

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 972**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011** **E 11732512 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015** **EP 2718358**

54 Título: **Espumas de poliestireno extruidas de combustión lenta**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2015

73 Titular/es:

ITALMATCH CHEMICALS S.P.A. (100.0%)
Via Pietro Chiesa, 7/13 Torri Piane
16149 San Benigno (Genova), IT

72 Inventor/es:

ZUCHELLI, UGO

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 535 972 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

Espumas de poliestireno extruidas de combustión lenta.

Tema de la invención

5 La presente invención versa sobre espumas de poliestireno extrudido de combustión lenta con un contenido muy bajo de halógenos en el producto final, es decir, que tienen un contenido muy bajo de hexabromociclododecano o, preferentemente, que están libres de hexabromociclododecano, y sobre un procedimiento para su preparación. La invención también versa sobre su uso en la construcción, como materiales de construcción de aislamiento térmico, o en el transporte.

Antecedentes de la invención

10 Es bien sabido que los polímeros de poliestireno alveolar son particularmente sensibles a la ignición con llama, y esta es la razón por la que necesitan una protección adecuada, en términos de propiedades de lentitud en la combustión. Según la técnica anterior, la propiedad de la lentitud en la combustión se logra mediante la adición de al menos un compuesto orgánico halogenado, particularmente un compuesto bromado, tal como hexabromociclododecano, con o sin otros aditivos tales como, por ejemplo, antiácidos, promotores contra el goteo y nucleadores.

15 Sin embargo, el hexabromociclododecano se encuentra sometido a presión pública y normativa, debido a sus características intrínsecas, a la posibilidad de que su uso pudiera causar una bioacumulación en el entorno, así como debido a la fuerte presión que existe para evitar el uso de compuestos halogenados en las composiciones poliméricas.

20 En vista de lo anterior, hay en curso una intensa investigación para encontrar composiciones o compuestos sustitutivos adecuados que permitan evitar el uso de derivados halogénicos en composiciones poliméricas de combustión lenta.

En general, la “nueva generación” de composiciones de combustión lenta debería cumplir algunos requisitos básicos, indicados esquemáticamente a continuación:

- 25 – los aditivos de combustión lenta (CL) deberían tener, por razones medioambientales, un contenido de halógenos tan bajo como sea posible;
- la carga total de aditivos de CL debería ser tan baja como sea posible para no afectar a las propiedades mecánicas de la composición;
- 30 – los aditivos de CL deberían tener una resistencia térmica adecuada para ser procesados con seguridad a temperatura de al menos 180°C o superiores, por ejemplo de hasta 250°C;
- los aditivos de CL deberían tener baja toxicidad;
- 35 – los aditivos de CL deberían ser plenamente mimetizables cromáticamente; es decir, el color de la composición polimérica final que contiene el agente de combustión lenta debería ser tan cercano como sea posible al de la misma composición en ausencia del aditivo de CL.

40 Es sabido que los anteriores requisitos pueden lograrse usando hipofosfitos inorgánicos metálicos en la mezcla polimérica con o sin aditivos que contengan halógenos. Sin embargo, cuando se consideran polímeros especiales y particulares, el uso de hipofosfitos inorgánicos metálicos como aditivos de combustión lenta no basta para obtener propiedades de lentitud en la combustión buenas y satisfactorias.

45 En estos casos, podría ser necesario introducir al menos un compuesto esencial adicional en la composición, tal como, por ejemplo, un iniciador radical, también denominado “sinérgico orgánico” en la presente memoria. Este tipo de compuesto podría resultar útil para mejorar las propiedades de lentitud en la combustión de la composición polimérica final.

50 Cuando el polímero termoplástico es poliestireno, polímero aromático creado a partir de estireno monomérico aromático, resulta necesario afrontar problemas adicionales en la formulación de una buena composición de poliestireno de combustión lenta. De hecho, comúnmente se usan de forma generalizada espumas extruidas de poliestireno (X-PS) en construcciones, para el aislamiento de edificios y como material de embalaje, y por estas razones sus características de lentitud en la combustión son muy relevantes.

55 Habitualmente, debido a su uso en construcciones, es necesario mejorar las propiedades de lentitud en la combustión de las espumas de poliestireno extrudido con respecto a otras composiciones poliméricas y, a la vez, también es necesario disminuir la cantidad de agentes halogenados de combustión lenta en la composición polimérica, debido a razones ambientales y de seguridad. Por las anteriores razones, es bien sabido que al menos

cierta cantidad del compuesto halogenado, si no la totalidad del mismo, podría ser sustituida con lo que se denomina un "sinérgico orgánico", que es un iniciador radical, así como ser acompañada por la presencia de hipofosfitos inorgánicos metálicos, según se ha explicado ya más arriba.

5 Por ejemplo, el documento US 2009/0149561 describe espumas poliméricas preparadas usando 5,5-bis(bromometil)-2-oxo-1,3,2-dioxafosforinano o compuestos bromados de 2-oxo-1,3,2-dioxafosforinano. Sin embargo, el contenido mínimo de bromo en los ejemplos documentados es igual al 0,8% en peso con respecto al porcentaje total de la composición, lo cual, en cualquier caso, sigue siendo una cantidad bastante elevada.

10 El documento WO 2010/083068 enseña una composición de espuma de poliestireno que contiene al menos el 0,8% de bromo en peso con respecto al porcentaje total de la composición y al menos el 1,5% de grafito en peso con respecto al porcentaje total de la composición. Estas composiciones también contienen una cantidad bastante relevante de compuesto halogenado y no son plenamente mimetizables cromáticamente debido a la presencia de grafito.

15 El documento WO 2008/039833 da a conocer composiciones de espuma de poliestireno de muy poca cromaticidad que contienen N,2-3-dibromopropil-4,5-dibromohexahidroftalimida, agente de combustión lenta (CL) que no tiende a degradarse cuando se procesa. Sin embargo, la concentración preferente del agente de CL se encuentra entre el 3% y el 4% en peso con respecto al porcentaje total de la composición y, más en particular, en el 3,5% en peso con respecto al porcentaje total de la composición, correspondiendo así a un contenido de bromo del 2,2% en peso con respecto al porcentaje total de la composición.

20 El documento US 2008/0058435 da a conocer composiciones de espuma de poliestireno libres de halógeno o con cantidades muy pequeñas de halógeno, que contienen óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosfenantreno-10 (DOP) y sus derivados, productos de hidrólisis o sales metálicas. Este compuesto es un fosfinato orgánico, estando el estado de oxidación del fósforo formalmente en el valor +1.

25 En el documento WO 2007/010318 se describen composiciones termoplásticas de moldeo que contienen un polímero poliolefínico, en particular polipropileno, al menos un hipofosfito inorgánico y un agente de combustión lenta que contiene halógeno como mezcla sinérgica. La composición dada a conocer también contiene un compuesto orgánico capaz de formar radicales libres durante el flameo. Se añadió el compuesto a la composición dada a conocer para mejorar las propiedades de lentitud en la combustión de la composición polimérica. Pese al hecho de que el documento WO 2007/010318 da a conocer en términos generales que los polímeros poliolefínicos (y menciona explícitamente el estireno, el metil estireno y los correspondientes copolímeros) son adecuados para ser
30 de combustión lenta, como posiciones que contienen al menos un hipofosfito inorgánico y un agente de combustión lenta que contiene halógeno como mezcla sinérgica, la parte experimental y todas las evidencias de la característica de lentitud efectiva en la combustión son indicadas únicamente cuando se escoge el polipropileno como polímero poliolefínico. No se incluye ningún ejemplo para poliolefinas diferentes.

Objeto de la invención

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones de espuma de poliestireno de combustión lenta y artículos basados en dicha espuma de poliestireno, que tengan buenas propiedades mecánicas, buenas propiedades aislantes junto con muy buenas propiedades de lentitud en la combustión.

40 Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones y artículos de espuma de poliestireno caracterizados por muy buenas propiedades de lentitud en la combustión, propiedades mecánicas y propiedades de aislamiento térmico que están caracterizados por un contenido muy bajo de compuestos halogenados, estando libres, en particular, de hexabromociclododecano.

Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar composiciones y artículos de espuma de poliestireno caracterizados por buenas propiedades de lentitud en la combustión, propiedades mecánicas y propiedades de aislamiento térmico que contienen un bajo nivel total de concentración de halógenos.

45 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar composiciones y artículos de espuma de poliestireno caracterizados por buenas propiedades de lentitud en la combustión, propiedades mecánicas y propiedades de aislamiento térmico que presentan baja opacidad de humos y baja toxicidad.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar composiciones termoplásticas de moldeo de combustión lenta (mezclas maestras) para ser usadas en la preparación de artículos alveolares de combustión lenta.

50 Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de composiciones de espuma de combustión lenta y de artículos relacionados basados en resinas de poliestireno.

Descripción detallada de la invención

La invención versa sobre composiciones alveolares de poliestireno extrudido de combustión lenta que contienen, como componentes esenciales, (A) un polímero de poliestireno, (B) al menos un hipofosfito inorgánico, (C) al menos

un agente de combustión lenta que contiene halógeno, (D) lo que ha dado en llamarse “sinérgico orgánico” o “iniciador radical (IR)”, que tiene actividad de ruptura de cadenas y que contiene un enlace químico C-C u O-O y, opcionalmente, (E) lo que ha dado en llamarse “detenedor radical” y, opcionalmente, (F) un polímero polar que contiene grupos funcionales.

- 5 La composición según la invención tiene muy buenas propiedades mecánicas, de aislamiento y de lentitud en la combustión pero, a la vez, está caracterizada por un contenido muy bajo de compuesto halogenado y está libre de hexabromociclododecano.

Se hizo notar que la sustitución de al menos una parte del compuesto halogenado con el hipofosfito inorgánico y lo que ha dado en llamarse “sinérgico orgánico” o “iniciador radical” daba como resultado una disminución en la viscosidad del polímero, dependiendo de la concentración de iniciador radical (IR), de las temperaturas de fusión y del tiempo de permanencia de la masa fundida en el extrusor. Este aspecto de la reducción del peso molecular tras el tratamiento, aunque pueda ser considerado no relevante en varias composiciones poliméricas —por ejemplo en composiciones poliolefinicas en las que el polímero es, por ejemplo, polipropileno—, se vuelve tremendamente relevante en las composiciones de poliestireno. Se ha hallado que, en contra de la enseñanza de la técnica anterior —por ejemplo, la referida al documento WO 2007/010318—, la composición según la presente invención proporciona una actividad satisfactoria de lentitud en la combustión únicamente cuando las composiciones poliméricas de poliestireno, tras el tratamiento, tienen un peso molecular (Pm) que es al menos aproximadamente el 90% del del poliestireno en una composición idéntica sin los compuestos de combustión lenta ni el IR. Según la presente invención, los pesos moleculares (Pm) se calculan según las mediciones de GPC descritas en la parte experimental. Así, la presencia opcional de lo que se denomina “detenedor radical” en la mezcla de poliestireno permite mantener casi inalterada la viscosidad del polímero incluso en presencia de lo que se denomina “iniciador radical”, y, sorprendentemente, mantener también elevada la actividad de la lentitud en la combustión. Sin entrar en consideraciones teóricas, es posible que la actividad radical del IR en la masa fundida de poliestireno dé como resultado tanto la ruptura de cadenas como la reticulación del polímero. Es posible que la porción reticulada del poliestireno sí cambie la reología sin cizallamiento del propio polímero, evitando o al menos retardando el goteo de gotitas en llamas durante el ensayo a la llama y permitiendo que la llama se propague más allá sin extinguirse.

Se introducen agentes esponjantes durante la extrusión a alta presión para formar una composición homogénea. Estos agentes esponjantes deben tener un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición del poliestireno expandible y pueden ser inflamables o no inflamables. Pueden usarse solos o en combinaciones.

- 30 Ejemplos de agentes esponjantes útiles son el dióxido de carbono, el agua, el nitrógeno o los hidrocarburos alifáticos que tienen de 3 a 5 carbonos, los alcoholes, las cetonas y los éteres.

Los hidrocarburos fluorados o clorados tradicionales, como los CFC y los HCFC se están retirando progresivamente como agentes esponjantes para procesos de plásticos, según el Protocolo de Kioto. Estos agentes expansivos se usan muy a menudo en mezclas, y normalmente se emplean en cantidades comprendidas en el intervalo entre el 1 y el 30% en peso con respecto al peso total del material expandible. Durante el proceso de espumado, los agentes esponjantes se dispersan de manera tan uniforme como resulte posible, luego se dejan expandir a presión reducida o atmosférica.

Diversos factores influyen en la porosidad y la estructura celular resultantes del proceso de espumado.

40 La temperatura y la velocidad de producción durante la extrusión, así como parámetros materiales tales como la viscosidad afectan mucho el comportamiento del espumado. Para lograr una reducción máxima de la densidad de la espuma y una estructura celular homogénea fina, tienen que optimizarse las condiciones de procesamiento, así como los parámetros materiales del polímero (principalmente su peso molecular). La nucleación de las celdillas está muy influida por la tasa y la altura de la caída de presión al final de la boquilla. Hay dos tipos fundamentales de nucleación: la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea. La nucleación homogénea se produce en la fase libre de la matriz polimérica. Por otra parte, la nucleación heterogénea ocurre en la superficie de contacto entre una fase sólida y el polímero.

Se usan “aditivos nucleadores” para mejorar la calidad de la espuma. En general, los nucleadores son sustancias particuladas inorgánicas de tipo carga que no se funden. Según la teoría de la nucleación clásica, la nucleación heterogénea requiere menos energía para que tenga lugar y da como resultado mayor densidad celular, así como menor tamaño de las celdillas y una distribución más uniforme de las mismas. El talco es usado de forma generalizada como agente nucleador para dar mayor calidad a las espumas, debido a la elevada densidad celular y al pequeño tamaño de las celdillas.

La mezcla de combustión lenta reivindicada en la presente invención ha demostrado lo que se denomina un “efecto de hipernucleación” con algunas mezclas de agentes expansivos en algunos equipos.

- 55 La “hipernucleación” da como resultado bajas presiones en la boquilla, un tamaño de la celdilla y una densidad final demasiado pequeños. La tensión interfacial en diferentes superficies de contacto y las geometrías superficiales en diversos sitios de nucleación heterogénea son factores importantes que gobiernan la tasa de nucleación

heterogénea. Se halló que la introducción de lo que se denomina un “polímero polar” ralentizaba el proceso de espumado, muy probablemente debido al aumento en compatibilidad entre el polímero y el retardador inorgánico de la combustión, lo que reduce la probabilidad de que ocurra una nucleación heterogénea. Así, la presencia opcional del denominado “polímero polar” en la mezcla de poliestireno permite reducir el efecto de nucleación del hipofosfito inorgánico o del halógeno inorgánico en la espuma de PS, permitiendo una capacidad de procesamiento uniforme.

La presente invención resuelve los problemas citados anteriormente proporcionando una espuma de poliestireno expandido de combustión lenta basada en una composición que contiene:

(A) al menos un polímero de poliestireno,

(B) al menos un hipofosfito inorgánico como compuesto retardador de la combustión,

(C) al menos un compuesto retardador de la combustión que contenga halógeno,

(D) al menos lo que se denomina un “sinérgico orgánico” o “iniciador radical” (IR) y, opcionalmente,

(E) al menos lo que se denomina un “detenedor radical” (DR),

(F) al menos un polímero polar que contiene oxígeno,

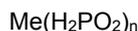
teniendo la espuma de poliestireno expandido de combustión lenta un peso molecular (Pm) de al menos aproximadamente el 90% del poliestireno en una composición idéntica sin los compuestos de combustión lenta.

Según la presente invención, los hipofosfitos inorgánicos contenidos en la mezcla en una proporción determinada permiten reducir el contenido de halógeno total necesario para obtener la homologación según la normativa específica de CL, y también para reducir la opacidad y la toxicidad de los humos, disminuyendo la degradación del polímero y mejorando su decoloración (amarilleo) sin afectar a todas las demás propiedades atractivas de la propia espuma.

Se describen aquí con detalle adicional los componentes individuales de las composiciones reivindicadas:

A) Hipofosfito inorgánico

Los hipofosfitos inorgánicos son sinónimos de sales metálicas de ácido hipofosforoso, y puede ser cualquier producto con la siguiente fórmula química:



en la que:

n es un número entero que oscila entre 1 y 4 dependiendo de la valencia del metal Me. El metal es cualquier átomo perteneciente a los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica de elementos; sin embargo, los productos preferentes son las sales de ácido hipofosforoso de sodio, calcio, manganeso, cinc y aluminio, siendo las más preferidas el hipofosfito de calcio y el hipofosfito de aluminio.

Las sales metálicas de ácido hipofosforoso tienen el aspecto de un polvo sólido blanco que no se funde a las temperaturas habituales de procesamiento de los polímeros; por lo tanto, es aconsejable que el tamaño medio de partícula (D50%) del polvo es inferior a 40 µm y el tamaño de la partícula mayor está por debajo de 100 µm, más preferiblemente el D50% debería estar por debajo de 15 µm y el tamaño de la partícula mayor está por debajo de 30 µm.

Las partículas sólidas finas de tamaño inferior a aproximadamente 1 micrómetro aumentan el efecto de nucleación de la espuma durante la extrusión. Cuando están presentes en las cantidades relevantes, las partículas finas pueden aumentar demasiado que el efecto de nucleación dé origen a espumas de alta densidad, por lo que tienen que ser minimizadas en el producto en polvo directamente durante las operaciones de trituración o en una segunda etapa de separación.

La sal metálica hipofosforosa puede estar recubierto, por ejemplo según el contenido del documento WO 2009/010812.

B) Agente de combustión lenta que contiene halógeno

En el significado de la presente invención, el compuesto halogenado puede ser cualquier producto orgánico o inorgánico, fusible, no fusible o sublimable, de bajo peso molecular o polimérico, que contiene uno o más átomos de bromo o de cloro en un porcentaje que oscila entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 80% en peso con respecto al peso total de la composición. Se prefieren, sobre todo, los compuestos de combustión lenta que

contienen bromo con una temperatura de descomposición suficientemente elevada, por ejemplo, superior a aproximadamente 150-180°C.

5 El bromhidrato de melamina (bromhidrato de 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) CAS 29305-12-2 es un ejemplo de una sal orgánica de halógeno que puede ser usada como agente de combustión lenta que contiene halógeno dentro del significado de la presente invención.

El tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil éter) CAS 21850-44-2 es otro ejemplo de un agente de combustión lenta que contiene halógeno que contiene en la misma molécula tanto un resto aromático como uno alifático, y también está dentro del significado de la presente invención.

10 La cloroparafina es un ejemplo adicional de agente de combustión lenta que contiene cloro, también dentro del alcance de la presente invención.

15 El tris (tribromoneopentil) fosfato CAS 19186-97-1 es un ejemplo adicional de agente de combustión lenta que contiene halógeno que contiene un resto alifático y un enlace de éster de ácido fosfórico, y también está dentro del significado de la presente invención. La tris-(2,4,6-tribromofenoxil)-1,3,5-triazina CAS 25713-60-4 es otro ejemplo de agente de combustión lenta que contiene halógeno que contiene un resto aromático y un anillo nitrogenado, y también está dentro del significado de la presente invención. El tris-(2,3-dibromopropil)isocianurato CAS 52434-90-9 es un ejemplo de agente de combustión lenta que contiene halógeno que contiene un resto alifático y un anillo nitrogenado, y también está dentro del significado de la presente invención.

20 Los copolímeros de butadieno bromado, descritos en el documento US 2008/0287559A1, son un ejemplo de agente polimérico de combustión lenta que contiene halógeno, y están particularmente dentro del significado de la presente invención.

El poliestireno bromado CAS 88497-56-7 es un ejemplo de agente de combustión lenta que contiene halógeno que contiene restos aromáticos en una cadena polimérica, y también está dentro del significado de la presente invención.

25 Los oligómeros epoxídicos bromados CAS 68928-70-1 son un ejemplo de oligómeros de combustión lenta que contienen halógeno, y también están dentro del significado de la presente invención. Los compuestos halogenados según la presente invención también pueden ser usados en combinación múltiples, es decir, como mezclas.

C) Iniciador sinérgico de ruptura de la cadena orgánica o "iniciador radical" (IR)

30 Las novedosas composiciones termoplásticas de moldeo según la presente invención también contienen compuestos orgánicos que están en situación de formar radicales libres durante el flameo. Dichos compuestos orgánicos, que permiten una reducción adicional de la lentitud en la combustión de la composición, pueden seleccionarse, por ejemplo, entre uno o más de los productos siguientes: 2,3-dimetil 2,3-difenil butano, 2,3-dimetil 2,3-difenilhexano, poli(1,4-diisopropil benceno), peróxido de dicumilo o di-terc-butil peróxido. Estos productos son usados generalmente en una cantidad entre el 0,01% y el 1% en peso con respecto al peso del compuesto total, preferentemente entre el 0,05% y el 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición.

D) "Detenedor radical" (DR) (opcional)

35 Un "detenedor radical" difiere de los estabilizantes existentes de uso general térmicos o de proceso, como fenoles impedidos o similares, por su capacidad de actuar de forma eficaz incluso en presencia de una concentración elevada de radicales. A veces se los denomina aditivos "anti prevulcanización", y son usados en cauchos reticulados en presencia de peróxidos para demorar el efecto reticulante. Sorprendentemente, se ha demostrado que funcionan no solo inhibiendo los radicales inducidos por los compuestos C), sino incluso en la impartición de lentitud de combustión al sistema. Algunos ejemplos de detenedores radicales comercialmente disponibles son: di-terc-butilhidroquinona (CAS 88-58-4) y 4-hidroxil-tetrahidrocarbilpiridin-1-oxilo, también denominado "hidroxil-TEMPO" (CAS 2226-96-2).

40

E) Polímero polar que contiene oxígeno (opcional)

45 Los polímeros polares comercialmente disponibles incluyen polímeros etilénicos o estirénicos que contienen acrilatos o grupos reactivos carboxílicos o anhídridos, así como nitrilos. Pueden producirse con cualquier catalizador conocido o cualquier tratamiento reactivo y ser de diferente peso molecular y están dentro del alcance de la invención. Ejemplos son: EVA (etilvinilacetato), EMA (etilenmetilacrilato), EEA (etilenetilacrilato), EBA (etilenbutilacrilato), PVA (alcohol polivinílico), MAH-g-PE (polietileno injertado con anhídrido maleico), MAH-g-SBS (caucho de estireno butadieno injertado con anhídrido maleico), MAH-g-PS (poliestireno injertado con anhídrido maleico), ABS (caucho de acrilonitrilo butadieno), SAN (estireno acrilonitrilo) o mezclas. Se usan estos polímeros polares para aumentar el tamaño de las celdillas con algunas mezclas específicas de agentes esponjantes, especialmente los basados en CO₂. El contenido de estos polímeros debería ser tan bajo como sea posible para aumentar el tamaño de las celdillas hasta una dimensión aceptable, evitando así lo que se denomina "hipernucleación" del efecto del CL inorgánico a la vez que no imparten propiedades sustancialmente mecánicas y lentitud de la combustión de la espuma final producida.

50

55

- Se ha hallado con sorpresa que los objetos de la presente invención se consiguen con artículos alveolares extrudidos a base de homopolímero o copolímero de poliestireno que tenga una densidad de entre aproximadamente 15 kg/m^3 y aproximadamente 60 kg/m^3 que comprenda al menos una combinación de un hipofosfito inorgánico, un compuesto de combustión lenta que contenga halógeno, un sinérgico orgánico o IR con actividad de ruptura de cadenas y, opcionalmente, un detenedor radical DR y/o un polímero polar que contenga oxígeno. Según la presente invención, la espuma polimérica extrudida de combustión lenta presenta, así, excelentes propiedades de CL, según indican diversos ensayos de CL, un menor contenido en halógeno con respecto a productos conocidos previamente existentes, un contenido muy bajo de hexabromociclododecano o libres de hexabromociclododecano.
- Las composiciones de moldeo de combustión lenta según la presente invención comprenden como composición de combustión lenta entre aproximadamente el 0,5% y el 3,5% en peso con respecto al peso de la composición de moldeo, preferentemente entre el 1,25% y el 2,5% en peso, de una mezcla a base de al menos un hipofosfito inorgánico, al menos un compuesto que contenga halógeno, al menos un sinérgico o IR de ruptura de cadenas.
- La proporción de peso del hipofosfito inorgánico con respecto al compuesto halogenado depende de la naturaleza química de los productos halogenados; sin embargo, el contenido final de halógeno debe ser inferior al 0,8% en peso con respecto al porcentaje total de la composición y, más preferiblemente inferior al 0,6% en peso con respecto al porcentaje total de la composición.
- Aunque sea aconsejable que el contenido del compuesto halogenado en el artículo polimérico resulte ser tan bajo como sea posible, según la presente invención, el contenido de halógeno en el artículo final debería ser superior a 1000 ppm, porque las mezclas poliméricas que contienen menos de 1000 ppm de halógeno no presentan propiedades de lentitud en la combustión satisfactorias.
- Además, la novedosa composición termoplástica de moldeo puede contener varios productos convencionales seleccionados entre los grupos de termoestabilizadores, lubricantes, agentes nucleadores y componentes antiácido.
- Ejemplos de termoestabilizadores son los fenoles impedidos estéricamente y/o los fosfitos o los fosfonitos aromáticos, para ser usados solos o en combinación.
- Como lubricantes se prefieren ácidos grasos de cadena larga, como el ácido esteárico, o sales de ácidos grasos, como el estearato de calcio o de cinc, o ceras montanas, o un éster o una amida obtenidos haciendo reaccionar ácidos carboxílicos alifáticos saturados que tengan entre 10 y 40 átomos de carbono, preferentemente entre 16 y 22 átomos de carbono, con alcoholes alifáticos saturados o aminas que tengan entre 2 y 40 átomos de carbono, preferentemente entre 2 y 6 átomos de carbono. Se usan tales productos en una cantidad de hasta el 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición polimérica con el fin de reducir las tensiones de cizallamiento inducidas por los dispositivos mecánicos en el polímero orgánico y para mejorar la dispersión de los materiales inorgánicos en la matriz polimérica.
- También es posible premezclar los componentes de partida con resinas termoplásticas para preparar mezclas maestras que puedan contener los componentes individuales o aditivos completos en una proporción predeterminada y luego diluirlas con polímero adicional en un dispositivo extrusor para producir gránulos.
- Los poliestirenos usados en las espumas, según se describe en la presente invención, son, preferentemente, homopolímeros de poliestireno y mezclas de homopolímeros de poliestireno. Para mejorar las propiedades mecánicas de la espuma pueden incorporarse otros termoplásticos con o sin el uso de un compatibilizador, en una concentración generalmente menor que la de la fracción de poliestireno.
- Los artículos alveolares extrudidos de la presente invención se basan en un homopolímero de poliestireno y tienen una densidad de entre aproximadamente 15 kg/m^3 y aproximadamente 60 kg/m^3 . Más preferentemente, el intervalo de densidad es de aproximadamente $28 - 45 \text{ kg/m}^3$.
- La densidad de la espuma puede determinarse, por ejemplo, según ASTM D1622-08. La inflamabilidad de los polímeros sólidos puede ser fácilmente evaluada usando el ensayo "UL-94" (Underwriters Laboratories Standards) difundido a escala mundial. Aunque el UL-94 no está diseñado específicamente para evaluar la inflamabilidad de las espumas, dado que en este tipo de compuestos el comportamiento del fuego es diferente y los ensayos de combustión son diferentes, el UL-94 es, en cualquier caso, un procedimiento adecuado de evaluación con fines selectivos. Se considera que una clasificación UL-94 V2 es una buena candidata para superar otros ensayos específicos de CL en espumas de poliestireno. Los posibles ensayos de CL en planchas de espumas de PS son, por otra parte, del tipo del "ensayo de quemador de llama única" como, por ejemplo, los descritos en el "ensayo de inflamabilidad DIN 4102 - B2" o "EN 11952-2".
- Se describe la invención con más detalle con referencia a los ejemplos siguientes, los cuales, sin embargo, no se pretende que restrinjan el alcance de la invención.

55 EJEMPLOS

ES 2 535 972 T3

1) Ejemplos comparativos en resinas que no son de poliestireno

En los siguientes ejemplos, los materiales indicados fueron usados como componentes de mezclas:

Resinas termoplásticas:

Poliiolefinas

5 HDPE 1: Marlex HMM-TR-144 (copolímero de etileno-hexeno de alto peso molecular, MFR 190°C/2,16 kg = 0,18 g/10 minutos, densidad = 0,946 g/cm³)

10 HDPE 2: Eraclene ML 70 (homopolímero de HDPE de medio-bajo peso molecular derivado de un proceso de suspensión espesa, MFR 190°C/2,16 kg = 2-3 g/10 minutos, densidad = 0,951 g/cm³)

10 HDPE 3: Eraclene MP 90 (homopolímero de HDPE de bajo peso molecular, MFR 190°C/2,16 kg = 7 g/10 minutos, densidad = 0,960 g/cm³)

15 LDPE: Riblene MP 30 (LDPE de peso molecular medio, MFR 190°C/2,16 kg = 7,5 g/10 minutos, densidad = 0,925 g/cm³)

LLDPE 1: Clear Flex FG308 (copolímero de etileno-octeno de peso molecular medio, MFR 190°C/2,16 kg = 1 g/10 minutos, densidad = 0,925 g/cm³)

20 LLDPE 2: Flexirene FG30 (copolímero de etileno-buteno de peso molecular medio, MFR 190°C/2,16 kg = 1 g/10 minutos, densidad = 0,92 g/cm³)

25 1-PB: Polibuteno DP400M (homopolímero de polibuteno-1, MFR 190°C/2,16 kg = 15 g/10 minutos, densidad = 0,915 g/cm³)

25 PMP: TPX RT31 (polimetilpenteno, MFR 260°C/5 kg = 20 g/10 minutos, densidad = 0,83 g/cm³)

Copolímeros de etilenvinilacetato

EVA: GreenFLEX ML 30 (VA = 9%; MFR 190°C/2,16 kg = 2,5 g/10 minutos)

Poliamidas

30 PA 6,6: Latamid 66 (polímero de hexametildiamina y ácido adípico)

PA 6: Latamid 6 (polímero de épsilon-caprolactama, de baja viscosidad, térmicamente estabilizado)

Estirenos de alto impacto

35 HIPS: Edistir R321P (poliestireno de impacto medio, MFR 200°C/5 kg = 15 g/10 minutos, densidad = 1,04 g/cm³)

ABS (polímero de acrilonitrilo butadieno estireno): Magnum 3904 (proceso en masa continua de ABS, MFR 220°C/10 kg = 4,5 g/10 minutos, densidad = 1,05 g/cm³)

TPO (olefina termoplástica), plastómeros

40 TPO-1: Hifax CA12A (TPO de calidad de reactor a través de catalizador de titanio, copolímero en bloque de etileno-propileno, MFR 230°C/2,16 kg = 1 g/10 minutos, densidad = 0,88 g/cm³, punto de fusión = 162°C)

TPO-2: Hifax CA207A (TPO de calidad de reactor a través de catalizador de titanio, copolímero en bloque de etileno-propileno-buteno, MFR 230°C/2,16 kg = 7,5 g/10 minutos, densidad = 0,90 g/cm³, punto de fusión = 162°C)

45 PLAS-1: Engage 8180 (copolímero de etileno-octeno a través de catalizador de circonio en solución homogénea, MFR 190°C/2,16 kg = 0,5 g/10 minutos, densidad = 0,863 g/cm³, punto de fusión = 47 °C)

50 PLAS-2: Exact 1019 (copolímero de etileno-octeno a través de catalizador de circonio en solución homogénea, MFR 190°C/2,16 kg = 19 g/10 minutos, densidad = 0,910 g/cm³, punto de fusión = 104 °C)

PBT: Ultradur B4520 (PBT de viscosidad media; MFR 250°C/2,16 kg = 22 g/10 minutos, densidad = 1,3 g/cm³)

Aditivos de combustión lenta:

Phoslite™ IP-A (hipofosfito de aluminio) fabricado por Italmatch Chemicals Spa. El polvo usado tiene un tamaño medio de partícula (d50%) de 5 µm y d98% por debajo de 15 µm;

ES 2 535 972 T3

Phoslite™ IP-C (hipofosfito de calcio) fabricado por Italmatch Chemicals Spa. El polvo usado tiene un tamaño medio de partícula de 5 µm y d98% por debajo de 15 µm;

- 5 Bromhidrato de melamina fabricado por Italmatch Chemicals Spa; con un tamaño medio de partícula (d50%) de 5 µm; denominado de forma abreviada en la presente memoria "MHB", con un contenido de halógeno de aproximadamente el 35%;

Tetrabromobisfenol A bis (2,3-dibromopropil éter), CAS 21850-44-2, denominado de forma abreviada en la presente memoria "TBBPA-BDBPE", con un contenido de halógeno de aproximadamente el 70%.

- 10 Sinérgico para la lentitud de la combustión (IR):

2,3-dimetil 2,3-difenilbutano (Perkadox 30™) comercializado por Akzo.

Otros aditivos:

Lubricante/adyuvante de procesamiento: Bis estearato de etilendiamina (EBS)

- 15 Lubricante/adyuvante de procesamiento: Tetraestearato de pentaeritritol (PETS)

TABLA 1: Contraejemplos C.1 a C.22 (resinas poliolefinicas)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	
HDPE 1 (%)	97	94	94,6																				
HDPE 2 (%)				97	94	94,6				90	87,5	87,2	87,5	87,2									
HDPE 3 (%)							97	94	94,6														
LDPE (%)															95,8	96	95,8	96	94,8	95	94,8	95	
Phoslite IP-A (%)										5	2,5	2,5	10	10	2	2	2	2					
Phoslite IP-C (%)	1,8	3,6	3,6	1,8	3,6	3,6	1,8	3,6	3,6										3	3	3	3	
Melagard MHB (%)	0,9	1,8	1,8	0,9	1,8	1,8	0,9	1,8	1,8	5	10	10	2,5	2,5			2	2			2	2	
TBBPA-BDBPE (%)															2	2			2	2			
Perkadox (%)	0,3	0,6		0,3	0,6		0,3	0,6				0,3		0,3	0,2		0,2		0,2		0,2		
UL-94 3,2 mm	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
UL-94 1,6 mm	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC

TABLA 2: Contraejemplos C23 a C42 (resinas poliolefinicas)

	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	C36	C37	C38	C39	C40	C41	C42
LLDPE 1 (%)	97	94	94,6	97	94	94,6														
LLDPE 2 (%)					94		97	94	94,6	97	94	94,6								
1-PB (%)													96	95,7	95	94,7				
PMP (%)																	96	95,7	95	94,7
Phosilite IP-A (%)				1,8	3,6	3,6				1,8	3,6	3,6	2	2			2	2		
Phosilite IP-C (%)	1,8	3,6	3,6				1,8	3,6	3,6						3	3			3	3
Melgard MHB (%)	0,9	1,8	1,8	0,9	1,8	1,8	0,9	1,8	1,8	0,9	1,8	1,8	2	2	2	2	2	2	2	2
Perkadox 30 (%)	0,3	0,6		0,3	0,6		0,3	0,6		0,3	0,6			0,3	0,3			0,3	0,3	
UL-94 3,2 mm	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC									
UL-94 1,6 mm	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC									

TABLA 3: Contraejemplos C43 a C49 (EVA)

	C43	C44	C45	C46	C47	C48	C49
EVA (%)	98,9	97,8	98,9	97,8	87	81	81
Phoslite IP-C (%)	0,6	1,3	0,6	1,3	5	7	7
Melagard MHB (%)	0,3	0,7			8	12	
TBBPA-BDBPE (%)			0,3	0,7			12
Perkadox 30 (%)	0,2	0,2	0,2	0,2			
UL-94 3,2 mm	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
UL-94 1,6 mm	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC

TABLA 4: Contraejemplos C50 a C55 (poliamidas)

	C50	C51	C52	C53	C54	C55
PA-6 (%)	99,7	97	96,7			
PA 6,6 (%)				99,7	94,2	89,2
Phoslite IP-C (%)		1,8	1,8		5	10
Melagard MHB (%)		0,9	0,9		0,5	0,5
Perkadox 30 (%)			0,3			
EBS	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
UL-94 3,2 mm	V2	V2	V2	V2	NC	NC
UL-94 1,6 mm	V2	V2	V2	V2	NC	NC
LOI (%)	25	21	20,8	---	---	---

TABLA 5: Contraejemplos C56 a C66 (poliestireno de alto impacto HIPS)

	C56	C57	C58	C59	C60	C61	C62	C63	C64	C65	C66
HIPS (%)	95	94,6	92,3	91	96,4	94,4	93,4	93,4	95	94,6	91
Phoslite IP-A (%)									2,5	2,5	4,5
Phoslite IP-C (%)	2,5	2,5	4,5	4,5	2	3	3	4			
Melagard MHB (%)	2,5	2,5	2,5	4,5					2,5	2,5	4,5
TBBPA-BDBPE (%)					1	2	3	2			
Perkadox 30 (%)		0,4	0,7		0,6	0,6	0,6	0,6		0,4	

ES 2 535 972 T3

	C56	C57	C58	C59	C60	C61	C62	C63	C64	C65	C66
UL-94 3,2 mm	NC										
UL-94 1,6 mm	NC										

TABLA 6: Contraejemplos C67 a C70 (ABS)

	C67	C68	C69	C70
ABS (%)	81,6	81,3	81,6	81,3
Phoslite IP-A (%)	16	16		
Phoslite IP-C (%)			16	16
Melagard MHB (%)	2,4	2,4	2,4	2,4
Perkadox 30 (%)		0,3		0,3
UL-94 3,2 mm	NC	NC	NC	NC
UL-94 1,6 mm	NC	NC	NC	NC

TABLA 7: Contraejemplos C71 a C86 (TPO y plásticos)

	C71	C72	C73	C74	C75	C76	C77	C78	C79	C80	C81	C82	C83	C84	C85	C86
TPO-1 (%)	81,6	81,3	81,6	81,3												
TPO-2					81,6	81,3	81,6	81,3								
PLAS-1									81,6	81,3	81,6	81,3				
PLAS-2													81,6	81,3	81,6	81,3
Phoslite IP-A (%)	16	16			16	16			16	16			16	16		
Phoslite IP-C (%)			16	16			16	16			16	16			16	16
Melagard MHB (%)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	4	2,4
Perkadox 30 (%)		0,3		0,3		0,3		0,3		0,3	0,3	0,3		0,3		0,3
UL-94 3,2 mm	NC															
UL-94 1,6 mm	NC															

TABLA 8: Contraejemplos C87 a C90 (PBT)

	C87	C88	C89	C90
PBT (%)	94,7	94,4	89	88,7
Phoslite IP-A (%)	4,3	4,3	10	10
Melagard MHB (%)	0,7	0,7	0,7	0,7
Perkadox 30 (%)		0,3		0,3
PETS	0,3	0,3	0,3	0,3
UL-94 3,2 mm	NC	NC	NC	NC
UL-94 1,6 mm	NC	NC	NC	NC

Los contraejemplos documentados de C1 a C90 (Tablas 1 a 8) demuestran que las combinaciones de una sal metálica hipofosforosa y un compuesto que contiene halógeno, con o sin un iniciador radical sinérgico, no son, ciertamente, efectivas para mejorar la lentitud de la combustión de una amplia gama de poliolefinas y de polímeros de condensación, como se describe generalmente, en cambio, por ejemplo, en el documento WO 2007/010318, sino que, ciertamente, son efectivas únicamente en la demora de la inflamabilidad de los homopolímeros y los copolímeros de polipropileno, según se indica en los ejemplos del documento WO 2007/010318. En otras palabras, aunque WO 2007/010318 dé a conocer en términos generales la actividad de la lentitud de la combustión de las sales metálicas hipofosforosas y de los compuestos que contienen halógenos, con o sin un iniciador radical sinérgico, en las poliolefinas, incluidos los poliestirenos, la única actividad de lentitud de la combustión de tales composiciones dadas a conocer es efectiva si se selecciona la poliolefina para que sea polipropileno. Por lo tanto, el hecho de que la combinación de la sal metálica hipofosforosa, del compuesto que contiene halógeno y de un iniciador radical sea sumamente efectiva en la demora de la inflamabilidad del poliestireno ha de ser considerado inesperado y sorprendente.

2) Ejemplos y ejemplos comparativos en poliestireno

En los siguientes ejemplos, los materiales indicados a continuación fueron usados como componentes de mezclas:

Resinas:

Poliestireno 1: PS 158 K de BASF, denominado de forma abreviada en la presente memoria "PS-1"

Poliestireno 2: poliestireno cristalino de uso general con MFR 230°C, 2,16 kg = 10 g/10 minutos, denominado de forma abreviada en la presente memoria "PS-2"

Aditivos de combustión lenta:

Phoslite™ IP-A (hipofosfito de aluminio) fabricado por Italmatch Chemicals Spa. El polvo usado tiene un tamaño medio de partícula (d50%) de 5 µm y d98% por debajo de 15 µm;

Phoslite™ IP-C (hipofosfito de calcio) fabricado por Italmatch Chemicals Spa. El polvo usado tiene un tamaño medio de partícula de 5 µm y d98% por debajo de 15 µm;

Bromhidrato de melamina fabricado por Italmatch Chemicals Spa; con un tamaño medio de partícula (d50%) de 5 µm; denominado de forma abreviada en la presente memoria "MHB", con un contenido de halógeno de aproximadamente el 35%;

Tetrabromobisfenol A bis (2,3-dibromopropil éter), CAS 21850-44-2, denominado de forma abreviada en la presente memoria "TBBPA-BDBPE", con un contenido de halógeno de aproximadamente el 70%;

Hexabromociclododecano, denominado de forma abreviada en la presente memoria "HBCDC", con un contenido de halógeno de aproximadamente el 75%.

Sinérgico orgánico o iniciador radical:

2,3-dimetil 2,3-difenilbutano (Perkadox 30™) comercializado por Akzo.

Otros aditivos:

Erucamida (Armid E™) comercializada por Akzo

- 5 Mezcla de fenol impedido/fosfito (Irganox B215) comercializada por BASF

Los componentes documentados en la Tabla 1 son compuestos en un extrusor de doble husillo puesto a una temperatura entre 160°C y 200°C. Tras la granulación y el secado, los gránulos fueron moldeados por inyección en muestras de prueba concebidas para ser usadas en el ensayo de inflamabilidad según el ensayo UL-94 de Underwriters Laboratories Standards.

- 10 La estabilidad térmica de las diferentes muestras se evalúa en una cámara Brabender de 100 cm³ tras 10 minutos de tiempo permanente a 200°C tanto en términos de amarilleo (visual) y de cambio del MFR a 240°C y 2,16 kg (medido según el estándar ISO 1133).

TABLA 9: Contraejemplos C91 a C100 y Ejemplos Ej101 a Ej110 en resina de poliestireno

	C91	C92	C93	C94	C95	C96	C97	C98	C99	C100	Ej101	Ej102	Ej103	Ej104	Ej105	Ej106	Ej107	Ej108	Ej109	Ej110
PS-1	98,9 %	99,2 %	98,4 %	98,4 %	96 %	96 %	95,6 %	95,6 %	98 %	98 %	99 %	98,5 %	97 %	96 %	99 %	98,5 %	99 %	98,5 %	99 %	98,5 %
Phoslite IP-C	---	---	---	---	4 %	---	4 %	---	---	---	0,3 %	0,45 %	1,8 %	2,4 %	0,6 %	0,9 %	---	---	0,45 %	0,68 %
Phoslite IP-A	---	---	---	---	4 %	---	4 %	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,4 %	0,6 %	---	---
MHB	---	---	---	1,6 %	---	---	---	---	1,6 %	---	0,6 %	0,9 %	0,9 %	1,2 %	---	---	0,4 %	0,6 %	---	---
HBCDC	1,1 %	0,8 %	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,3 %	0,45 %	---	---	---	---
TBBPA-BDBPE	---	---	1,6 %	---	---	---	---	---	---	1,6 %	---	---	---	---	---	---	---	---	0,45 %	0,67 %
Perkadox 30	---	---	---	---	---	---	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,1 %	0,15 %	0,3 %	0,4 %	0,1 %	0,15 %	0,2 %	0,3 %	0,1 %	0,15 %
Total CL	1,1 %	0,8 %	1,6 %	1,6 %	4 %	4 %	4,4 %	4,4 %	2 %	2 %	1 %	1,5 %	3 %	4 %	1 %	1,5 %	1 %	1,5 %	1 %	1,5 %
Contenido halógeno	0,82 %	0,60 %	1,1 %	0,56 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,56 %	1,1 %	0,21 %	0,32 %	0,32 %	0,42 %	0,22 %	0,34 %	0,21 %	0,32 %	0,32 %	0,47 %
Estabilidad térmica tras 10 minutos a 200°C*	S	S	B	E	E	E	E	E	E	B	E	E	E	E	B	B	E	E	E	E

	C91	C92	C93	C94	C95	C96	C97	C98	C99	C10 0	Ej101	Ej102	Ej103	Ej104	Ej105	Ej106	Ej107	Ej108	Ej109	Ej110	
UL-94 3,2 mm	V2	NC	NC	V2	V2	V2	NC	V2	V2	V2	NC	V2	V2								
UL-94 1,6 mm	V2	V2	NC	V2	V2	NC	V2	V2	V2	NC	V2	V2	V2	V2							

* S = suficiente, B= buena, E=excelente

Ejemplos 101-102 (Tabla 9)

Los ejemplos comparativos C94 y C99 demuestran que el MHB como aditivo único al 1,6% en peso con respecto al porcentaje total de la composición y en combinación con el aditivo sinérgico orgánico al 2% en peso con respecto al porcentaje total de la composición no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos comparativos C95 y C97 demuestran que el hipofosfito inorgánico de calcio, como tal, con una carga del 4% o en combinación con el sinérgico orgánico con una carga del 4,4%, no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos 101 y 102 demuestran que, con una carga total del 1,5% la combinación de hipofosfito inorgánico, del aditivo que contiene halógeno y del sinérgico da resultados satisfactorios según UL-94 y un bajo contenido en halógenos en comparación con los ejemplos comparativos C91 o C92, sin la presencia de hexabromociclododecano.

Ejemplos 103-104 (Tabla 9)

Los ejemplos comparativos C94 y C99 demuestran que el MHB como aditivo único al 1,6% y en combinación con el aditivo sinérgico orgánico con un 2% de carga total no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos comparativos C95 y C97 demuestran que el hipofosfito inorgánico de calcio, como tal, con una carga del 4% o en combinación con el sinérgico orgánico con una carga del 4,4%, no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos 103 y 104 demuestran que, con una carga total del 4%, la combinación de hipofosfito inorgánico, del aditivo que contiene halógeno y del sinérgico dan resultados satisfactorios según UL-94 y un bajo contenido en halógenos en comparación con los ejemplos comparativos C91 o C92, sin la presencia de hexabromociclododecano.

Ejemplos 105-106 (Tabla 9)

Los ejemplos comparativos C91 y C92 demuestran que el HBCDC como aditivo único necesita al menos el 0,8% - 1,1% para dar una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos comparativos C95 y C97 demuestran que el hipofosfito inorgánico de calcio, como tal, con una carga del 4% o en combinación con el sinérgico orgánico con una carga del 4,4%, no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos 105 y 106 demuestran que, con una carga total del 1,5%, la combinación de hipofosfito inorgánico, del aditivo que contiene halógeno y del sinérgico dan resultados satisfactorios según UL-94 y un bajo contenido en halógenos en comparación con los ejemplos comparativos C91 o C92, con un contenido menor de hexabromociclododecano.

Ejemplos 107-108 (Tabla 9)

Los ejemplos comparativos C94 y C99 demuestran que el MHB como aditivo único al 2% de carga total no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos comparativos C96 y C98 demuestran que el hipofosfito inorgánico de aluminio, como tal, con una carga del 4% o en combinación con el sinérgico orgánico con una carga del 4,4%, no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos 107 y 108 demuestran que, con una carga total del 1,5%, la combinación de hipofosfito inorgánico, del aditivo que contiene halógeno y del sinérgico dan resultados satisfactorios según UL-94 y un bajo contenido en halógenos en comparación con los ejemplos comparativos C91 o C92, sin la presencia de hexabromociclododecano.

Ejemplos 109-110 (Tabla 9)

Los ejemplos comparativos C93 y C100 demuestran que el TBBPA-BDBPE como aditivo único al 1,6% o en combinación con el sinérgico orgánico al 2% de carga total no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos comparativos C95 y C97 demuestran que el hipofosfito inorgánico de calcio, como tal, con una carga del 4% o en combinación con el sinérgico orgánico con una carga del 4,4%, no da una demora satisfactoria de la combustión según UL-94. Los ejemplos 109 y 110 demuestran que, con una carga total del 1,5%, la combinación de hipofosfito inorgánico, del aditivo que contiene halógeno y del sinérgico dan resultados satisfactorios según UL-94 y un bajo contenido en halógenos en comparación con los ejemplos comparativos C1 o C2, sin la presencia de hexabromociclododecano.

En las formulaciones anteriormente mencionadas a base de hipofosfitos inorgánicos, aditivos con halógeno y mezclas sinérgicas de contenido orgánico, el contenido mínimo de bromo resulta ser de aproximadamente 1000 ppm.

Ejemplo 111

Se mezcla la siguiente composición en una mezcladora Plasmec de baja velocidad durante 2 horas, luego se dosifica a un extrusor Coperion de 24 mm de doble husillo con un perfil de temperatura en el intervalo de 160°C - 200°C, enfriándose las hebras con agua y granulándolas:

PS-1 en polvo = 49 kg

HBCDC = 50 kg

Armid E = 0,30 kg

Irganox B215 = 0,15 kg

Ejemplo 112

- 5 Se mezcla la siguiente composición en una mezcladora Plasmec de baja velocidad durante 2 horas, luego se dosifica a un extrusor Coperion de 24 mm de doble husillo con un perfil de temperatura en el intervalo de 160°C - 200°C, enfriándose las hebras con agua y granulándolas:

PS-1 en polvo = 49 kg

- 10 Phoslite IP-C = 15 kg

MHB = 30 kg

Perkadox 30 = 5 kg

- 15

Armid E = 0,30 kg

Irganox B215 = 0,15 kg

Ejemplo 113

- 20 Se mezcla la siguiente composición en una mezcladora Plasmec de baja velocidad durante 2 horas, luego se dosifica a un extrusor Coperion de 24 mm de doble husillo con un perfil de temperatura en el intervalo de 160°C - 200°C, enfriándose las hebras con agua y granulándolas:

PS-1 en polvo = 49 kg

- 25 Phoslite IP-C = 30 kg

HBCDC = 15 kg

Perkadox 30 = 5 kg

- 30

Armid E = 0,30 kg

Irganox B215 = 0,15 kg

Ejemplo 114

- 35 Se mezcla la siguiente composición en una mezcladora Plasmec de baja velocidad durante 2 horas, luego se dosifica a un extrusor Coperion de 24 mm de doble husillo con un perfil de temperatura en el intervalo de 160°C - 200°C, enfriándose las hebras con agua y granulándolas:

PS-1 en polvo = 49 kg

- 40 Phoslite IP-C = 23 kg

TBBPA-BDBPE = 22 kg

Perkadox 30 = 5 kg

- 45

Armid E = 0,30 kg

Irganox B215 = 0,15 kg

Ejemplos 115, 116, 117, 118

- 50 Se dosifican gránulos de los Ejemplos 111, 112, 113 y 114 en una línea extrusora de husillo simple equipada de una entrada de gas y una boquilla plana con una velocidad de espumado de 80 kg/h y con el porcentaje de dosificación mostrado en la Tabla 10. Se inyecta una mezcla de dióxido de carbono con etanol en el husillo para formar una composición espumable a una presión de 10 MPa, se enfría a 120°C y se enfría atravesando la boquilla plana a la presión atmosférica para obtener la densidad y el espesor mostrados en la Tabla 10. Se llevan a cabo ensayos a la llama en planchas alveolares 3 semanas después de la extrusión. Los resultados se resumen en la Tabla 10:
- 55

TABLA 10: Ejemplos en espumas de poliestireno

	Comparativo 115	Ejemplo 116	Ejemplo 117	Ejemplo 118
PS	98%	97%	97%	97%
Mezcla maestra	Ej. 111 = 2%	Ej. 112 = 3%	Ej. 113 = 3%	Ej. 114 = 3%
Espesor de la espuma (mm)	35	34	35	35
Densidad (kg/m ³)	34	35	36	35
Contenido en bromo	1,18%	0,31%	0,36%	0,49%
Producto halógeno	HBCDC	MHB	HBCDC	TBBPA-BDBPE
DIN 4102 B2	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
EN 11952-2 inflamabilidad	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado

5 Los ejemplos 116, 117, 118 demuestran que es posible crear composiciones de poliestireno alveolar extrudido de combustión lenta con bajo contenido de halógeno, de HBCD o incluso libres de HBCD (como en los ejemplos preferentes 116 y 118).

3) Ejemplos y ejemplos comparativos en poliestireno y polipropileno

En los siguientes ejemplos, los materiales indicados a continuación fueron usados como componentes de mezclas:

Resinas:

10 Poliestireno 3: poliestireno cristalino con MFR 200°C, 5 kg = 5,4 g/10 minutos, denominado de forma abreviada en la presente memoria "PS-3"

15 Poliestireno 4: poliestireno cristalino con MFR 200°C, 5 kg = 9,6 g/10 minutos, denominado de forma abreviada en la presente memoria "PS-4"

Polipropileno 1: homopolímero de polipropileno con MFR 200°C, 5 kg = 7 g/10 minutos, denominado de forma abreviada en la presente memoria "PP-1"

Aditivos de combustión lenta:

20 Phoslite™ IP-A (hipofosfito de aluminio) fabricado por Italmatch Chemicals Spa. El polvo usado tiene un tamaño medio de partícula (d50%) de 5 µm y d98% por debajo de 15 µm;

Bromhidrato de melamina fabricado por Italmatch Chemicals Spa; con un tamaño medio de partícula (d50%) de 5 µm; denominado de forma abreviada en la presente memoria "MHB", con un contenido de halógeno de aproximadamente el 35%.

25 Sinérgico orgánico o "iniciador radical" (IR):

2,3-dimetil 2,3-difenilbutano (Perkadox 30™) comercializado por Akzo.

"Detenedor radical" (DR):

Di-terc-butil hidroquinona, CAS 88-58-4, denominado de forma abreviada en la presente memoria "DR-1"

Distribución de masas moleculares y mediciones del índice de fluidez en fundido

30 Se usó un sistema de cromatografía líquida Agilent 1200 equipado con un detector refractométrico para determinar el peso molecular medio de las muestras. Las columnas de GPC fueron dotadas de columnas "PLgel" de 3-10 micrómetros con tamaños de poro de 10³, 10⁴, 10⁵ Amstrongs. Se usó tetrahidrofurano como eluyente con un caudal

ES 2 535 972 T3

de 1mL/min a 25°C. El peso molecular de los polímeros fue determinado por medio de las curvas de calibración obtenidas de muestras estándar de poliestireno.

Se usó un instrumento manual CEAST de plastometría estándar para determinar los MFR de las muestras según ASTM D1238 a 200°C/5 kg.

- 5 Los componentes documentados en la Tabla 11 son compuestos en un extrusor de doble husillo puesto a las temperaturas indicadas. Tras la granulación y el secado, los gránulos fueron sometidos a mediciones de distribución de pesos moleculares y MFR, fueron moldeados por inyección en muestras de prueba para un ensayo de inflamabilidad según el ensayo UL-94 de Underwriters Laboratories Standards.

TABLA 11: Ejemplos y Ejemplos comparativos en PS y PP

10

	C119	C120	E121	E122	E123	C124	E125	C126	C127
PS-3	100%		98,5%		98,5%	98,5%	98,35%		
PS-4		100%		98,5%					
PP-1								98,5%	98,5%
Phosliite IP-A	---	---	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%
MHB	---	---	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%
Perkadox 30	---	---	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
RS-1	---	---	---	---	---	---	0,15%	---	---
Temp. ext.	200°C	200°C	200°C	200°C	220°C	240°C	240°C	200°C	250°C
MFR	5,5	9,7	5,7	9,8	5,9	6,2	6,0	7,2	10,5
Pm	306000	238000	307000	238000	276000	273000	276000	---	---
UL-94 3,2 mm	NC	NC	V2	V2	NC	NC	V2	V2	V2
UL-94 1,6 mm	NC	NC	V2	V2	V2	NC	V2	V2	V2

Comentarios a los ejemplos y a los ejemplos comparativos de la Tabla 11

- 15 Comparando los ejemplos E121 y E122 con los ejemplos comparativos C119 y C120 se demuestra que es posible crear polímeros de poliestireno de combustión lenta con peso molecular y viscosidad diferentes según las composiciones presentes reivindicadas. Comparando el ejemplo E123 y el ejemplo comparativo C124 se demuestra que disminuir el peso molecular del poliestireno al 90% del original tras el procesamiento lleva a productos finales sin lentitud de combustión (NC). La introducción de lo que ha dado en llamarse detenedor radical (Ejemplo E125) es eficaz para reducir la caída de peso molecular tras el procesamiento y el paso por la llama de productos retardadores. Los ejemplos comparativos C126 y C127 demuestran que ni siquiera un aumento brusco en la fluidez del polipropileno tras un intenso procesamiento está ligado a una disminución en la lentitud de la combustión.

- 20 4) Ejemplos y ejemplo comparativo en poliestireno y polímeros polares

Se dosifican gránulos del Ejemplo 112 y del Ejemplo 114 en una línea extrusora de husillo simple equipada de una entrada de gas y una boquilla plana con una velocidad de espumado de 80 kg/h y con el porcentaje de dosificación y los agentes de espumado mostrados en la Tabla 12. Se espuma material a través de una boquilla plana para obtener la densidad y el espesor mostrados en la Tabla 12. Se llevan a cabo ensayos a la llama en planchas alveolares 3 semanas después de la extrusión. Los resultados se resumen en la Tabla 12:

25

POL-1: Lucalen A2920, copolímero de polietileno de baja densidad producido por Lyondell Basell, dotado de una densidad = 0,927 g/cm³ y consistente en un copolímero de etileno/ácido acrílico/t-butilacrilato que tiene un 4% de ácido acrílico y un 7% de t-butilacrilato, y MFR (190°C/2,16 kg) = 7 g/10 minutos

- 5 POL-2: Ineos B28N230, copolímero de polietileno de baja densidad producido por Ineos, que tiene una densidad de 0,924 g/cm³ y consistente en un copolímero de etileno/t-butilacrilato que tiene un 15% de t-butilacrilato y MFR (190°C/2,16 kg) = 8 g/10 minutos

TABLA 12: Ejemplos en espumas de poliestireno y polímeros polares

	Ejemplo 128	Comparativo 129	Ejemplo 130	Ejemplo 131	Ejemplo 132
PS	97%	97%	95,5%	95,5%	97%
Mezcla maestra	Ej. 112 = 3%	Ej. 112 = 3%	Ej. 112 = 3%	Ej. 112 = 3%	Ej. 114 = 3%
Gas	H ₂ O/etanol	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
POL-1			1,5%		
POL-2				1,5%	
Espesor de la espuma (mm)	50	No extrudible	50	50	50
Tamaño del alvéolo	Estándar	Muy pequeño	Estándar	Pequeño	Pequeño
Densidad (kg/m ³)	34	---	34	39	39
DIN 4102 B2	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado

Comentarios a los ejemplos y al ejemplo comparativo de la Tabla 12

- 10 Comparando el ejemplo E128 con el ejemplo comparativo C129 se demuestra el efecto del uso de un gas de expansión de CO₂ puro en comparación con una mezcla más polar de agua/alcohol. El Ejemplo C129 no lleva a una espuma expandible utilizando CO₂ puro, pero la introducción de un polímero polar (POL-1) en el Ejemplo E130 aumenta el tamaño de la celdilla y la calidad de la espuma, igual que el POL-2, documentado en el Ejemplo E131, sí mejora el tamaño de la celdilla aunque sea en un grado menor. El Ejemplo E132 contiene TBBPA-BDBPE como fuente de halógeno. El TBBPA-BDPE son moléculas orgánicas con un bajo punto de fusión, de modo que se reduce el total inorgánico de la composición, así como el efecto nucleador en la espuma.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de poliestireno de combustión lenta que contienen:
 - (A) al menos un homopolímero cristalino de poliestireno,
 - 5 (B) al menos un hipofosfito inorgánico,
 - (C) al menos una molécula o un polímero que contenga halógeno,
 - (D) al menos lo que se denomina un “sinérgico orgánico” o “iniciador radical” (IR)
- 10 en las que dicho poliestireno, después del tratamiento, tiene un peso molecular (Pm) medio en peso determinado mediante GPC según la descripción de al menos el 90% del poliestireno en una composición idéntica sin dichos compuestos (B), (C) y (D).
2. Composiciones según la reivindicación 1 caracterizadas porque, además, comprenden:
 - (E) al menos lo que se denomina un “detenedor radical” (DR).
- 15 3. Composiciones según la reivindicación 1 caracterizadas porque, además, comprenden:
 - (F) al menos un polímero polar que contiene oxígeno.
4. Composiciones según la reivindicación 1 caracterizadas porque, además, comprenden:
 - (E) al menos lo que se denomina un “detenedor radical” (DR),
 - 20 (F) al menos un polímero polar que contiene oxígeno.
5. Una composición según la reivindicación 1 caracterizada porque dicho hipofosfito inorgánico es hipofosfito de calcio o de aluminio.
6. Una composición según la reivindicación 2 caracterizada porque dicho hipofosfito inorgánico es hipofosfito de calcio o de aluminio.
- 25 7. Una composición según la reivindicación 3 caracterizada porque dicho hipofosfito inorgánico es hipofosfito de calcio o de aluminio.
8. Una composición según la reivindicación 1 caracterizada porque dicha molécula o dicho polímero que contiene halógeno es bromhidrato de melamina.
9. Una composición según la reivindicación 2 caracterizada porque dicha molécula o dicho polímero que contiene halógeno es bromhidrato de melamina.
- 30 10. Una composición según la reivindicación 3 caracterizada porque dicha molécula o dicho polímero que contiene halógeno es bromhidrato de melamina.
11. Composiciones según la reivindicación 1 caracterizadas porque el contenido de los componentes B), C) y D) comprende entre el 0,5% y el 3% en peso con respecto a la descripción del peso total de la composición, más preferentemente entre el 1,25% y el 2,5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 35 12. Composiciones según la reivindicación 1 caracterizadas porque el contenido final en halógenos es inferior al 0,8%, más preferentemente al 0,6% en peso con respecto al peso total de la composición.
13. Una composición según la reivindicación 1 caracterizada porque dicho “iniciador radical” (IR) se selecciona entre uno o más de los siguientes productos: 2,3-dimetil 2,3-difenil butano, 2,3-dimetil 2,3-difenilhexano, poli(1,4-diisapropil benceno), peróxido de dicumilo o peróxido de di-terc-butilo.
- 40 14. Composiciones según la reivindicación 2 caracterizadas porque el componente E) se selecciona entre di-terc-butilhidroquinona o 4-hidroxil-tetrahidrocarbipiridin-1-oxilo.
15. Composiciones según la reivindicación 3 caracterizadas porque el componente F) se selecciona entre EVA, EMA, EEA, EBA, PVA, MAH-g-PE, MAH-g-SBS, MAH-g-PS, SAN, ABS.
- 45 16. Una composición según la reivindicación 3 caracterizada porque el componente F) es un copolímero de calidad de reactor que contiene un grupo funcional libre hidroxílico o carboxílico.

17. Una composición según la reivindicación 3 caracterizada porque el componente F) es un butadieno bromado o un copolímero de estireno-butadieno bromado.
18. Composiciones según la reivindicación 3 caracterizadas porque el componente F) comprende entre el 0,5% y el 5% y, más preferentemente, entre el 0,5% y el 3%.
- 5 19. Artículos extrudidos basados en composiciones según la reivindicación 1 caracterizados porque tienen una densidad entre aproximadamente 15 kg/m^3 y aproximadamente 60 kg/m^3 , más preferentemente entre aproximadamente 28 kg/m^3 y aproximadamente 45 kg/m^3 .
- 10 20. Artículos extrudidos basados en composiciones según la reivindicación 2 caracterizados porque tienen una densidad entre aproximadamente 15 kg/m^3 y aproximadamente 60 kg/m^3 , más preferentemente entre aproximadamente 28 kg/m^3 y aproximadamente 45 kg/m^3 .
21. Artículos extrudidos basados en composiciones según la reivindicación 3 caracterizados porque tienen una densidad entre aproximadamente 15 kg/m^3 y aproximadamente 60 kg/m^3 , más preferentemente entre aproximadamente 28 kg/m^3 y aproximadamente 45 kg/m^3 .
- 15 22. Composiciones de poliestireno según la reivindicación 1 para su uso como composiciones poliméricas de combustión lenta en la preparación de artículos alveolares extrudidos.