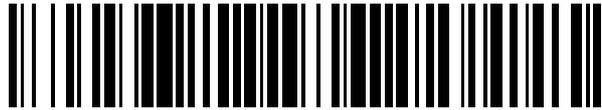


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 355**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2007 E 07726473 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1987090**

54 Título: **Material compuesto resistente a la llama**

30 Prioridad:

24.02.2006 EP 06110411

31.03.2006 US 787527 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2013

73 Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)

VELPERWEG 76

6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

VERLAAN, JOHANNES PETRUS JOZEF y

DE JONG, AALDERT JOHANNES

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 355 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

Material compuesto resistente a la llama.

La invención se refiere a un material compuesto que comprende un polímero, un hidróxido de metal, y una arcilla.

5 En tales materiales compuestos, el hidróxido de metal generalmente sirve como retardante del fuego. En la técnica se describe la combinación de tal hidróxido de metal retardante de la llama y una arcilla catiónica modificada orgánicamente.

El documento de patente de los EE.UU. de número 6.750.282, por ejemplo, describe el uso de un hidróxido de metal seleccionado de magnesio, calcio, zinc, e hidróxido o hidróxido doble de aluminio, y un silicato estratificado intercalado orgánicamente tal como una esmectita.

10 También se conoce en la técnica el uso de arcillas aniónicas modificadas orgánicamente como los hidróxidos dobles estratificados en matrices de polímeros. Los documentos de patente JP 2000-345057 y JP 2001-226522 describen un hidróxido doble estratificado (LDH, del inglés layered double hydroxide) modificado orgánicamente que sirve como retardante de la llama en las matrices de polímero.

15 Ninguna de las referencias describe o sugiere que el uso de la combinación de un LDH modificado orgánicamente y de un hidróxido de metal en matrices de polímero conduzca a propiedades retardantes de la llama sinérgicamente mejoradas del material compuesto resultante.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un material compuesto, preferiblemente un material nanocompuesto, con propiedades retardantes de la llama mejoradas.

Este objeto se consigue mediante un material compuesto que comprende un polímero y

- 20 a) 0,1 a 30% en peso de un hidróxido doble estratificado que comprende un ion de equilibrio de cargas con al menos dos átomos de carbono, y
- b) 10 a 70% en peso de un hidróxido de metal, seleccionado de hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, en base al peso total del material compuesto.

25 El material compuesto de la presente invención ha mejorado las propiedades retardantes de la llama. Durante la combustión, el material compuesto muestra una reducción en el goteo y una disminución del pico de la velocidad de liberación de calor. Exhibe una supresión de humo mejorada en el caso de que el material compuesto esté en llamas. Debido a la presencia del hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente en la cantidad dada, se puede usar una menor cantidad del hidróxido de metal, y permite una reducción de la cantidad total de material inorgánico en el material compuesto, lo que a su vez hace que generalmente el material compuesto sea más

30 fácilmente producible, y pueda dar lugar a propiedades mecánicas mejoradas.

En una realización preferida de la invención, el material compuesto es un material nanocompuesto. En el contexto de la presente solicitud el término "material nanocompuesto" o "nanocompuesto" se refiere a un material compuesto en donde al menos un componente comprende una fase inorgánica con al menos una dimensión en el intervalo de 0,1 a 100 nanómetros. El material nanocompuesto de la presente invención comprende LDH modificado

35 orgánicamente que está al menos parcialmente desestratificado o exfoliado. Aparte de las ventajas ya mencionadas anteriormente para los materiales compuestos, el nanocompuesto de la invención tiene la ventaja adicional de que mejora las propiedades retardantes de la llama así como las propiedades mecánicas. El LDH modificado desestratificado o exfoliado puede causar la formación de una capa de carbón durante la degradación del material nanocompuesto, que generalmente es un material no combustible y que reduce la emisión de productos volátiles inflamables. Los LDHs de la presente invención son más estables térmicamente que las arcillas catiónicas modificadas orgánicamente.

40

En el contexto de la presente solicitud, el término "ion orgánico de equilibrio de cargas" se refiere a aniones que compensan las deficiencias de carga electrostática de las hojas de LDH cristalino. Debido a que el LDH tiene típicamente una estructura estratificada, los iones de equilibrio de cargas pueden estar situados entre los estratos, en el borde o en la superficie exterior de los estratos apilados de LDH. Tales aniones situados entre los estratos de los estratos apilados del LDH se denominan iones de intercalación. Los LDHs tratados con aniones de equilibrio de cargas se hacen organófilos y también se les conoce como "organoarcillas".

45

Dicho LDH apilado o arcilla orgánica también puede ser desestratificado o exfoliado, por ejemplo, en una matriz polimérica. En el contexto de la presente memoria el término "desestratificación" se define como la reducción del grado medio de apilado de las partículas del LDH por al menos la desestratificación parcial de la estructura del LDH, produciendo de ese modo un material que contiene significativamente más hojas individuales del LDH por volumen. El término "exfoliación" se define como la desestratificación completa, es decir, la desaparición de la periodicidad en la dirección perpendicular a las hojas del LDH, conduciendo a una dispersión aleatoria de los estratos individuales en un medio, no dejando de ese modo orden de apilamiento en absoluto.

50

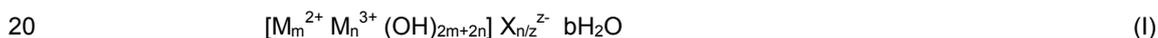
El hinchamiento o expansión de los LDHs, también denominado intercalación de los LDHs, se puede observar con difracción de rayos X (XRD, del inglés X-ray diffraction), dado que la posición de las reflexiones basales - es decir, las reflexiones $d(001)$ - es indicativa de la distancia entre los estratos, distancia que aumenta con la intercalación.

5 La reducción del grado medio de apilamiento se puede observar como un ensanchamiento, hasta la desaparición, de las reflexiones de la XRD o por un aumento de la asimetría de las reflexiones basales (001).

La caracterización de la desestratificación completa, es decir exfoliación, sigue siendo un reto analítico, pero en general se puede deducir a partir de la desaparición completa de las reflexiones distintas de $(hk0)$ del LDH original. El ordenamiento de los estratos y, por lo tanto, el alcance de la desestratificación, se puede visualizar además con microscopía de transmisión de electrones (TEM, del inglés, transmission electron microscopy).

10 El LDH de la invención puede ser cualquier LDH conocido para el experto en la técnica. Típicamente, estos LDHs son LDHs minerales que son capaces de expandirse o hincharse. Tales LDHs tienen una estructura estratificada que comprende hojas cristalinas cargadas (también referidos como estratos individuales de LDH) con aniones de equilibrio de cargas entre medias. Los términos "expansión" e "hinchamiento" en el contexto de la presente solicitud se refieren a un aumento en la distancia entre las hojas cristalinas cargadas. Los LDHs expandibles se pueden
15 hinchar con disolventes adecuados, por ejemplo agua, y se pueden expandir de forma adicional y modificar por el intercambio de los iones de equilibrio de cargas con otros iones (orgánicos) de equilibrio de carga, modificación que también se conoce en la técnica como intercalación.

Los hidróxidos dobles estratificados modificados, también denominados como LDHs (del inglés layered double hydroxides), tienen una estructura estratificada que se corresponde a la fórmula general:



donde M^{2+} es un ion de metal divalente tal como Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} , M^{3+} es un ion de metal trivalente tal como Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Ce^{3+} , y Ga^{3+} , m y n tienen un valor tal que $m/n = 1$ a 10, y b tiene un valor en el intervalo de 0 a 10. También se contempla el uso de tres o más iones de metal diferentes en el hidróxido doble estratificado preparado con el proceso de la invención. De estos iones de metal, se
25 prefiere la combinación de Mg^{2+} y/o Zn^{2+} y Al^{3+} . X es un anión orgánico de equilibrio de cargas con al menos dos átomos de carbono, o cualquier otro anión conocido por el experto en la técnica, siempre y cuando al menos parte de los iones de intercalación esté constituida por el anión orgánico con al menos dos átomos de carbono.

El LDH de la invención incluye hidrotalcita y LDHs aniónicos semejantes a la hidrotalcita. Ejemplos de tales LDHs son hidrotalcita y materiales semejantes a la hidrotalcita, meixnerita, manasseita, piroaurita, sjögrenita, stichtita, barberonita, takovita, reevesita y desautelsita. Un LDH preferido es la hidrotalcita, que es un LDH con una estructura
30 estratificada que corresponde a la fórmula general:



en donde m y n tienen un valor tal que $m/n = 1$ a 10, preferiblemente 1 a 6, y b tiene un valor en el intervalo de desde 0 a 10, generalmente un valor de 2 a 6, y a menudo un valor de aproximadamente 4. X es un ion de equilibrio de
cargas tal como se define anteriormente. Se prefiere que m/n tenga un valor de 2 a 4.

El LDH puede estar en cualquier forma cristalina conocida en la técnica, tal como se describe por Cavani et al. (*Catalysis Today*, 11 (1991), páginas 173-301) o por Bookin et al. (*LDHs and LDH Minerals*, (1993), vol. 41(5), páginas 558-564). Si el LDH es una hidrotalcita, la hidrotalcita puede ser un politipo con apilamiento $3H_1$, $3H_2$, $3R_1$ ó $3R_2$, por ejemplo.

40 El ion orgánico de equilibrio de cargas según la invención puede ser cualquier anión orgánico conocido en la técnica con al menos dos átomos de carbono que incluye ácidos mono-, di- o policarboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, y ácidos de sulfato. Preferiblemente, el anión orgánico comprende al menos 6 átomos de carbono, y lo más preferiblemente al menos 8 átomos de carbono. Además se contempla que el anión orgánico de equilibrio de
45 cargas comprenda uno o más grupos funcionales tales como hidroxilo, amina, ácido carboxílico, y vinilo. Estos grupos funcionales pueden interactuar o reaccionar con el polímero usado en el material nanocompuesto de la invención.

Ejemplos adecuados de aniones orgánicos de la invención son ácidos monocarboxílicos tales como ácidos grasos e iones en base de resina de trementina.

50 En una realización, el anión orgánico es un ácido graso que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. Dicho ácido graso puede ser un ácido graso saturado o insaturado. Ejemplos adecuados de tales ácidos grasos son ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido decenoico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, y mezclas de los mismos.

En otra realización de la invención, el anión orgánico es resina de trementina. La resina de trementina se deriva de fuentes naturales, está fácilmente disponible, y es relativamente barata en comparación con los aniones orgánicos

- 5 sintéticos. Ejemplos típicos de fuentes naturales de resina de trementina son goma de resina de trementina, resina de trementina de madera, y resina de trementinas de taliol. La resina de trementina es comúnmente una mezcla de una amplia variedad de diferentes isómeros de ácidos de resina de trementina tricíclicos monocarboxílicos que contienen habitualmente aproximadamente 20 átomos de carbono. Las estructuras tricíclicas de los diferentes
- 10 ácidos de resina de trementina difieren principalmente en la posición de los dobles enlaces. Típicamente, la resina de trementina es una mezcla de sustancias que comprende ácido levopimárico, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido abiético, ácido deshidroabiético, ácido seco-deshidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido pimárico y ácido isopimárico. La resina de trementina derivada de fuentes naturales también incluye resinas de trementina, es decir, mezclas de resinas de trementina, modificadas especialmente mediante polimerización,
- 15 isomerización, desproporcionación, hidrogenación, y reacciones de Diels-Alder con ácido acrílico, anhídridos y, ésteres de ácido acrílico. Los productos obtenidos por estos procesos se conocen como resinas de trementina modificadas. La resina de trementina natural también se puede modificar químicamente por cualquier procedimiento conocido en la técnica, tal como por ejemplo reacción del grupo carboxilo en la resina de trementina con óxidos de metal, hidróxidos o sales de metal para formar jabones o sales de resina de trementina (denominados resinatos). Dichas resinas de trementina químicamente alteradas se refieren como derivados de resina de trementina. Dicha resina de trementina se puede modificar o alterar químicamente por la introducción de un grupo orgánico, un grupo aniónico o un grupo catiónico. El grupo orgánico puede ser un grupo hidrocarburo alifático o aromático sustituido o no sustituido con 1 a 40 átomos de carbono. El grupo aniónico puede ser cualquier grupo aniónico conocido por el experto en la técnica, tal como un carboxilato o un sulfonato.
- 20 Detalles adicionales de estos materiales en base a resina de trementina se puede obtener de D. F. Zinkel y J. Russell (en *Naval Stores, production-chemistry-utilization*, 1989, Nueva York, Sección II, Capítulo 9), y de J. B. Class ("Resins, Natural," Capítulo 1: "Rosin and Modified Rosins," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fecha de registro en línea: 4 de Diciembre de 2000).
- 25 También se contempla el uso de los LDHs de la invención que comprenden uno o más aniones orgánicos. En una realización, los aniones de intercalación son una mezcla de ácido graso y resina de trementina.
- 30 En una realización, al menos 10% de la cantidad total de los iones de intercalación en los tipos del LDH según la invención son aniones orgánicos, preferiblemente al menos 30%, más preferiblemente al menos 60%, incluso más preferiblemente al menos 70%, y lo más preferiblemente al menos el 90% de la cantidad total de los iones de intercalación son aniones orgánicos. En una realización preferida, al menos 10% de la cantidad total de los aniones de intercalación son aniones orgánicos. En una realización preferida, al menos 10% de la cantidad total de los aniones de intercalación son aniones derivados de ácidos grasos o aniones en base a resina de trementina o una mezcla de ambos aniones, preferiblemente al menos 30%, más preferiblemente al menos 60%, aún más preferiblemente al menos 70%, y lo más preferiblemente al menos 90% de la cantidad total de iones de intercalación son aniones derivados de ácidos grasos o aniones en base a resina de trementina o una mezcla de ambos aniones.
- 35 La distancia entre los estratos individuales del LDH en una organoarcilla en base al LDH generalmente es mayor que la distancia entre los estratos de un LDH convencional que no contiene aniones orgánicos según la invención, por ejemplo, iones carbonato. Preferiblemente, la distancia entre los estratos en un LDH según la invención es al menos 1,0 nm, más preferiblemente al menos 1,5 nm, y lo más preferiblemente al menos 2 nm. La distancia entre los estratos individuales se puede determinar usando difracción de rayos X, como se indica antes.
- 40 La cantidad del LDH modificado orgánicamente en el material compuesto está generalmente entre 0,1 y 30% en peso, en base al peso total del material compuesto. Preferiblemente, la cantidad de LDH está entre 0,2 y 25% en peso, lo más preferiblemente entre 0,5 y 20% en peso.
- 45 El hidróxido de metal de la presente invención se conoce en la técnica y sirve generalmente como un agente retardante de la llama. Los hidróxidos de metal son hidróxido de magnesio, tal como brucita, e hidróxido de aluminio tal como trihidróxido de aluminio.
- 50 La cantidad de hidróxido de metal en el material compuesto está generalmente entre 10 y 70% en peso, en base al peso total del material compuesto. Preferiblemente, la cantidad de hidróxido de metal está entre 15 y 60% en peso, lo más preferiblemente entre 18% y 40 % en peso.
- 55 La relación en peso de LDH modificado orgánicamente a hidróxido de metal está generalmente entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 70:1 y 1:70, más preferiblemente 50:1 y 1:50, y lo más preferiblemente entre 35:1 y 1:35.
- Los hidróxidos de metal tienen un área de superficie específica y un tamaño medio de partícula como los usados convencionalmente en los materiales compuestos o materiales nanocompuestos. En general, los hidróxidos de metal tienen un área de superficie específica de desde 3 a 150 m²/g y un tamaño medio de partícula de entre 0,1 y 20 μm. Preferiblemente, el área de superficie específica está entre 5 y 100 m²/g, lo más preferiblemente entre 10 y 50 m²/g, y el tamaño medio de partícula está entre 1 y 15 μm, lo más preferiblemente entre 2 y 10 μm.
- La presente invención también se refiere a una combinación de un LDH según la invención y un hidróxido de metal. Esta combinación puede ser una mezcla física o un kit de partes.
- En una realización de la invención, la combinación comprende:

- a) 1 a 80% en peso de un hidróxido doble estratificado que comprende un anión inorgánico de equilibrio de cargas, siendo preferiblemente el anión inorgánico de equilibrio de cargas carbonato o hidróxido y/o un hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente que comprende un ion orgánico de equilibrio de cargas con al menos 2 átomos de carbono, y

- 5 b) 20 a 99% en peso de un hidróxido de metal, en base al peso total de la combinación.

Preferiblemente, la combinación comprende 5 al 70% en peso de hidróxido(s) doble(s) estratificado(s) y de 30 a 95% en peso del hidróxido de metal, en base al peso total de la combinación, y lo más preferiblemente, la combinación comprende de 10 a 60% en peso de hidróxido(s) doble(s) estratificado(s) y 40 a 90% en peso del hidróxido de metal.

10 Las mezclas físicas se pueden preparar al mezclar físicamente los ingredientes separados. Alternativamente, estas mezclas se pueden preparar en una síntesis en un solo recipiente. Los LDHs de la invención se pueden preparar según procedimientos conocidos en la técnica. La invención proporciona un procedimiento para preparar una mezcla de un hidróxido doble estratificado que comprende un anión de equilibrio de cargas y un hidróxido de metal, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 15 a) preparar una suspensión o disolución del precursor que comprende una fuente de iones de metal divalente, una fuente de iones de metal trivalente, agua, y/o un disolvente, siendo el disolvente preferiblemente miscible con agua, y, opcionalmente, un precursor del anión de equilibrio de cargas;
- b) tratar la suspensión o disolución del precursor para obtener el hidróxido doble estratificado; y
- c) añadir además fuente de iones de metal divalente o trivalente a la suspensión y tratar la suspensión para obtener el hidróxido de metal;
- 20 d) opcionalmente, aislar la mezcla resultante en forma de sólido.

Las condiciones del proceso, los tipos de fuentes de iones de metal (por ejemplo sal y/o sólido), el disolvente así como el precursor del anión de equilibrio de cargas determinan qué LDH e hidróxido de metal se preparan. Dependiendo de la combinación deseada, el experto en la técnica entenderá cómo se lleva a cabo el proceso.

25 El polímero que se puede usar adecuadamente en el material nanocompuesto de la invención puede ser cualquier matriz de polímero conocido en la técnica. En esta especificación, el término "polímero" se refiere a una sustancia orgánica de al menos dos bloques constituyentes (es decir, monómeros), incluyendo así oligómeros, copolímeros, y resinas poliméricas. Polímeros adecuados para su uso en la matriz de polímero son poli-adtos y policondensados. Los polímeros pueden ser además homopolímeros o copolímeros. Preferiblemente, la matriz polimérica tiene un grado de polimerización de al menos 20, más preferiblemente de al menos 50. En relación con esto, para una definición del grado de polimerización, se hace referencia a P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Nueva York, 1953.

35 Ejemplos de polímeros adecuados son poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno, polímeros de vinilo, tales como poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) o poli(fluoruro de vinilideno), poliésteres saturados, tales como poli(tereftalato de etileno), ácido poliláctico, o poli (ϵ -caprolactona), resinas de poliéster insaturado, resinas de acrilato, resinas de metacrilato, poliimididas, resinas epoxídicas, resinas de fenol-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de melanina-formaldehído, poliuretanos, policarbonatos, poliariar éteres, polisulfonas, polisulfuros, poliamidas, poliéter imidas, poliéter ésteres, poliéter cetonas, poliéter éster cetonas, polisiloxanos, poliuretanos, poliepóxidos, y mezclas de dos o más polímeros. Preferiblemente se usan poliolefinas, polímeros de vinilo, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos o poliepóxidos.

40 La organoarcilla según la invención es particularmente adecuada para su uso en polímeros termoplásticos tales como polietileno, polipropileno, poliestireno y (co)polímeros acetal tales como el polioximetileno (POM, del inglés polyoxymethylene), y en cauchos tales como caucho natural (NR, del inglés natural rubber), caucho de estireno-butadieno (SBR, del inglés styrene-butadiene rubber), poliisopreno (IR, del inglés polyisoprene rubber), polibutadieno (BR del inglés, polybutadiene rubber), poliisobutileno (IIR del inglés polyisobutylene rubber), caucho de poliisobutileno halogenado, caucho de nitrilo butadieno (NBR, del inglés butadiene nitrile rubber), caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR, del inglés hydrogenated butadiene nitrile rubber), copolímeros de estireno-isopreno-estireno (SIS, del inglés styrene-isoprene-styrene) y copolímeros similares de bloques de estireno, caucho de poli(epiclorhidrina) (CO, ECO, GPO), cauchos de silicio (Q), caucho de cloropreno (CR, del inglés chloroprene rubber), caucho de etileno propileno (EPM, del inglés ethylene propylene rubber), caucho de etileno propileno dieno (EPDM, del inglés ethylene propylene diene rubber), caucho de polisulfuro (T), cauchos de flúor (FKM), caucho de etileno-acetato de vinilo (EVA, del inglés ethylene-vinyl acetate rubber), cauchos poliacrílicos (ACM, del inglés polyacrylic), polinorborno (PNR, del inglés polynorborene rubber), poliuretanos (AU/EU), y elastómeros termoplásticos de poliéster/éter.

55 Particularmente preferidos son los polímeros o copolímeros que se pueden obtener por polimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado. Ejemplos de dichos polímeros son poliolefinas y poliolefinas modificadas, que son conocidas para el experto en la técnica. La poliolefina o poliolefina modificada puede ser un homopolímero

o un copolímero. Ejemplos adecuados de tales poliolefinas (modificadas) son polietileno, polipropileno, polibutileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), y caucho de etileno-propileno, copolímero de propileno-butileno, copolímero de etileno-cloruro de vinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS, del inglés acrylonitrile-butadiene-styrene), copolímero de acrilonitrilo-acrilato-estireno (AAS, del inglés acrylonitrile-acrylate-styrene), copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS, del inglés methyl methacrylate-butadiene-styrene), polietileno clorado, polipropileno clorado, copolímero de etileno-acrilato, copolímero de cloruro de vinilo-propileno, y mezclas de los mismos. También se ha previsto usar una clase particular de polipropilenos en el material compuesto o en el material nanocompuesto de la invención, a saber. las denominadas poliolefinas termoplásticas (TPOs, del inglés thermoplastic polyolefines), que incluyen mezclas o calidades de reactor de polipropileno y caucho EPR.

Ejemplos específicos de polietileno son polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena lineal, polietileno de ultra baja densidad, y polietileno de ultra-alto peso molecular. Ejemplos de copolímeros en base a etileno son copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA del inglés ethylene-vinyl acetate), copolímero etileno-acrilato de etilo (EEA del inglés ethylene-ethyl acrylate), copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA, del inglés ethylene-methyl acrylate), y copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA, del inglés ethylene-acrylic acid).

El material compuesto o material nanocompuesto de la invención puede comprender además aditivos comúnmente usados en la técnica. Ejemplos de tales aditivos son pigmentos, colorantes, estabilizadores UV, estabilizadores de calor, antioxidantes, cargas (tales como hidroxapatita, sílice, agentes de acoplamiento de silano, compatibilizadores, aceite, ceras, negro de carbono, fibras de vidrio, y otros materiales inorgánicos), aditivo ayudante de procesamiento (tales como estearato de calcio), agentes de nucleación, modificadores de impacto, plastificantes, modificadores de reología, agentes de reticulación, y agentes de desgasificación.

Estas adiciones opcionales y sus correspondientes cantidades se pueden elegir según la necesidad.

En una realización de la invención, se añade una arcilla catiónica modificada orgánicamente al material compuesto o material nanocompuesto de la presente invención. Las arcillas catiónicas son las arcillas que tienen iones catiónicos de equilibrio de cargas. Ejemplos de arcillas catiónicas son caolines, serpentinas, illitas, vermiculitas y esmectitas. El tipo de arcilla cationica preferida es esmectita, tal como se selecciona del grupo que consiste en montmorillonita, beidelita, nontronita, hectorita, saponita y sauconita. Estas esmectitas, y los procesos para su preparación, se describen en los documentos de patente de los EE.UU. de número US 4.695.402, US 3.855.147, US 3.852.405, US 3.844.979, US 3.844.978, US 3.671.190, US 3.666.407, US 3.586.478, y US 3.252.757. Las esmectitas preferidas son montmorillonita, hectorita y saponita. La esmectita más preferida es montmorillonita.

El ión orgánico catiónico de equilibrio de cargas puede ser cualquier catión orgánico conocido en la técnica. Preferiblemente, el catión orgánico es un hidrocarburo que comprende un grupo de amonio cuaternario tal como los descritos en el documento de patente europea EP 0 780 340.

La cantidad de arcilla, en particular de arcilla modificada orgánicamente, en el material compuesto o en el material nanocompuesto está generalmente entre 0,1 y 30% en peso, en base al peso total del material compuesto o del material nanocompuesto. Preferiblemente, la cantidad de arcilla catiónica (modificada orgánicamente) está entre 0,2 y 25% en peso, lo más preferiblemente entre 0,5 y 20% en peso.

La relación en peso de LDH, y en particular de LDH modificado orgánicamente, a arcilla catiónica está generalmente entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 50:1 y 1:50, lo más preferiblemente entre 10:1 y 1:10.

También se contempla el uso de otros agentes retardadores de la llama convencionales en el material compuesto o en el material nanocompuesto de la invención. Ejemplos adecuados son óxido de antimonio, fósforo rojo, sulfuro de cinc, derivados de melanina, compuestos organofosforados y/o compuestos inorgánicos de boro. Estos agentes se pueden usar en las mismas cantidades que las descritas para las arcillas catiónicas modificadas orgánicamente.

La invención se refiere además a mezclas maestras, es decir premezclas aditivas muy concentradas, que comprenden cantidades del LDH modificado de 10-70% en peso y 30-90% en peso del polímero, en base al peso total de la mezcla maestra. El LDH modificado puede ser un LDH modificado con aniones inorgánicos de equilibrio de cargas o con aniones orgánicos de equilibrio de cargas. Dicha mezcla maestra se puede usar ventajosamente para la preparación de los materiales compuestos o materiales nanocompuestos de la presente invención. Estas mezclas maestras pueden comprender los LDHs modificados de la invención que desestratificados o exfoliados.

Sin embargo, si el LDH en tales mezclas maestras no está completamente desestratificado, se puede alcanzar una desestratificación adicional en una etapa posterior, si así se desea, cuando se mezcle la mezcla maestra con un polímero (adicional) para obtener los verdaderos materiales nanocompuestos en base a polímero.

Los materiales compuestos y materiales nanocompuestos de la presente invención se pueden preparar según cualquier método conocido para un experto en la técnica. Un experto puede mezclar íntimamente una matriz polimérica y el LDH según la invención mediante el uso de técnicas de mezcla en estado fundido, por ejemplo. Se prefiere este método, ya que es simple, rentable y fácilmente aplicable en instalaciones existentes. También se ha

previsto para preparar el LDH de la invención en presencia de la matriz polimérica, o en presencia de los monómeros y/u oligómeros antes mencionados, durante o después de que los monómeros y/u oligómeros se polimericen para formar la matriz polimérica.

5 En una realización del procedimiento de la invención, el LDH modificado o la mezcla maestra se añade al polímero, mientras que el polímero se mantiene a una temperatura a la que es fluido. Alternativamente, el LDH modificado o la mezcla maestra en forma sólida se añade o se mezcla con el primer o segundo polímero sólido antes de que la mezcla se caliente a una temperatura a la que el polímero es fluido. Si el polímero es cristalino, esta temperatura está generalmente por encima de la temperatura de fusión del polímero cristalino, y si el polímero tiene una temperatura de transición vítrea, la temperatura debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero. De esta manera, se asegura que el LDH o la mezcla maestra se mezcle fácilmente en el polímero, lo que permite una distribución uniforme de las partículas del LDH de tamaño nanométrico por todo el polímero dentro de un tiempo aún más corto, haciendo que el proceso sea más atractivo económicamente. Las etapas de mezcla y/o composición se pueden realizar en un proceso por lotes, por ejemplo en un mezclador Banbury, o en un molino de dos rodillos (adecuado para cauchos), o en un modo en continuo, por ejemplo en reactores tubulares, extrusoras, tales como extrusoras de único o doble tornillo (co-rotativos) o en una amasadora-Buss (extrusora de un único tornillo alternativo), y en mezcladores de paletas.

El material compuesto o material nanocompuesto de la presente invención se puede usar en cualquier aplicación en donde estos materiales compuestos se usen convencionalmente.

20 Si el polímero en el nanocompuesto es un (co)polímero obtenible por la polimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado, el material nanocompuesto se puede usar adecuadamente en alfombras, piezas de automóvil, fibras, cierres de recipientes, productos de construcción, fiambreras, cierres, dispositivos médicos, artículos de uso doméstico, recipientes de alimentos, lavavajillas, muebles para exterior, botellas conformadas por soplado, telas no tejidas desechables, cables y alambres, y envases.

25 En una realización de la invención, el polímero del material (nano)compuesto comprende polipropileno. Se pueden encontrar más detalles sobre el polipropileno en "Polypropylene", Capítulo 5: "Uses", por R. B. Lieberman en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fecha de publicación en línea 4 de Diciembre de 2000, y en el folleto 022 PPE 10/1 de Basell titulado "Polypropylene: Textile, Rigid Packaging, Consumer, Film, Automotive, Electrical/Electronic and Home Appliances".

30 Si el material nanocompuesto comprende caucho, estos materiales nanocompuestos se pueden aplicar adecuadamente en la fabricación de neumáticos, tales como en neumáticos para automóviles, neumáticos para camiones, neumáticos todo terreno y neumáticos para aviones, en productos de látex que incluyen, guantes, preservativos, globos, catéteres, hilos de látex, espuma, soportes de alfombras, y fibra y pelo de caucho, en calzado, en productos de ingeniería civil tales como soportes de puentes, soportes laminados de caucho-metal, en correas y mangueras, en aplicaciones de automoción que no sean neumáticos que incluyen soportes de motor, soportes de caucho, sellos, arandelas, juntas y botas, en alambres y cables, y en sellado de tuberías, cierres médicos, rodillos, neumáticos sólidos pequeños, montajes para aparatos domésticos y comerciales, bolas y tubos de caucho, inflaciones de ordeño y otras aplicaciones basadas en la agricultura.

40 En una realización preferida, el material compuesto o material nanocompuesto de la invención se usa en cables y alambres. Los polímeros adecuados usados habitualmente en este tipo de cables y alambres son (co)polímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno clorado (CPE), poli(cloruro de vinilo) (PVC), caucho de etileno propileno (EPM), caucho de etileno propileno dieno (EPDM).

La presente invención se ilustra más extensamente en los Ejemplos de más abajo.

Ejemplos

Ejemplos 1-4 y Ejemplos Comparativos A y B

45 Todos los materiales compuestos se prepararon por combinación de todos los ingredientes en una cámara de mezcla equipada con rotores de rodillos Haake Rheomix 600. La mezcla se mezcló a 200 °C a una velocidad de rotación de 50 rpm. Después de 15 minutos, se enfriaron los materiales compuestos, y posteriormente se conformaron en hojas de 2- y 3-mm mediante moldeo por compresión entre placas de acero a 180 °C.

50 Las hojas resultantes de 2-mm se cortaron en tiras. Estas tiras se ensayaron según el Ensayo de Combustión Vertical UL-94 para la clasificación de materiales 94V-0, 94V-1, ó 94V-2, según la norma ASTM D-3801.

Las hojas de 3-mm se analizaron usando un calorímetro de consumo de oxígeno según la norma ASTM E 1354-04a (calorímetro de cono).

En la preparación de los compuestos anteriores se usaron los siguientes ingredientes:

PP Moplen HP500N: un polipropileno de Basell

ES 2 399 355 T3

MgOH Magshield UF: un hidróxido de magnesio de Martin Marietta Magnesia Specialties

Perkalite F100 un LDH modificado con un ácido de sebo de Akzo Nobel Chemicals

Perkalite P100S un LDH modificado con ácido de sebo de Akzo Nobel Chemicals

- 5 En la Tabla 1 se resumen las cantidades de los ingredientes usados en los materiales compuestos de los Ejemplos Comparativos A y B y en los Ejemplos 1 a 4. Además, la Tabla 1 muestra los resultados de la prueba UL 94 para cada uno de los Ejemplos.

Tabla 1

| Ejemplo | A | 1 | 2 | B | 3 | 4 |
|---------------------|----------------|----|----|----------------|----|----|
| PP | 35 | 35 | 35 | 40 | 40 | 40 |
| MgOH | 65 | 60 | 60 | 60 | 58 | 58 |
| Perkalite F100 | | 5 | | | 2 | |
| Perkalite P100S | | | 5 | | | 2 |
| Clasificación UL 94 | Sin clasificar | V1 | V0 | Sin clasificar | V2 | V2 |

- 10 La Tabla anterior demuestra claramente que los materiales compuestos que comprenden los LDHs modificados orgánicamente según la invención tienen mejores clasificaciones en el ensayo UL 94.

En la Tabla 2, se muestran los resultados de la calorimetría de cono para los mismos materiales compuestos.

Tabla 2

| Ejemplo | A | 1 | 2 | B | 3 | 4 |
|---|------------|-----|-----|------------|------|------|
| Tiempo a ignición (s) | 85 | 77 | 82 | 87 | 78 | 86 |
| PHRR (kW/m ²) | 191 | 180 | 201 | 218 | 162 | 177 |
| Diferencia en PHRR | Referencia | -9% | +5% | Referencia | -35% | -23% |
| RSR ((m ² /s)/m ²) | 1,3 | 0,5 | 0,7 | 1,5 | 0,6 | 0,6 |

PHRR = Velocidad máxima de liberación de calor

RSR = Velocidad de liberación de humo

- 15 Los resultados de la calorimetría de cono revelan una menor liberación de calor máxima para los Ejemplos según la invención, así como una emisión de humo más baja en comparación con los Ejemplos Comparativos.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un material compuesto que comprende un polímero y
- a) 0,1 a 30% en peso de un hidróxido doble estratificado con la fórmula
- $$[M_m^{2+} M_n^{3+} (OH)_{2m+2n}] X_{n/z}^{z-} bH_2O$$
- 5 en donde M^{2+} es un ion de metal divalente, M^{3+} es un ion de metal trivalente, m y n tienen un valor tal que $m/n = 1$ a 10, y b tiene un valor en el intervalo de 0 a 10, y X^{z-} es un anión orgánico de equilibrio de cargas que al menos parte del mismo es un anión orgánico con al menos dos átomos de carbono, y
- b) 10 a 70% en peso de un hidróxido de metal, seleccionado de hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, en base al peso total del material compuesto.
- 10 2.- Material compuesto según la reivindicación 1, en donde el material compuesto es un material nanocompuesto, es decir, un material compuesto en donde al menos un componente comprende una fase inorgánica con al menos una dimensión en el intervalo 0,1 a 100 nanómetros.
- 3.- Material compuesto según la reivindicación 1 ó 2, en donde la distancia entre los estratos en el hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente es al menos 1,0 nm.
- 15 4.- Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente comprende al menos un ion orgánico de equilibrio de cargas seleccionado del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos y resina de trementina.
- 5.- Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el hidróxido de metal es trihidróxido de aluminio.
- 20 6.- Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una arcilla catiónica modificada orgánicamente, preferiblemente una esmectita modificada orgánicamente