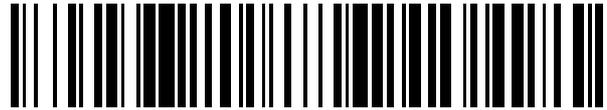


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 353**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2012 E 12179266 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2557113**

54 Título: **Material ignífugo que comprende un biopolímero**

30 Prioridad:

12.08.2011 FR 1157327

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

09.04.2015

73 Titular/es:

**SCHNEIDER ELECTRIC INDUSTRIES SAS
(100.0%)**

**35 rue Joseph Monier
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**SIEGRIST, ALEXANDER y
ERIKSSON, PER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 533 353 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 ignífugo que comprende un biopolímero

Ámbito técnico

5 La invención concierne a un material ignífugo que comprende un biopolímero, más exactamente un biopolímero termoplástico, denominado también bioplástico.

De forma más precisa, la invención trata de un material ignífugo apto para ser moldeado o extruido. Este material comprende una matriz orgánica que comprende al menos un 50 % en masa de al menos un biopolímero, un agente ignífugo elegido de entre hidróxidos metálicos (hidróxidos de metales) de metales, y un agente de acoplamiento que forma una interfase entre la matriz y el agente ignífugo.

10 El material según la invención encuentra aplicación particularmente en aparatos eléctricos tales como cajas de instalación y sistemas de gestión de cableado.

Estado de la técnica anterior

15 Los materiales plásticos, o más exactamente los polímeros termoplásticos, son utilizados en numerosos sectores industriales, y particularmente en la industria eléctrica; las propiedades de estos materiales plásticos tienen un impacto considerable sobre el Perfil Medioambiental del Producto, particularmente sobre el impacto del CO₂ y sus consecuencias sobre el calentamiento climático.

Por otro lado, estos materiales plásticos, como el polietileno (PE), el cloruro de polivinilo (PVC) y el polipropileno (PP) son en su mayoría procedentes del petróleo, y presentan numerosos problemas particularmente relacionados con el agotamiento de las reservas de petróleo y el tratamiento de los residuos que los contienen.

20 La utilización de biopolímeros, los bioplásticos, que no presenten ninguno de los problemas mencionados anteriormente, está por tanto en considerable aumento. Recordemos que por biopolímero se entiende un polímero procedente exclusivamente de organismos vivos, generalmente vegetales, o un polímero sintetizado a partir de fuentes renovables, generalmente vegetales. Los biopolímeros, los bioplásticos, son generalmente biodegradables y compostables, y sus residuos pueden ser fácilmente eliminados.

25 Un ejemplo de dicho bioplástico es el poli(ácido láctico), que es un plástico obtenido mediante la polimerización de lactatos que provienen particularmente de la fermentación del almidón.

Aunque en el momento actual el precio de los bioplásticos es más elevado que el de los materiales plásticos procedentes del petróleo, se puede esperar que en el futuro su precio se haga competitivo.

30 Para numerosas utilizaciones de los materiales plásticos, sean o no biodegradables, es necesaria la incorporación de un agente ignífugo.

Así, las propiedades ignífugas que deben satisfacer los materiales plásticos utilizados en los aparatos eléctricos están definidas por las normas de la IEC (« International Electrotechnical Commission »), tales como la norma IEC 60695-2-1.

35 Los agentes ignífugos utilizados más habitualmente son los agentes ignífugos halogenados; no obstante, estos agentes ignífugos halogenados presentan el principal inconveniente de generar compuestos corrosivos y tóxicos tales como dioxinas durante su combustión, por ejemplo, durante la incineración de los residuos que los contienen, y por lo tanto deben ser evitados.

40 Algunos agentes ignífugos que no contienen halógenos son particularmente polifosfato de amonio, y los hidróxidos de metales tales como el trihidróxido de aluminio (ATH). En comparación con los agentes ignífugos halogenados, los hidróxidos metálicos tales como el ATH liberan poco humo y no son tóxicos. No obstante, las composiciones poliméricas que contienen estos compuestos, incluso en unas cantidades muy bajas, tienen unas propiedades mecánicas muy insuficientes, a saber, una resistencia mecánica muy reducida y un módulo de flexión inferior a 1.000 MPa, lo que les hace no aptos para numerosas utilizaciones.

45 El documento US 4,525,494 menciona la utilización de trihidróxido de aluminio (ATH) recubierto por un ácido graso en composiciones poliméricas cuyo módulo de flexión es elevado. No obstante, este agente ignífugo recubierto tiene un coste elevado. Además, los agentes ignífugos recubiertos provocan un fenómeno de blanqueamiento bajo tensión (« stress whitening ») importante en las composiciones de polímeros los contienen.

50 Para remediar este inconveniente, el documento WO 01/51554 describe una composición polimérica ignífuga constituida por un polietileno, por uno o varios ligantes, entre ellos un agente ignífugo tal como el trihidrato de aluminio. Al menos el 5 % en peso de los polímeros están modificados con anhídrido maleico. Esta composición polimérica se utiliza en la industria eléctrica.

Los documentos EP 1 544 250, EP 674 627, EP 1 795 561, US 2008/0108729, EP 1 816 169, EP 1 361 039 y WO 2008/058020 describen composiciones cuyo índice de carga no plástica es superior al 30 %, su rigidez es elevada pero su flexibilidad muy baja, con un alargamiento en la ruptura inferior al 3 %.

5 Dicha flexibilidad es claramente insuficiente para que estas composiciones puedan ser utilizadas en procedimientos de moldeado o de extrusión, particularmente para preparar objetos convenientes para una utilización en la industria eléctrica.

10 Existe por tanto una necesidad de un material ignífugo, es decir, que satisfaga la norma CEI, IEC 60695-2-1 en vigor desde el 30 de marzo de 2011, que comprenda una matriz de polímero constituida parcial o totalmente por un biopolímero, y un agente ignífugo elegido de entre los hidróxidos metálicos tales como el trihidróxido de aluminio (ATH), que posea una flexibilidad mejorada, con un alargamiento en la ruptura ampliado.

También existe una necesidad de un material que presente, además de un alargamiento en la ruptura ampliado, unas buenas propiedades mecánicas representadas, por ejemplo, por un módulo de elasticidad de Young (« E-modulus ») y una tensión máxima (« Maximum strength ») elevados (correspondientes a la ISO 527-1 y siguientes).

15 Existe además una necesidad de dicho material que pueda ser fácilmente moldeado o extruido para preparar de forma simple, fiable y no contaminante, de bajo coste, objetos con formas incluso complejas, particularmente objetos utilizados en la industria eléctrica tales como cajas de instalación, sistemas de gestión de cableado etc., siendo estos objetos rígidos y resistentes a los choques.

20 El objeto de la invención es proporcionar un material ignífugo que responda, entre otras, a las necesidades enumeradas más arriba. El objeto de la invención es además proporcionar un material ignífugo que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de las composiciones de la técnica anterior.

Exposición de la invención

Este objeto, y también otros, se consiguen, según la invención, mediante un material ignífugo que comprende:

- una matriz que comprende, de preferencia constituida por, al menos un polímero orgánico;
- un agente ignífugo elegido de entre hidróxidos metálicos; y
- 25 - un agente de acoplamiento que forma una interfase entre la matriz y el agente ignífugo;

en el que la matriz comprende al menos un 50 % en masa de al menos un biopolímero, y el agente de acoplamiento está constituido por un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), que comprende al menos un 40 % en masa de acetato de vinilo (VA), injertado con anhídrido maleico.

30 Este polímero que ya no tienen las propiedades típicas de un EVA, y presenta un contenido elevado en acetato de vinilo, también puede denominarse EVM según la terminología de los elastómeros.

Por material ignífugo en el sentido de la invención, se entiende generalmente que este material satisface la norma IEC-60695-2-1 en vigor desde el 30 de marzo de 2011 (con un hilo de incandescencia a 850 °C sobre un espesor de placa superior a 1,5 mm).

35 Ventajosamente, el material presenta un alargamiento en la ruptura medido según el modo operativo precisado en la norma ISO 527, en vigor desde el 30 de marzo de 2011, superior al 4,5 %.

Ventajosamente, el copolímero de etileno y de acetato de vinilo comprende entre un 55 % y un 75 % en masa, por ejemplo, un 60 % en masa, de acetato de vinilo. Un ejemplo de dicho copolímero es el copolímero disponible en la compañía LANXESS™ con la denominación de Levamelt™ 600.

40 Ventajosamente, el copolímero de etileno y de acetato de vinilo está injertado con anhídrido maleico de una forma conocida en la materia, en una proporción, por ejemplo, de entre el 0,1 % y el 10 % en masa.

Ventajosamente, el agente ignífugo se elige de entre el trihidróxido de aluminio (ATH), el hidróxido de magnesio, el hidrato de calcio / aluminio, el hidrato de óxido de estaño o flogopita, y sus mezclas (véase el documento EP 1 544 250, el documento WO 01/551554).

45 Generalmente, el agente ignífugo se presenta en forma de partículas con un diámetro medio (d_{50}) en el intervalo de entre 0,1 y 10 μm , de preferencia en el intervalo de entre 0,5 y 8 μm , más de preferencia en el intervalo de entre 1 y 5 μm .

Ventajosamente, el biopolímero se elige de entre el poli(ácido láctico) PLA y los biopolímeros poliésteres distintos al poli(ácido láctico).

50 Por poli(ácido láctico), se entiende cualquier tipo de poli(ácido láctico). El término poli(ácido láctico) incluye el ácido poli-L-láctico o PLLA constituido por motivos estructurales de ácido L-láctico, el ácido poli-D-láctico o PDLA constituido por motivos estructurales de ácido D-láctico, o el ácido poli-DL-láctico constituido por motivos

estructurales de ácido D-láctico y de ácido L-láctico, y las mezclas de dos o más de los mismos.

La proporción entre los isómeros D y los isómeros L del poli(ácido láctico) utilizado según la invención es generalmente tal que la proporción entre los dos isómeros sea de preferencia desde 100:0 hasta 90:10; más de preferencia, esta proporción es desde 0,5:99,5 hasta 6:94.

- 5 Por poli(ácido láctico) se entienden también los copolímeros de ácido láctico con otro monómero elegido, por ejemplo, de entre los ácidos α -hidroxicarboxílicos, los dioles alifáticos y los ácidos alifáticos dicarboxílicos.

10 Los poliésteres biodegradables, también denominados poliésteres bioplásticos distintos al poli(ácido láctico), pueden elegirse de entre los poliésteres alifáticos biodegradables y los poliésteres aromáticos alifáticos biodegradables distintos al poli(ácido láctico). Algunos ejemplos de poliésteres alifáticos biodegradables distintos al poli(ácido láctico) comprenden los poliésteres alifáticos obtenidos mediante la condensación de un diol alifático y de un ácido dicarboxílico alifático, los poliésteres obtenidos mediante la polimerización de lactonas cíclicas con apertura de ciclo, los poliésteres alifáticos sintéticos, y análogos. Un ejemplo particular de dicho poliéster biodegradable o poliéster bioplástico es el polisuccinato de butileno (PBS).

15 Algunos ejemplos de poliésteres aromáticos alifáticos biodegradables comprenden los poliésteres aromáticos alifáticos que comprenden un constituyente ácido dicarboxílico aromático, un constituyente ácido dicarboxílico alifático y un constituyente diol alifático.

Ventajosamente, el biopolímero de la matriz está constituido por poli(ácido láctico).

20 Ventajosamente, la matriz comprende al menos el 60 % en peso de al menos un biopolímero, de preferencia la matriz comprende al menos el 90 % en masa de al menos un biopolímero, incluso está constituido por uno o varios biopolímeros tales como el poli(ácido láctico).

Alternativamente, la matriz puede comprender además uno o varios de otros polímeros que no son biopolímeros, con el fin de reducir el carácter biodegradable del material y/o para mejorar ciertas propiedades del material. Algunos ejemplos de dichos polímeros son los policarbonatos, los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), los poliestirenos y los polipropilenos.

25 Ventajosamente, la matriz representa entre el 35 % y el 75 % en masa, de preferencia entre el 50 % y el 65 % en masa, de la masa total de material.

Ventajosamente, el agente ignífugo representa entre el 25 % y el 65 % en masa, de preferencia entre el 35 % y el 50 % en masa, de la masa total de material.

30 Ventajosamente, el agente de acoplamiento representa entre el 1 % y el 25 % en masa, de preferencia entre el 4 % y el 10 % en masa, de la masa total de material.

Además del agente ignífugo, el material según la invención puede comprender uno o varios aditivos y/o cargas. Así, el material según la invención puede comprender además al menos un agente estabilizante ultravioleta tal como Chimassorb™ de la compañía Ciba Specialty Chemicals.

35 El material según la invención puede comprender además al menos un material colorante elegido de entre colorantes y pigmentos con el fin de proporcionar el color deseado al material.

El material según la invención puede comprender además al menos un aditivo anti-hidrólisis para evitar la hidrólisis del material y mejorar su estabilidad a largo plazo. Dicho agente anti-hidrólisis puede elegirse de entre las policarbodiimidias tales como Stabaxol™ o RHENOGRAN™ de la compañía Rhein-Chemie™.

40 Se debe entender que las cargas y los aditivos mencionados más arriba sólo son ejemplos. Otras cargas y aditivos pueden ser incluidos en el material según la invención y podrían ser fácilmente elegidos por el experto en la materia en vista de las propiedades que se desea ver presentes en ese material.

45 Ventajosamente, el material según la invención puede estar constituido por unos porcentajes en masa de entre el 45 % y el 65 % de al menos un biopolímero tal como el poli(ácido láctico), entre el 30 % y el 45 % de al menos un hidróxido metálico tal como el trihidróxido de aluminio, entre el 6 % y el 8 % del agente de acoplamiento, y eventualmente uno o varios aditivos y/o cargas, siendo la suma de los porcentajes en masa del biopolímero, del hidróxido metálico, del agente de acoplamiento y de los aditivos y/o cargas eventuales, del 100 % en masa.

Ventajosamente, el material según la invención puede ser preparado mezclando de forma homogénea el polímero orgánico, el agente ignífugo, el agente de acoplamiento, y eventualmente uno o varios aditivos y/o cargas, de preferencia mediante un procedimiento de mezcla por extrusión.

50 El material ignífugo según la invención no ha sido nunca descrito en la técnica anterior; se distingue particularmente de los materiales ignífugos de la técnica anterior porque comprende un agente de acoplamiento específico, constituido por un copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende al menos un 40 % en masa de acetato

de vinilo, injertado con anhídrido maleico. Como se ha indicado más arriba, un copolímero de EVA preferido comprende entre un 55 % y un 75 % de acetato de vinilo, por ejemplo, un 60 % de acetato de vinilo. Esta proporción de VA es netamente superior a la de los EVA habituales, que contienen solamente aproximadamente un 30 % de EVA.

- 5 El material según la invención no presenta los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los materiales ignífugos de la técnica anterior, y particularmente de los materiales ignífugos de la técnica anterior basados en biopolímeros que contienen hidróxidos metálicos como agentes ignífugos.

10 El material según la invención resuelve el problema fundamental de los materiales ignífugos de la técnica anterior, que es su insuficiente flexibilidad. De forma más precisa, el alargamiento en la ruptura del material ignífugo según la invención se ha mejorado de forma significativa con respecto al alargamiento en la ruptura de los materiales ignífugos de la técnica anterior. De forma sorprendente se ha constatado que el material según la invención presentaba generalmente un alargamiento en la ruptura superior al 4,5 %, lo que es muy netamente superior a los valores de alargamiento en la ruptura de los materiales de la técnica anterior.

15 Además de esta excelente y sorprendente flexibilidad, el material según la invención posee globalmente unas excelentes propiedades mecánicas, por ejemplo, un módulo de elasticidad de Young (« E-modulus ») superior a 1.900 MPa y una tensión máxima superior a 20 MPa.

20 La excelente y sorprendente flexibilidad del material según la invención se demuestra en los ejemplos proporcionados más adelante, en los que se han ensayado más de 50 formulaciones, entre las cuales hay numerosas formulaciones descritas en las solicitudes de patente y en la bibliografía, y cuatro formulaciones según la invención. De forma sorprendente, parece que de entre todas las formulaciones ensayadas, únicamente las formulaciones según la invención permitan la obtención de una excelente flexibilidad con un alargamiento en la ruptura superior al 4,5 %.

25 Sin desear estar ceñidos a ninguna teoría, se puede estimar que según la invención, ha sido posible la obtención de un material ignífugo sorprendentemente flexible gracias a la utilización en este material de un agente de acoplamiento específico que, gracias a su composición y a su estructura particulares, comunica una excelente flexibilidad a la matriz orgánica y simultáneamente asegura un acoplamiento entre la matriz y el agente ignífugo mineral que, según la invención, no está tratado.

30 En efecto, en el agente de acoplamiento según la invención, parece que el copolímero de EVA conferiría una excelente flexibilidad a la matriz orgánica, y particularmente a los biopolímeros que la constituyen, tales como el PLA, mientras que el injerto de anhídrido maleico aseguraría un buen acoplamiento con el hidróxido metálico.

Pueden obtenerse unos resultados similares con otros copolímeros polares, de tipo etilenacrilato de butilo, de metilo o de etilo (EBA, EMA, EEA), injertados con anhídrido maleico.

Además, el elevado contenido en acetato de vinilo, que es el componente polar del EVA, asegura una excelente mezcla con la matriz orgánica, y particularmente con los biopolímeros que la constituyen, tales como el EVA.

35 En el material según la invención, durante la mezcla de los diferentes componentes del material, por ejemplo, mediante extrusión, el agente de acoplamiento se fija a la superficie del agente ignífugo mediante la intermediación de las funciones de anhídrido maleico del agente de acoplamiento.

40 El agente de acoplamiento forma así una interfase flexible entre el agente ignífugo y la matriz en el polímero orgánico, más exactamente entre cada una de las partículas del agente ignífugo y de la matriz del polímero orgánico. Además, el agente de acoplamiento comunica unas propiedades de flexibilidad a la matriz. Por ejemplo, el material según la invención tiene un alargamiento en la ruptura netamente más elevado que el del PLA puro (aproximadamente del 3 %) mientras que puede contener unas importantes cantidades del agente ignífugo hidróxido metálico que pueden llegar hasta, por ejemplo, el 40 %, incluso el 50 % en masa.

45 Las materias primas del material según la invención son fácilmente disponibles y su coste es moderado. El material según la invención no es tóxico, particularmente por el hecho de que el agente ignífugo que contienen se elige de entre hidróxidos metálicos tales como el ATH, que no contiene halógenos y no genera gases tóxicos.

50 La materia prima de la matriz es totalmente o mayoritariamente de origen biológico (biopolímero) y se espera un bajo impacto sobre la emisión de gases de efecto invernadero. Debido al hecho de que los bioplásticos del material según la invención son biodegradables y a que los hidróxidos metálicos no son tóxicos, el material según la invención puede ser calificado como material reciclable.

El material según la invención permite la fabricación de productos, objetos ignífugos a un precio razonable y de forma no contaminante y respetuosa con el medio ambiente, particularmente con una emisión producida de gases de efecto invernadero.

Gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, y particularmente a su excelente flexibilidad, con el material según la invención es posible fabricar objetos moldeados mediante inyección y/o extruidos, tales como cajas de aparatos eléctricos o dispositivos de instalaciones eléctricas tales como canalizaciones y sistemas de gestión de cableado, que poseen propiedades ignífugas y que son flexibles y resistentes a los choques.

- 5 El material según la invención puede prepararse mezclando las materias primas destinadas a formar el material, a saber, el polímero orgánico, el agente ignífugo y el agente de acoplamiento, generalmente a una temperatura elevada superior a la temperatura de reblandecimiento de los polímeros, hasta la obtención de una mezcla homogénea de estas materias primas.

- 10 Ventajosamente, todos los componentes se secan antes de ser transformados, por ejemplo, en una estufa a vacío a 60 °C durante 6 horas.

En general, se comienza por mezclar, amasar el o los polímero(s), después se añaden las otras materias primas. Esta mezcla puede realizarse en cualquier tipo de mezcladora, por ejemplo, una extrusora o una mezcladora discontinua (« batch blender »). Esta mezcla puede realizarse de preferencia mediante un procedimiento de mezcla por extrusión (« extrusion mixing » en inglés) en una extrusora tal como la representada en la Figura 1.

- 15 Esta extrusora comprende una primera tolva (1) mediante la que se realiza la alimentación del o de los polímero(s) del material según la invención. Esta tolva (1) desemboca en una primera zona de alimentación (2) de la funda (3) de la extrusora, en la que el tornillo sinfin de extrusión (4) se pone en rotación.

La funda (3) de la extrusora se calienta generalmente a una temperatura superior a la temperatura de reblandecimiento del o de los polímero(s), por ejemplo, a una temperatura de entre 150 °C y 190 °C.

- 20 El o los polímero(s) es (son) encaminados(s) por el tornillo de extrusión y sufre(n) sucesivamente una compresión en una primera zona de compresión (5), después un primer amasado en una primera zona de amasado (6) antes de llegar a una segunda zona de alimentación (7) que está alimentada por una segunda tolva (8) en la que se incorporan la o las carga(s) destinada(s) a ser incorporada(s) en el material según la invención.

- 25 El material que comprende por tanto el o los polímero(s) adicionado(s) con la o las carga(s) es encaminado por el tornillo de extrusión (4) a una segunda zona de compresión (9), después a una segunda zona de amasado (10), después a una tercera zona de compresión (11) antes de salir de la extrusora por una boquilla (12).

Se realiza el vacío en la funda de la extrusora mediante la intermediación de una derivación (13).

Generalmente se introduce el hidróxido metálico en la tolva (8) y el agente de acoplamiento en la tolva (1). Los aditivos pueden ser introducidos bien en la tolva (1), bien en la tolva (8), en función de la naturaleza del aditivo.

- 30 A la salida de esta extrusora, el material según la invención se presenta generalmente en forma de gránulos o pastillas. Puede ser utilizado a continuación para preparar objetos diversos que pueden presentar cualquier clase de tamaño y forma. Estos objetos presentan de forma inherente todas las propiedades ventajosas del material a partir del cual se han preparado.

- 35 Estos objetos pueden prepararse mediante cualquier procedimiento de transformación de plásticos, por ejemplo, mediante moldeo o extrusión, particularmente mediante moldeo por inyección o por extrusión de perfilados. En particular, es posible una utilización de estos objetos en la industria eléctrica, en aplicaciones en las que son importantes las propiedades ignífugas. Podría tratarse, por ejemplo, de piezas, igualmente objetos según la invención, para aplicaciones en los sistemas de gestión de cableado tales como cajas de instalaciones y armarios eléctricos, conducciones de cables o cajas, o recubrimientos de aparatos eléctricos tales como enchufes, disyuntores, interruptores o aparatos electrónicos tales como capturadores y reguladores.

- 40 Así, la invención está relacionada igualmente con cajas de aparatos eléctricos o canalizaciones eléctricas que comprenden un material según la invención tal como el que se ha descrito más arriba.

- 45 Gracias a la puesta en práctica del material según la invención, estos objetos presentan un perfil medioambiental mucho mejor que los objetos preparados a partir de los materiales de la técnica anterior, y son reciclables o compostables.

La invención concierne por tanto, además, a la utilización del material según la invención para la fabricación de cajas de aparatos eléctricos o de conducciones de cables eléctricos.

- 50 La invención se comprenderá mejor tras la lectura de la descripción que sigue de las formas de realización de la invención realizadas en forma de ejemplos que describen los materiales según la invención, y de ejemplos comparativos que describen los materiales no conformes a la invención, y proporcionando los resultados de los ensayos, particularmente de los ensayos de alargamiento en la ruptura realizados con estos materiales conformes y no conformes a la invención.

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1, ya descrita, es una vista lateral en sección de una extrusora mezcladora utilizada para la preparación de los materiales según la invención.
 - La Figura 2 es un gráfico que presenta el alargamiento en la ruptura (en %) de cuatro materiales no conformes a la invención preparados a partir de las formulaciones denominadas A015, A018, A020 y A028 (véase la Tabla 7) que comprenden un 6 % de EVA y Biomax™ Strong 120 disponible en la compañía DuPont™, que es un agente modificador de la flexibilidad.
 - La Figura 3 es un gráfico que presenta el alargamiento en la ruptura (en %) de cuatro materiales conformes a la invención preparados a partir de las formulaciones denominadas A048, A049, A050, A051 (véase la Tabla 6).
- Para cada uno de los cuatro materiales A048, A049, A050 y A051, las tres barras (1 + 2 días; 1 + 12 días; y 1 + 1 mes) proporcionan los valores del alargamiento en la ruptura de los ensayos de alargamiento realizados respectivamente dos días, 12 días y un mes después de la preparación del material.

Exposición detallada de las formas de realización particulares**Ejemplos**

- A continuación se han preparado materiales a partir de las composiciones, formulaciones, identificadas mediante la denominación AXX.

Estos materiales se preparan mediante extrusión mezcla como se ha descrito más arriba, y se presentan en forma de gránulos. Para obtener las propiedades normalizadas, los gránulos secos han sido transformados en piezas, barras de tracción del tipo definido en la norma ISO 527-1A (en vigor desde el 30 de marzo de 2011).

- Para empezar, los materiales se preparan simplemente a partir de las formulaciones constituidas por PLA, y con ATH como agente ignífugo en una proporción variable que varía entre el 10 % y el 40 % en masa.

- Se llevan a cabo ensayos mecánicos (ISO 527) y un ensayo de resistencia al fuego (IEC-60695-2-1 en vigor desde el 30 de marzo de 2011) a 850 °C con un espesor de placa de 1 mm y de 2 mm en estos materiales: el material que comprende un 30 % en masa de ATH presenta unas propiedades autoextinguibles; no obstante, los materiales obtenidos son muy quebradizos, con un alargamiento en la ruptura inferior al 1 %.

- A la formulación se añade un copolímero (EVA 1: EVA con un contenido en VA del 27,5 %) disponible con la denominación Escorene™ 02528 CC en la compañía Exxon Mobil) y un copolímero injertado (EVA-MAH1: EVA con un contenido en VA del 28 %, injertado con anhídrido maleico, disponible con la denominación Fusabond™ C 190 en la compañía DuPont™) con el fin de mejorar la flexibilidad del material. Se trata de una tecnología conocida en el ámbito técnico con el fin de obtener una buena interfase entre la matriz del material plástico y la carga de hidróxido metálico.

Los dos materiales copolímeros se han ensayado cada uno independientemente, y en combinación con unos porcentajes que varían entre el 3 % y el 20 % en masa en la formulación.

- Los materiales así ensayados son los materiales preparados a partir de las formulaciones denominadas A016, A014, A013 y A018.

Las formulaciones y los resultados de los ensayos mecánicos y del ensayo de resistencia a fuego realizados sobre los materiales preparados a partir de estas formulaciones se proporcionan en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1.

	A016	A014	A013	A018
PLA	57 %	60 %	65 %	54 %
ATH 1	40 %	30 %	30 %	40 %
EVA 1	3 %	5 %	0 %	6 %
EVA-MAH 1	0 %	5 %	5 %	0 %
Alargamiento en la ruptura (" Er^1 ")	0,76 %	1,55 %	1,13 %	0,93 %
Módulo de Young (" <i>E-Modulus</i> ")	7722 MPa	2584 MPa	3826 MPa	6570 MPa
Tensión máxima (" <i>Maximum strength</i> ")	56 MPa	25 MPa	35 MPa	51 MPa
Ensayo frente al fuego	Conforme	No conforme	No conforme	Conforme

(continuación)

PLA: Natureplast™ PLI003 de Natureplast™ ATH 1: Alolt™ 59AF, de Magyar Alumina™ EVA 1: Escorene™ 02528CC de Exxon Mobil™, EVA con un contenido en VA del 27,5 %. EVA-MAH 1: Fusabond™ C190 de DuPont™, EVA con un contenido en VA del 28 %, injertado con anhídrido maleico MAH.

5 Los mejores resultados en términos de flexibilidad se obtienen con el material preparado a partir de la formulación (A014) constituida por un 5 % de EVA, un 5 % de EVA injertado con anhídrido maleico, un 30 % de ATH y un 60 % de PLA con un valor del alargamiento en la ruptura del 1,55 %, lo que no obstante, todavía no es suficiente.

La conclusión es que el EVA 1 y el EVA-MAH 1 todavía no comunican una flexibilidad suficiente a la formulación (formulaciones A013, A014, A016, A018).

10 Con el fin de obtener un polímero más flexible se han ensayado unos aditivos de flexibilidad conocidos, tales como Biomax Strong™ 120 disponible en la compañía DuPont™, así como un PBS (PBS 1) disponible en la compañía Natureplast™ SA con la denominación Natureplast™ PBI 003, aunque también existen otros conocidos en la industria.

Los materiales así ensayados son los materiales preparados a partir de las formulaciones denominadas A022, A019, A020 y A035.

15 Las formulaciones y los resultados de los ensayos mecánicos y del ensayo de resistencia al fuego realizados sobre los materiales preparados a partir de estas formulaciones se proporcionan en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2.

	A022	A019	A020	A035
PLA	95 %	57 %	54 %	45 %
ATH 1	0 %	40 %	40 %	40 %
Biomax™ Strong 120	5 %	3 %	6 %	0 %
PBS 1	0 %	0 %	0 %	15 %
Alargamiento en la ruptura ("Er")	127 %	0,81 %	0,76 %	0,85 %
Módulo de Young ("E-Modulus")	3033 MPa	8704 MPa	7120 MPa	6391 MPa
Tensión máxima ("Maximum strength")	56 MPa	56 MPa	49 MPa	45 MPa
PBS 1: poliéster biodegradable Natureplast™ PBI 003 de Natureplast™ SA.				

20 Se ha mostrado que la adición de Biomax Strong™ 120 al PLA aumenta el alargamiento en la ruptura del material preparado a partir de esta formulación en entre un 3 % y un 127 % (A022). No obstante, la adición del hidróxido metálico al PLA que comprende aditivos de flexibilidad conocidos, por ejemplo, PLA adicionado con Biomax™ Strong 120, destruye todas las propiedades de flexibilidad del material y el alargamiento en la ruptura disminuye enormemente hasta menos del 1 % (A019 - A020 y A035).

25 La combinación de los aditivos de flexibilidad conocidos (Biomax Strong™ 120, PBS) con los agentes de acoplamiento injertados con anhídrido maleico (EVA-MAH 1: Fusabond™ C190) en el PLA ya no resuelve el problema (Formulaciones A021, A028: véase la siguiente Tabla 3).

También se ha ensayado Biomax Strong™ en combinación con el Stabaxol™ P, un agente anti-hidrólisis descrito en la patente EP-B1-1 544 250. Aunque la disminución en la masa molecular se ha reducido un poco, el material todavía es quebradizo (Formulación A024: véase la siguiente Tabla 3).

Tabla 3.

	A021	A028	A024
PLA	54 %	48 %	52 %
ATH 1	40 %	40 %	40 %
Biomax™ Strong 120	3 %	6 %	3 %
EVA-MAH 1	3 %	6 %	0 %
Stabaxol™P	0 %	0 %	5 %
Alargamiento en la ruptura ("Er")	1,14 %	1,32 %	1,22 %
Módulo de Young (" <i>E-Modulus</i> ")	3109 MPa	1438 MPa	2670 MPa
Tensión máxima (" <i>Maximum strength</i> ")	27 MPa	17 MPa	23 MPa
Ensayo frente al fuego	No conforme	No conforme	No conforme
Stabaxol™ P, RHENOGRAN™ PCD-50/EVA, de la compañía Rhein-Chemie™, agente anti-hidrólisis de policarbodiimida.			

- 5 Se han ensayado diferentes tipos de ATH, entre los cuales hay productos de tamaño submicrométrico (Apyral™ 200SM de Nabaltec™) que son precipitados (Apyral™ 60CD, Apyral™ 200SM de Nabaltec™) a partir de una disolución en lugar de ser triturados, sin ningún impacto positivo sobre el alargamiento en la ruptura (Formulaciones A030-A033: véase la siguiente Tabla 4)

Tabla 4.

	A028	A031	A033	A036
PLA	48 %	48 %	48 %	54 %
ATH 1	40 %	0 %	0 %	0 %
ATH 2	0 %	40 %	33 %	0 %
ATH 3	0 %	0 %	7 %	0 %
ATH 4	0 %	0 %	0 %	40 %
Biomax™ Strong 120	6 %	6 %	6 %	6 %
EVA-MAH 1	6 %	6 %	6 %	0 %
Alargamiento en la ruptura ("Er")	1,32 %	1,13 %	0,57 %	0,31 %
Módulo de Young (" <i>E-Modulus</i> ")	1439 MPa	1621 MPa	2836 MPa	4556 MPa
	A028	A031	A033	A036
Tensión máxima (" <i>Maximum strength</i> ")	17 MPa	15 MPa	12 MPa	16 MPa
ATH 2: Apyral™ 60CD de Nabaltec™ ATH 3: Apyral™ 200SM de Nabaltec™ ATH 4: Apyral™ 60 VS1 de Nabaltec™, ATH con revestimiento de vinilsilano.				

- 10 A continuación se han ensayado hidróxidos metálicos revestidos (como los descritos en la patente EP 1 544 250) y aditivos de flexibilidad conocidos (Biomax Strong™ 120, PBS) con el PLA para superar el problema.

Así, la formulación A036 mencionada en la Tabla 4 contiene APYRAL™ 60 VS 1 de NABALTEC™, que es un ATH tratado con vinilsilano. El alargamiento en la ruptura del material preparado a partir de esta formulación está por debajo del 0,5 %.

- 15 Otro ATH (ATH 5) provisto de otro revestimiento (ácido graso) disponible en la compañía HUBER™ de los Estados Unidos, con la denominación Hymod™ SB-432 ST1, también ha proporcionado malos resultados (Formulación 041 de la siguiente Tabla 5).

Aunque estos hidróxidos metálicos hayan sufrido un tratamiento de superficie que proporciona una buena interfase entre la matriz y el hidróxido metálico recubierto, no permiten comunicar a la matriz la flexibilidad buscada.

Tabla 5.

	A028	A041
PLA	48 %	54 %
ATH 1	40 %	0 %
ATH 5	0 %	40 %
Biomax™ Strong 120	6 %	6 %
EVA-MAH 1	6 %	0 %
Alargamiento en la ruptura ("Er")	1,32 %	0,91 %
Módulo de Young (" <i>E-Modulus</i> ")	1439 MPa	4751 MPa
Tensión máxima (" <i>Maximum strength</i> ")	17 MPa	24 MPa
ATH 5: Hymod™ SB-432 ST1 de Huber™, ATH con un revestimiento de ácido graso.		

5 Se constata por tanto, con respecto a los resultados de los ensayos expuestos más arriba, que todos los métodos descritos anteriormente y conocidos en la técnica anterior no han podido aportar la suficiente flexibilidad a la composición.

El Levamelt™ 600 es un EVA con un contenido en VA del 60 %. Este contenido es superior al del EVA habitual, que tiene un contenido en VA del 30 %; en la industria del caucho, este compuesto se denomina EVM debido a sus propiedades análogas a las del caucho.

10 La adición, en una proporción del 6 % o del 8 % en masa de Levamelt™ 600 injertado con anhídrido maleico en las formulaciones A048 hasta la A051 (véase la siguiente Tabla 6) proporciona un material conforme a la invención con un alargamiento en la ruptura que es sorprendentemente bueno.

Tabla 6.

	A048	A049	A050	A051
PLA	51,5 %	49,0 %	49,5 %	47 %
ATH 1	42,5 %	45 %	42,5 %	45 %
EVA-MAH 2	6 %	6 %	8 %	8 %
Alargamiento en la ruptura ("Er")	4,69 %	5,01 %	6,97 %	6,74 %
Módulo de Young (" <i>E-modulus</i> ")	2153 MPa	2401 MPa	2012 MPa	1996 MPa
Tensión máxima (" <i>Maximum strength</i> ")	26 MPa	24 MPa	24 MPa	22 MPa
Ensayo frente al fuego	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
EVA-MAH 2: Levamelt™ 600 de Lanxess™, EVA con un contenido en VA del 60 %, injertado con anhídrido maleico MAH.				

15 Para realizar una comparación se llevan a cabo ensayos de resistencia mecánica y ensayos de resistencia al fuego sobre 4 materiales no conformes a la invención preparados a partir de las formulaciones A015, A018, A020 y A028.

Las formulaciones y los resultados de los ensayos se proporcionan en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7.

	A015	A018	A020	A028
PLA	64 %	54 %	54 %	48 %
ATH 1	30 %	40 %	40 %	40 %
EVA 1	6 %	6 %	0 %	0 %
EVA-MAH 1	0 %	0 %	0 %	6 %
Biomax Strong™ 120	0 %	0 %	6 %	6 %
Alargamiento en la ruptura ("E _r ")	1,03 %	0,93 %	0,76 %	1,32 %
Módulo de Young ("E-Modulus")	5505 MPa	6570 MPa	7120 MPa	1438 MPa
Tensión máxima (" <i>Maximum strength</i> ")	52 MPa	51 MPa	49 MPa	17 MPa
Ensayo frente al fuego	Conforme	Conforme	No conforme	No conforme
PLA: Natureplast™ PLI003 de Natureplast™ ATH 1: Alolt™ 59AF de Magyar Alumina™ EVA 1: Escorene™ 02528CC de Exxon Mobil™, EVA con un contenido en VA del 27,5 %. EVA-MAH 1: Fusabond™ C190 de DuPont™, EVA con un contenido en VA del 28 %, injertado con anhídrido maleico MAH. Biomax Strong™ 120 de DuPont™.				

5 Aunque el contenido en carga ignífuga (ATH) sea más bajo en las formulaciones A015, A018 y A020 que en las formulaciones A048 hasta la A051 conformes a la invención, el alargamiento en la ruptura sigue siendo muy débil para estas formulaciones, lo que da lugar a un "plástico" quebradizo (véase la Figura 2).

Por el contrario, el EVA-MAH 2 tiene un efecto sorprendentemente fuerte sobre el alargamiento en la ruptura, ya que el material preparado a partir de las formulaciones A048 hasta la A051, que contienen EVA-MAH 2, presenta un aumento de aproximadamente el 500 % en el alargamiento en la ruptura, como puede observarse en la Figura 3.

10 Con las formulaciones A048 hasta la A051, que contienen EVA-MAH 2, los materiales (conformes a la invención) ya no son quebradizos.

REIVINDICACIONES

1. Material ignífugo que comprende:

- una matriz que comprende, de preferencia constituida por, al menos un polímero orgánico;
- un agente ignífugo elegido de entre hidróxidos metálicos; y
- 5 - un agente de acoplamiento que forma una interfase entre la matriz y el agente ignífugo;

en el que la matriz comprende al menos un 50 % en masa de al menos un biopolímero, y el agente de acoplamiento está constituido por un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) que comprende al menos un 40 % en masa de acetato de vinilo (VA), injertado con anhídrido maleico.

2. Material según la reivindicación 1, **caracterizado porque** satisface la norma IEC 60695-2-1.

10 3. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que presenta un alargamiento en la ruptura, medido según el modo operativo precisado en la norma ISO 527, superior al 4,5 %.

4. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de etileno y acetato de vinilo comprende entre el 55 % y el 75 % en masa, por ejemplo, un 60 % en masa, de acetato de vinilo.

15 5. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente ignífugo es elegido de entre el trihidróxido de aluminio (ATH), el hidróxido de magnesio, el hidrato de calcio / aluminio, el hidrato de óxido de estaño, y sus mezclas.

6. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el biopolímero es elegido de entre el poli(ácido láctico) (PLA) y los biopolímeros poliésteres distintos al poli(ácido láctico).

20 7. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la matriz comprende al menos un 60 % en masa de al menos un biopolímero, de preferencia la matriz comprende al menos un 90 % en masa de al menos un biopolímero.

8. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la matriz comprende además uno o varios de otro(s) polímero(s) que no son biopolímeros, elegido(s) de preferencia de entre los policarbonatos, los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, los poliestirenos y los polipropilenos.

25 9. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la matriz representa entre el 35 % y el 75 % en masa, de preferencia entre el 50 % y el 65 % en masa, de la masa total del material.

10. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente ignífugo representa entre el 25 % y el 65 % en masa, de preferencia entre el 35 % y el 50 % en masa, de la masa total del material.

30 11. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de acoplamiento representa entre el 1 % y el 25 % en masa, de preferencia entre el 4 % y el 10 % en masa, de la masa total del material.

12. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material comprende además del agente ignífugo, uno o varios aditivos y/o cargas.

35 13. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está constituido, en porcentajes en masa, por entre un 45 % y un 65 % de al menos un biopoliéster tal como el poli(ácido láctico), entre un 30 % y un 45 % de al menos un hidróxido metálico tal como el trihidróxido de aluminio, entre un 6 % y un 8 % de un agente de acoplamiento, y eventualmente uno o varios aditivos y/o cargas, siendo la suma de los porcentajes en masa del biopoliéster, del hidróxido metálico, del agente de acoplamiento y de los aditivos y/o cargas eventuales, del 100 % en masa.

40 14. Caja de un aparato eléctrico o canalización eléctrica que comprende un material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

15. Utilización del material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para la fabricación de cajas de aparatos eléctricos o de conductos de cables eléctricos.

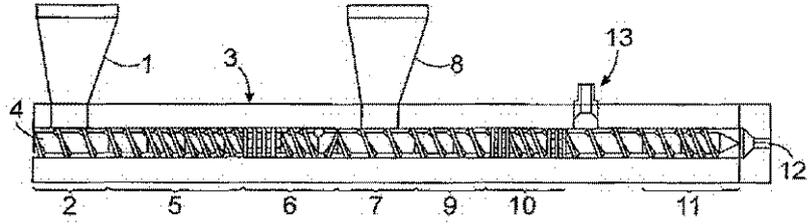


FIG. 1

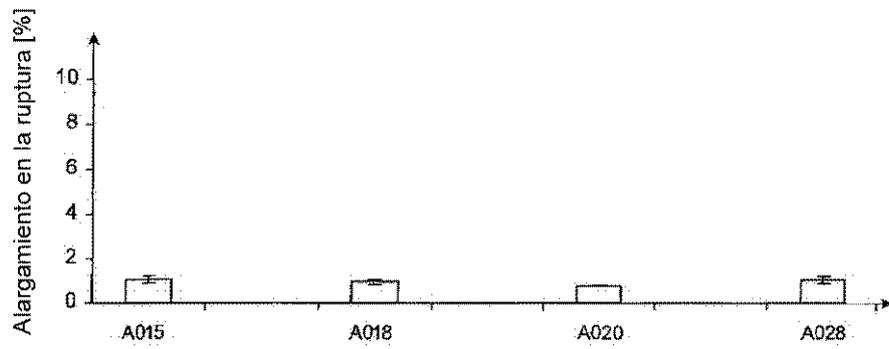


FIG. 2

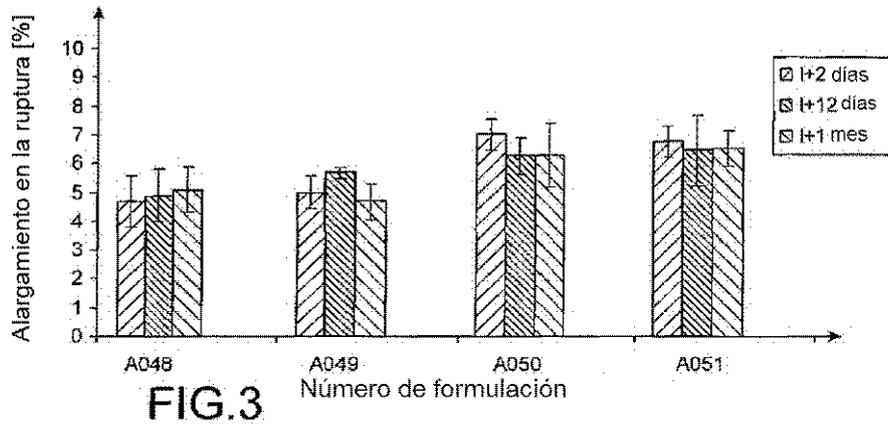


FIG. 3

Número de formulación