presentación: **20.05.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2258754**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2010**

54 Título: **Material de espuma de poliéster con comportamiento ignífugo**

30 Prioridad:
02.06.2009 EP 09007315

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2012

73 Titular/es:
Armacell Enterprise GmbH
Robert-Bosch-Str. 10
48153 Münster, DE

72 Inventor/es:
Li, Jie y
Gräter, Horst

74 Agente/Representante:
Aznárez Urbieto, Pablo

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).

ES 2 387 643 T3

DESCRIPCIÓN

Material de espuma de poliéster con comportamiento ignífugo

La presente invención se refiere a un material de poliéster expandido que tiene un mejor comportamiento ignífugo que el producto espumado de resinas de poliéster, donde a la formulación de poliéster espumado se añade al menos un retardante de llama libre de halógenos y donde la mezcla es capaz de espumarse mediante un proceso de expansión.

Los materiales de poliéster, en particular el tereftalato de polietileno, presentan una muy elevada resistencia mecánica (resistencia a la compresión/cizalladura y módulo) y una excelente resistencia a la temperatura. Los poliésteres espumados se pueden utilizar en muchas aplicaciones donde se requiere poco peso y alta carga mecánica.

Sin embargo, los materiales celulares espumados de resinas de poliéster tienen muy poca o ninguna resistencia a la llama cuando son expuestos al fuego. Esto impide su aplicación, por ejemplo, en la construcción, en la construcción de yates o barcos, en la fabricación de automóviles, vagones y muebles. Además, la clasificación al fuego de los materiales de espuma de poliéster de acuerdo con *Single Burning Item* (SBI, prEN 13823) no está disponible hasta la fecha. Por ello, las espumas de poliéster ignífugas se deberían producir mediante extrusión de espuma y ensayar de acuerdo con prEN 13823 (SBI) en la presente invención.

La clasificación SBI de las resinas de poliéster espumadas ensayadas de acuerdo con prEN 1382 no es muy prometedora: la espuma PET, por ejemplo, sin capacidad retardante de llama alguna, muestra una liberación de calor total (THR_{600s}) de 19,2 MJ, una velocidad de propagación del fuego (FIGRA) superior a 745 W/s y una producción total de humo (TSP_{600s}) de aproximadamente 349 MJ (Ejemplo Comparativo 1).

Actualmente, cada con más frecuencia la producción de poliésteres espumados se lleva a cabo mediante un proceso reactivo que comprende enriquecer o aumentar el peso molecular y la viscosidad de extensión de resinas de poliéster aromáticas durante el proceso de extrusión con ayuda de agentes de extensión de cadena, tales como dianhídridos tetracarboxílicos multifuncionales y/o poliepóxidos.

Sin embargo, la extrusión reactiva para producir espumas de poliéster es un proceso muy sensible. Así, los productos químicos utilizados para enriquecer las resinas de poliéster también pueden reaccionar con algunos grupos químicos de los retardantes de llama, lo que permite únicamente una reacción muy limitada en cuanto al necesario enriquecimiento de la cadena polimérica, que es esencial para el proceso de formación de espuma.

Además, la mayor parte de los retardantes del fuego no se puede incorporar en el proceso de formación de espuma debido a las condiciones de procesamiento de las espumas de poliéster que, en general, superan temperaturas de 290°C y presiones de 100 bar. Con esos valores tan altos de la temperatura y presión, o incluso muy por debajo de éstos, estos retardantes de llama comienzan a degradarse y reaccionan. En este proceso se libera agua o se producen sustancias que reaccionan con la mayor parte de los agentes de extensión de cadena, interfiriendo así en el proceso de formación de espuma reactiva.

Además, la producción de espumas de soplado físico es muy sensible a aquellos aditivos que no son resinas, ya que estos aditivos actúan en muchos casos como agentes de nucleación y conducen a una nucleación excesiva, dando como resultado una estructura celular no aceptable. La mayor parte de los retardantes de llama cuyo punto de fusión es superior a 280°C pertenece a este tipo de aditivos.

Por otro lado, la mayor parte de los aditivos ignífugos que pueden funcionar en el procesado del poliéster para productos compactos no son necesariamente adecuados para la extrusión de espumado reactivo de poliésteres.

En una serie de pruebas de selección con retardantes de llama (FR) destinadas a mejorar el comportamiento frente a la llama de los materiales de espuma de poliéster, a las fórmulas de espumado de poliéster se añaden retardantes de llama que contienen o no halógenos, pasando éstas por una línea de extrusión piloto con el fin de producir materiales de poliéster espumados.

Por ejemplo, se ensaya una combinación de Br/Sb₂O₃ que contiene un derivado difenilo bromado en cuanto a la capacidad de procesado de una extrusión de espuma reactiva mediante mezcla en fusión de este tipo de FR en forma de granulados con PET y mezcla madre de extensión de cadena en una extrusora de doble husillo. La mezcla se carga con un agente de soplado físico. La adición de este FR que contiene Br/Sb₂O₃, incluso en una cantidad de un 2% en peso de la mezcla, conduce ya a una disminución dramática de presión en la extrusora, de modo que no es posible proceso de espumado estable alguno.

La invención EP0908488 A1 (A1 Ghatta, H. y col.) describe composiciones retardantes de llama que comprenden una resina de poliéster y un compuesto retardante de llama, los cuales se extruden con ayuda de un aditivo de extensión de cadena PMDA o una mezcla madre que contiene PMDA y agentes de soplado físico. Los productos de espuma que contienen FR bromado se ensayan con éxito para B1 o M1 de acuerdo con EP0908488. El compuesto retardante de llama más efectivo (Ejemplo 3 de EP0908488) consiste en un 3,0% en peso de etilen-bis-tetra-bromoftalamida y un 0,3% en peso de antimonio de sodio, de acuerdo con los inventores. La espuma de PET que incluye este compuesto es clasificable como B1 de acuerdo con DIN 4102, según las reivindicaciones del documento EP0908488. Esta

composición de espuma se ha repetido en la presente invención y la prueba ha confirmado que esta composición de PET se puede espumar mediante extrusión reactiva. Sin embargo, la clasificación SBI del producto espumado de acuerdo con prEN 13823 es peor que la de una espuma PET que no contienen ningún FR en términos de velocidad de propagación del fuego (*fire growth rate* - FIGRA), producción de humo y velocidad máxima de expansión de humo (SMOGRA) (véase la Tabla 2).

5

Además, los retardantes de llama que contienen halógeno utilizados en los polímeros provocan problemas en casos de fuego, reciclado o eliminación de residuos, tales como:

1) Corrosión agresiva debido a la generación de gases agresivos (HCl, HBr) y a la formación de ácidos (ácido clorhídrico).

10

2) Toxicidad debido a la producción de sustancias tóxicas como dioxinas cloradas y con contenido en bromo, furanos y otros productos tóxicos que contienen halógenos.

Las desventajas de los retardantes de llama que contienen halógenos son un motivo para buscar y emplear alternativas libres de halógenos. Una de éstas consiste en composiciones retardantes de llama basadas en fósforo, que forman sistemas intumescentes. En caso de fuego, los sistemas intumescentes que tienen un contenido en fósforo del 0,5% al 10% en peso de la mezcla, preferentemente del 2,0% al 6,0%, producen una carbonización acelerada del polímero en superficie a consecuencia del aumento de temperatura, lo que conduce a la formación de residuos de carbón.

15

En la presente invención se ha analizado una serie de retardantes de llama que contienen fósforo, actualmente disponibles para aplicación de poliéster, mediante el proceso de extrusión de espuma reactiva. Sin embargo, la mayor parte de ellos influye negativamente en el proceso de espumado, de modo que no se puede producir ninguna espuma de poliéster, por ejemplo:

20

1) El tris(dietilfosfinato) de aluminio micronizado, incluso en una cantidad de un 1% en peso de la composición total de espuma, conduce a una presión mucho menor (aproximadamente 80 bar menos) en comparación con la composición que no contienen ningún FR y a una inestabilidad de proceso, no siendo posible ningún producto espumado de células finas.

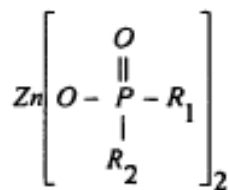
25

2) La adición de un 2% en peso de glicol éster de oxafosfolano tiene una influencia negativa en el proceso, similar a la arriba descrita. No se puede producir una espuma de PET aceptable.

3) El polifosfato de amonio empeora la extrusión de la espuma ya en una cantidad de un 1% en peso, de modo que no permite producir una espuma de PET.

30

El objeto de la presente invención es un material celular expandido ignífugo a partir de resinas de poliéster aromáticas obtenido mediante espumado por extrusión de resinas de poliéster, donde la espuma de poliéster comprende un fosfinato de zinc fundible, o una mezcla de fosfinatos de zinc fundibles, de fórmula,



35

donde R₁ y R₂, idénticos o diferentes, son hidrógeno, alquilo(C₁-C₁₈) lineal o ramificado y/o arilo, preferentemente alquilo(C₁-C₆) lineal o ramificado y/o fenilo, de forma particularmente preferente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo o fenilo, en particular fosfinatos de zinc fundibles tales como dimetilfosfinato de zinc, metiletilfosfinato de zinc, difenilfosfinato de zinc, dietilfosfinato de zinc, etilbutilfosfinato de zinc o dibutilfosfinato de zinc, teniendo los fosfinatos de zinc fundibles un punto de fusión de 40 a 250°C, preferentemente un punto de fusión superior a 200°C, una temperatura de descomposición no inferior a 300°C, y una liberación de calor total (THR_{600s}) inferior a 6,0 MJ, una velocidad de propagación del fuego (FIGRA) inferior a 430,0 W/s, una producción total de humo (TSP_{600s}) inferior a 165,0 MJ y ninguna gota/partícula llameante en un tiempo de 600 s, todos estos parámetros evaluados de acuerdo con prEN 13823.

40

Sorprendentemente, en esta invención se ha comprobado que, a diferencia de los retardantes de llama anteriormente mencionados, la adición de fosfinatos de zinc fundibles en una cantidad de hasta el 10% en peso no influye negativamente en la capacidad de espumado de la resina de poliéster. La mezcla de resina de poliéster, FR y mezcla madre de extensión de cadena se combina en fusión utilizando una extrusora (preferentemente una extrusora de doble husillo). La mezcla fundida se carga en la extrusora con un agente de soplado físico y se espuma. La resina de poliéster espumada muestra una estructura uniforme de células finas. La resistencia al fuego de los poliésteres espumados se puede mejorar mediante la adición de fosfinatos de zinc fundibles: El material espumado que comprende una resina de poliéster aromática y un 5% en peso de dietilfosfinato de zinc se caracteriza por una liberación de calor total (THR_{600s})

45

inferior a 6,0 MJ, una velocidad de propagación del fuego (FIGRA) inferior a 430,0 W/s, una producción total de humo (TSP600s) inferior a 165,0 MJ y ninguna gota/partícula llameante en un tiempo de 600 s (Ejemplo 1). Todos los parámetros evaluados de acuerdo con prEN 13823.

5 El contenido en fósforo de los fosfinatos de zinc fundibles preferentes oscila entre el 10 y el 35% en peso, de forma particularmente preferente entre el 15 y el 25% en peso.

Los fosfinatos de zinc fundibles se incorporan en el equipo de espumado en forma de polvo o granulado. Los granulados se obtienen mediante composición por extrusión de los retardantes de llama con hasta un 5% en peso de una cera, tal como poliolefinas o copolímeros de acrilato.

10 En general, los aditivos de extensión de cadena necesarios para el proceso de extrusión reactiva son compuestos multifuncionales seleccionados de entre uno o más agentes de extensión/ramificación de cadena, preferentemente de entre el grupo consistente en dianhídrido tetracarboxílico, poliepóxidos, oxazolininas, oxazinas, acilactamas y antioxidantes que contienen grupos terminales fenólicos impedidos estéricamente, o mezclas de los mismos.

15 En los procesos de espumado para la producción de materiales celulares de poliéster ignífugos se puede elegir un agente de soplado físico o químico para la expansión. Los agentes de soplado físico se seleccionan típicamente entre dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂), cetonas, hidrofluorocarbono, hidrocarburos (como n-hexano, n-octano, isobutano, isopentano, ciclopentano y n-heptano), o una mezcla de los gases arriba indicados.

Habitualmente en el proceso de espumado se utiliza un agente de nucleación. Los agentes de nucleación utilizados normalmente son talco, TiO₂, MgO, BaSO₄, SiO₂, Al₂O₃, CdO, ZnO, cargas de mica, polímeros de flúor, tierra de diatomeas o similares, por separado o en combinación.

20 Además de los agentes de nucleación y soplado, en las fórmulas también se pueden utilizar adicionalmente otros aditivos, tales como estabilizantes de proceso/térmicos, polímeros de flúor y estabilizadores UV, etc.

25 Los poliésteres aromáticos preferentes para la producción de productos espumados celulares incluyen derivados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido ciclohexanodioico y similares, o sus alquil ésteres. De forma particularmente preferente se utiliza PET basado en DMT o PTA con I.V. de aproximadamente 0,4 - 1,4 dl/g (de acuerdo con ASTM 4603), incluyendo homopolímeros y copolímeros.

30 También es posible un proceso de espumado de resinas de poliéster vírgenes, materiales de poliéster post-consumo o una mezcla de los mismos (por ejemplo para aumentar el peso molecular total) en forma de granulados, aglomerados, polvos o copos, en combinación con el grupo de retardantes de llama arriba mencionado. El término "post-consumo" se define como los materiales realimentados al proceso, es decir, reciclado, después de su procesamiento y/o uso previo, por ejemplo botellas de PET, artículos de PET, desechos de poliéster, poliésteres de reciclaje.

35 En general, el proceso de espumado de poliésteres ignífugos consiste en la extrusión de la espuma utilizando una línea de extrusión. La línea de extrusión para el espumado por extrusión reactiva de poliéster consiste básicamente en una extrusora, un equipo de dosificación, un inyector de gas, un intercambiador de calor, una mezcladora estática y una boquilla para conformar el producto extrudido. Detrás de la línea de extrusión, está previsto un equipo de procesamiento posterior, tal como un extractor, rodillos de transporte con refrigeración por aire, una unidad de aserradura, una refrigeración adicional, y dispositivos de molienda y empaquetado, etc.

40 Para la extrusión de la espuma reactiva de la presente invención se pueden utilizar todos los tipos de extrusoras de espumado: extrusoras de husillo simple o de doble husillo con rotación en el mismo sentido o de contrarrotación, líneas de extrusión en tándem consistentes en una extrusora primaria (extrusora de husillo doble o simple) y una extrusora de husillo simple secundaria/de enfriamiento.

También se pueden utilizar otros procesos de espumado, tales como moldeo por inyección o procesos por lotes, para producir los materiales celulares de poliéster cargados con los mismos retardantes de llama.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos proporcionados con fines ilustrativos.

Ejemplo Comparativo 1:

45 En este ejemplo se utilizó una extrusora de husillo doble de rotación en el mismo sentido, con un diámetro de husillo de 75 mm y L/D = 32, seguida de una mezcladora estática y una boquilla de filamento. El producto extrudido en espuma fue calibrado después de salir de la boquilla de filamento para conformarlo como una plancha cuadrada. El copolímero de PET (I.V. = 0,78 dl/g) se secó a 165°C durante 6 horas y el concentrado, descrito en el Ejemplo 4 de la Solicitud de Patente Europea 09 006 678.8, a 80°C durante 8 horas. La resina de PET compuesta por un 03% de PMDA y un 0,6% efectivo de un agente de nucleación, en cada caso con respecto al peso de la producción total, se extruyó y espumó, con un rendimiento de 45 kg/h. La mezcla se extruyó y el espumado se realizó con ayuda de un hidrocarburo como agente de soplado físico. La **Tabla 1** muestra los parámetros de proceso:

Tabla 1: Parámetros de proceso

Característica	Parámetro
Temperatura de la zona de alimentación (°C)	120 - 260
Temperatura de la zona de fusión (°C)	280 - 285
Temperatura de la zona de dosificación (°C)	275 - 280
Temperatura de la mezcladora estática (°C)	275 - 285
Temperatura de la boquilla (°C)	285 - 290
Rendimiento de fusión (kg/h)	45
Inyección de gas (g/min)	17,5

Se obtuvo un material de espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de 112 kg/m³, que se ensayó para la clasificación de fuego SBI de acuerdo con prEN 13823 (véase la **Tabla 2**).

5 Ejemplo Comparativo 2:

Se repitió el Ejemplo Comparativo 1, con la diferencia de que el sistema de fusión se cargó con un 2% de una combinación de Br/Sb₂O₃ que contenía un derivado difenilo bromado, porcentaje con respecto al peso total de la mezcla.

- 10 La adición del derivado difenilo bromado redujo la resistencia en fusión y la presión del poliéster hasta tal punto que no se pudo obtener ninguna espuma.

Ejemplo Comparativo 3:

Se repitió el Ejemplo Comparativo 1, con la diferencia de que en la extrusora se incorporó un compuesto retardante de llama (Ejemplo 3 del documento EP0908488) consistente en un 3% de etilen-bis-tetra-bromoftalamida y un 0,3% en peso de antimonio de sodio, con respecto al peso de la mezcla.

- 15 Se obtuvo un material de espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de 113 kg/m³, que se ensayó para la clasificación de fuego SBI de acuerdo con prEN 13823. Los resultados del ensayo, excepto la liberación de calor total y las gotas/partículas llameantes, eran mucho peores que los de la espuma de PET sin agente retardante de llama (véase la **Tabla 2**).

Ejemplo Comparativo 4:

- 20 Se repitió el Ejemplo Comparativo 1, con la diferencia de que a la fórmula de espuma se le añadió tris(dietilfosfinato) de aluminio micronizado en una cantidad de un 1% en peso con respecto a la producción total.

Sin embargo, la adición de tris(dietilfosfinato) de aluminio provocó una reducción de la resistencia en fusión y la presión del poliéster. No se pudo obtener ninguna espuma.

Ejemplo Comparativo 5:

- 25 Se repitió el Ejemplo Comparativo 1, con la diferencia de que a la fórmula de espuma se añadió un 2% de glicol éster de oxafosfolato con respecto a la producción total. La prueba mostró una disminución de la resistencia en fusión y la presión. No se pudo producir ninguna espuma.

Ejemplo Comparativo 6:

- 30 Se repitió el Ejemplo Comparativo 1, con la diferencia de que en la extrusora se añadió polifosfato de amonio en una cantidad del 1% en peso con respecto a la producción total. El proceso de espumado se deterioró hasta tal punto que no fue posible obtener ninguna espuma.

Ejemplo 1:

- 35 Se repitió el Ejemplo Comparativo 1, con la diferencia de que en la extrusora se añadió un 5% de dietilfosfinato de zinc, con respecto al peso de la producción total, con un contenido en fósforo de aproximadamente el 20% (m/m) y un punto de fusión de 200°C.

El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de 113 kg/m³.

La plancha de espuma extrudida se preparó para ensayo SBI y los resultados de los ensayos de fuego se resumen en la **Tabla 2**. Los resultados del ensayo demuestran una clara mejora de la resistencia al fuego de la espuma de PET.

5 **Tabla 2:** Resultados de los ensayos de fuego SBI de acuerdo con prEN 13823

Ensayo al fuego	Ejp. Comp. 1	Ejp. Comp. 3	Ejemplo 1
Liberación de calor total (THR _{600s}) [MJ]	19,2	18,9	6,0
Velocidad de propagación del fuego (FIGRA) [W/s]	745,38	3.625,96	428,51
Producción total de humo (TSP _{600s}) [MJ]	349,1	375,3	164,0
Velocidad máxima de expansión de humo (SMOGR máx.) [m ² /s ²]	106,8	772,93	108,49
Gotas/partículas llameantes	d2	d0 (ninguna)	d0 (ninguna)

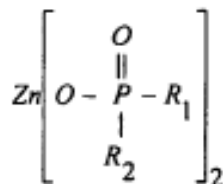
Ejemplo 2:

Se repitió el Ejemplo Comparativo 2, con la diferencia de que en la extrusora se añadió un 9% de dietilfosfinato de zinc con respecto al peso de la producción total.

- 10 El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de 112 kg/m³.

REIVINDICACIONES

1. Material celular expandido ignífugo de resinas de poliéster aromáticas, obtenido mediante espumado por extrusión de resinas de poliéster, comprendiendo la espuma de poliéster un fosfinato de zinc fundible o una mezcla de fosfinatos de zinc fundibles, de fórmula,



5

donde R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, son hidrógeno, alquilo(C_1 - C_{18}) lineal o ramificado y/o arilo, preferentemente alquilo(C_1 - C_6) lineal o ramificado y/o fenilo, de forma particularmente preferente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo o fenilo, en particular fosfinatos de zinc fundibles tales como dimetilfosfinato de zinc, metiletilfosfinato de zinc, difenilfosfinato de zinc, dietilfosfinato de zinc, etilbutilfosfinato de zinc o dibutilfosfinato de zinc,

10 donde los fosfinatos de zinc fundibles tienen un punto de fusión de 40 a 250°C, preferentemente un punto de fusión superior a 200°C, una temperatura de descomposición no inferior a 300°C, y una liberación de calor total ($\text{THR}_{600\text{s}}$) inferior a 6,0 MJ, una velocidad de propagación del fuego (FIGRA) inferior a 430,0 W/s, una producción total de humo ($\text{TSP}_{600\text{s}}$) inferior a 165,0 MJ y ninguna gota/partícula llameante en un tiempo de 600 s, todos estos parámetros evaluados de acuerdo con prEN 13823.

15 2. Material expandido según la reivindicación 1, donde la resina de poliéster consiste en un homopolímero y/o copolímero de poliéster aromático con una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,4 dl/g, preferentemente seleccionado de entre resinas vírgenes y/o postconsumo de PET y/o PBT y/o PEN en forma de granulados, aglomerados, polvos o copos.

20 3. Material expandido según la reivindicación 1, donde el contenido en fósforo de los fosfinatos de zinc fundibles oscila entre el 10 y el 35% en peso, de forma particularmente preferente entre el 15 y el 25% en peso.

4. Material expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya densidad es inferior a 300 kg/m³.

25 5. Proceso para la producción de un material expandido según la reivindicación 1, comprendiendo la mezcla en fusión de una mezcla que contiene la resina de poliéster según la reivindicación 2 y un fosfinato de zinc fundible o una mezcla de fosfinatos de zinc fundibles, según la reivindicación 1, y un proceso de expansión caracterizado por una descompresión inducida por un cambio en el estado termodinámico tal como de presión o de temperatura de la mezcla fundida.

6. Artículo obtenido a partir del material expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

30 7. Utilización del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o del artículo según la reivindicación 6 como un núcleo tal como una estructura sometidas a alta carga (por ejemplo construcción de vagones, piezas de avión, componentes de automóviles o componentes de construcción) o de aislamiento térmico y/o acústico, o para aplicaciones de edificación y construcción o como paneles de pared/suelo /techo/tejado y/o soportes o aislamiento estructural donde resulta útil el retardo de llama.