

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 935**

51 Int. Cl.:

C09K 21/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2006 PCT/JP2006/321132**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2007 WO07049598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2006 E 06822112 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 1942173**

54 Título: **Retardante de la llama, composición de resina retardante de la llama y cuerpo moldeado**

30 Prioridad:

25.10.2005 JP 2005309176

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

07.11.2016

73 Titular/es:

**KONOSHIMA CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
3-15 Awaza 1-chome Nishi-ku
Osaka-shi, Osaka 550-0011, JP**

72 Inventor/es:

MATSUI, SEIJI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 588 935 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

Retardante de la llama, composición de resina retardante de la llama y cuerpo moldeado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un retardante de la llama a base de hidróxido de magnesio como retardante de la llama de base no halogenada, a una composición de resina retardante de la llama que lo contiene y a un artículo moldeado a partir del mismo.

10

Antecedentes en la técnica

La resina termoplástica, que es excelente en la procesabilidad por moldeo y el aislamiento eléctrico y con un precio moderado, se usa ampliamente en materiales de recubrimiento para cables de interior, para electrodomésticos eléctricos, para recubrimientos de cables eléctricos finos de automóviles y similares, y para papel pintado, etc. Hasta la fecha, para esos fines se ha usado ampliamente una resina a base de cloruro de polivinilo.

15

Sin embargo, en caso de incendio, los productos (por ejemplo, cables) que usan la resina a base de cloruro de polivinilo emiten humo en una cantidad tan enorme que impide las actividades de evacuación y extinción de incendios en un espacio cerrado como en el interior de un centro comercial subterráneo, el metro, una nave o similar, que puede conducir a un desastre secundario. En consecuencia, ha habido una demanda de un material de resina que emita menos humo en caso de incendio, y que genere menos cantidad de gas venenosos, tal como el monóxido de carbono, incluso cuando se quema. En los últimos años, debido a la preocupación por los problemas medioambientales, tales como la dioxina, el uso de la resina a base de cloruro de polivinilo es menos preferido que antes.

20

25

En consecuencia, con más frecuencia se usa una resina de base no halogenada tal como una resina a base de poliolefina en lugar de la resina a base de cloruro de polivinilo. Sin embargo, puesto que la resina a base de poliolefina es más combustible que la resina a base de cloruro de polivinilo ha habido intentos de añadir un compuesto a base de hidróxido de magnesio a la resina de poliolefina como retardante de la llama de base no halogenada de modo que se obtenga una resina a base de poliolefina retardante de la llama.

30

Uno de los retardantes de la llama a base de hidróxido de magnesio sugeridos contiene, por ejemplo, compuestos de hierro, compuestos de cobalto, compuestos de cromo, compuestos de cobre, compuestos de vanadio y compuestos de níquel tales que el contenido metálico total de los mismos es inferior al 0,01 por ciento en peso (véase, Documento de patente 1). Al reducir el contenido de dichos metales de transición, la resina se hace más resistente a la degradación térmica cuando la resina se amasa en estado fundido con los compuestos.

35

Otro retardante de la llama a base de hidróxido de magnesio sugerido se basa en un hidróxido metálico combinado representado por la fórmula química $Mg_{1-x}M^{2+}_x(OH)_2$ (véase, Documento de patente 2), donde M^{2+} representa al menos uno de los iones metálicos divalentes seleccionados del grupo que consiste en Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , mientras que X representa un intervalo de $0,001 \leq X \leq 0,005$ o $0,7 \leq X \leq 0,9$. Al usar un retardante de la llama a base de hidróxido de magnesio basado en dicho compuesto, la resistencia a ácidos de un artículo moldeado (por ejemplo, un cable de comunicación) es mayor.

40

45

[Documento de patente 1] JP-A-2004-002884. [Documento de patente 2] JP-A-05-209084.

El documento JP 7-161230 desvela una composición retardante de la llama que comprende un mineral natural y un ácido graso, una sal metálica de un ácido graso, un agente de acoplamiento de silano o un agente de acoplamiento de titanato, añadidos a un plástico o una goma. El documento de Estados Unidos 5.286.285 desvela un hidróxido de magnesio finamente pulverizado como carga retardante de la llama para compuestos de plástico. El documento de Estados Unidos 3.980.753 desvela un método para la fabricación de magnesia de alta pureza. El documento JP 5112669 desvela un método para la producción de un retardante de la llama usando haluros de elementos metálicos divalentes.

50

55

Divulgación de la invención

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, los retardantes de la llama de acuerdo con los Documentos de patente 1 y 2 no necesariamente han contribuido suficientemente a la mejora de la resistencia a la llama, a la reducción de la producción de monóxido de carbono o a la reducción de la cantidad de humo.

60

Un objeto de la presente invención es proporcionar un retardante de la llama a base de hidróxido de magnesio capaz de mejorar la resistencia a la llama de un artículo moldeado de resina cuando se combina en una resina y la reducción de la producción de monóxido de carbono y de la cantidad de humo cuando se quema el artículo

65

moldeado de resina, una composición de resina retardante de la llama que lo contiene y un artículo moldeado a partir del mismo.

Medios para resolver los problemas

5 Un retardante de la llama de acuerdo con un aspecto de la presente invención incluye partículas de hidróxido de magnesio que contienen al menos un compuesto de metal de transición, donde el al menos un compuesto de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de cobre, compuesto de cobalto, compuesto de níquel, y compuesto de titanio, el al menos un compuesto de metal de transición está presente con un contenido de
10 100 a 1000 ppm en peso en términos de metales, y el contenido total del compuesto de cobre, del compuesto de cobalto y del compuesto de níquel es de 1000 ppm en peso en términos de metales o inferior, mientras que el contenido total del compuesto de cinc y el compuesto de titanio es de 1000 ppm en peso en términos de metales o inferior.

15 De acuerdo con este aspecto de la presente invención, el retardante de la llama incluye partículas de hidróxido de magnesio que contienen el compuesto de metal de transición que es al menos un compuesto seleccionado entre los cinco compuestos especificados. Dado que el retardante de la llama contiene el al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos con el contenido de 100 a 1000 ppm en peso en términos de metales, el artículo de resina moldeada compuesta con el retardante de la llama presenta un alto nivel de resistencia a la llama y emite
20 menos cantidad de humo. Además, dado que la cantidad total del compuesto de cobre, del compuesto de cobalto y del compuesto de níquel es de 1000 ppm en peso o inferior en términos de metales, mientras que la cantidad total del compuesto de cinc y del compuesto de titanio es de 1000 ppm en peso o inferior en términos de metales, el artículo de resina moldeado compuesto con el retardante de la llama tiene mucho menos color y produce menos cantidad de monóxido de carbono cuando se quema.

25 Se requiere que las partículas de hidróxido de magnesio contengan al menos uno de los compuestos de metal de transición descritos anteriormente con un contenido de 100 a 1000 ppm en peso en términos de metales. El contenido preferentemente es de 100 a 600 ppm en peso y más preferentemente de 100 a 300 ppm en peso. Las partículas de hidróxido de magnesio pueden contener dos o más de los compuestos de metal de transición con unos contenidos respectivos de 100 a 1000 ppm en peso en términos de metales.
30

Cuando el al menos uno de los compuestos de metal de transición figura con un contenido inferior a 100 ppm en peso en términos de metales, no se obtiene un nivel suficiente de resistencia a la llama y se incrementan el producción de monóxido de carbono y la cantidad de humo. Por otra parte, cuando el al menos uno de los compuestos de metal de transición figura con un contenido superior a 1000 ppm en peso en términos de metales, la coloración de la resina se vuelve intensa en los casos del cobre, del cobalto y del níquel. En los casos del cinc y del titanio, aunque no hay problema con la coloración de la resina, la producción de monóxido de carbono no se reduce favorablemente. En consecuencia, aunque el contenido total de cobre, cobalto y níquel debe ser de 1000 ppm en peso o inferior, el contenido total de cinc y titanio debe ser de 1000 ppm en peso o inferior.
35

40 Se considera que la resistencia de la llama se ha mejorado debido a que los metales de transición descritos anteriormente sirven como catalizador para la promoción de la carbonización de una superficie exterior del artículo de resina moldeada proporcionando aislamiento al oxígeno cuando se quema el artículo de resina moldeada. Se considera que los metales de transición también sirven como catalizador de oxidación a fin de convertir fácilmente el monóxido de carbono producido en dióxido de carbono. Es de suponer que, cuando la resina se quema, los compuestos de metal de transición se convierten en óxidos activos que absorben eficazmente el hollín quemado de manera incompleta generado en la combustión.
45

Los compuestos de metal de transición pueden ser una sal de cloruro, de sulfato, de nitrato o de carboxilato. Como alternativa, los compuestos pueden ser óxido, hidróxido o un sulfuro o pueden ser metales simples.
50

Como método de incorporación de los compuestos de metal de transición en las partículas de hidróxido de magnesio, los compuestos de metal de transición se pueden añadir a las partículas de hidróxido de magnesio durante una etapa de ajuste del material antes del procesamiento hidrotérmico, o las partículas deseadas se obtienen posteriormente. Como alternativa, se pueden llevar a cabo simultáneamente la adición de compuestos de metales de transición y el tratamiento superficial que se describe más adelante de las partículas de hidróxido de magnesio con ácido esteárico o similar. Como método alternativo, los compuestos de metal de transición se pueden mezclar en hidróxido de magnesio en polvo por un método en seco.
55

60 En el retardante de la llama de acuerdo con el aspecto de la presente invención, es preferible que el área superficial específica BET de las partículas de hidróxido de magnesio se encuentre en el intervalo de 1 a 20 m²/g y el diámetro medio de partícula de las partículas de hidróxido de magnesio se encuentre en el intervalo de 0,5 a 5 µm.

65 De acuerdo con el aspecto de la presente invención, el área superficial específica BET del hidróxido de magnesio usado como retardante de la llama es de 1 a 20 m²/g y el diámetro medio de partícula es de 0,5 a 5 µm, con lo que se satisfacen los requisitos de las características fundamentales de la composición de resina retardante de la llama.

Específicamente, cuando la superficie específica BET es superior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$ o el diámetro medio de partícula es inferior a $0,5 \text{ }\mu\text{m}$, el retardante de la llama se puede volver a añadir fácilmente cuando se combina en la resina, deteriorando así la dispersabilidad del retardante de la llama en la resina. Por consiguiente, la apariencia y la relación de tracción-elongación del artículo moldeado se pueden deteriorar. Cuando el área superficial específica BET es inferior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ o el diámetro medio de partícula es superior a $5 \text{ }\mu\text{m}$, la resistencia a la llama y la resistencia a la tracción se deterioran, aunque no hay problema con la dispersabilidad del retardante de la llama en la resina.

En el retardante de la llama de acuerdo con el aspecto de la presente invención, es preferible que las partículas de hidróxido de magnesio se sometan a tratamiento superficial con al menos un agente de tratamiento superficial seleccionado del grupo que consiste en un ácido graso superior, un ácido graso superior con una sal metálica, un tensoactivo de base aniónica, un agente de acoplamiento, y ésteres que incluyen ésteres de alcoholes polihidroxilados y de fosfato.

De acuerdo con el aspecto de la presente invención, puesto que las partículas de hidróxido de magnesio están tratadas en su superficie con un agente de tratamiento superficial predeterminado, se mejora la afinidad de las partículas de hidróxido de magnesio hacia la resina en comparación con las partículas no tratadas en su superficie, de manera que se mejora la capacidad de dispersión de las partículas en la resina, mejorando así las propiedades de tracción y de resistencia al impacto. Además, el efecto repelente al agua debido al recubrimiento de las partículas con el agente de tratamiento superficial mejora la resistencia al agua y la resistencia a los ácidos.

Específicamente, como agente de tratamiento superficial, se pueden usar favorablemente los siguientes agentes: un ácido graso superior, en particular un ácido graso superior con un número de carbonos de 10 o superior, tal como ácido esteárico, ácido erúxico, ácido palmítico, ácido láurico, y ácido behénico; sales de metales alcalinos de los ácidos grasos superiores descritos anteriormente; un agente tensoactivo aniónico tal como una sal de éster de sulfato de un alcohol superior (por ejemplo, alcohol estearílico o alcohol oleílico), y una sal de éster de sulfato, una sal de éster de sulfato unida a una amida, una sal de éster de sulfato unida a éster, un sulfonato unido a éster, un sulfonato unido a una amida, un sulfonato unido a éter, y un alquil aril sulfonato unido a éter, un alquil aril sulfonato unido a éster, un alquil aril sulfonato unido a una amida, y similares, de éter de polietilenglicol; un agente de acoplamiento tal como un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento a base de titanato y un agente de acoplamiento a base de aluminio, el agente de acoplamiento de silano que se ejemplifica por viniletosisilano, vinil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, γ -metacriloxi propil trimetoxi silano, γ -amino propil trimetoxi silano, β -(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano, γ -glicidoxi propil trimetoxi silano, γ -mercapto propil trimetoxi silano y similares, el agente de acoplamiento a base de titanato que se ejemplifica por titanato de isopropil triisosteatoilo, titanato de isopropilo tris(dioctil pirofosfato), titanato de isopropil tri(N-aminoetil-aminoetilo), titanato de isopropil tridodecibenceno sulfonilo y similares, el agente de acoplamiento a base de aluminio que se ejemplifica por acetoalcoxi diisopropionato de aluminio y similares; ésteres que incluyen un alcohol polihídrico tales como ésteres de alcohol polihídrico (por ejemplo, monoestearato de glicerina, monooleato de glicerina y similares) y un ácido graso; y ésteres de fosfato tales como tipo ácido, sales de metales alcalinos o sales de amina de monoéster o diéster de ácido ortofosfórico y alcohol (por ejemplo alcohol oleílico, alcohol estearílico y similares), o tipo ácido, sales de metales alcalinos o sales de amina de mezclas del monoéster y el diéster.

El tratamiento superficial de las partículas de hidróxido de magnesio con el agente de tratamiento superficial anterior se puede llevar a cabo por un proceso en mojado o un método en seco conocidos por el público. Por ejemplo, de acuerdo con el proceso en mojado, se puede añadir la suspensión del hidróxido de magnesio con el agente de tratamiento superficial en forma de líquido o emulsión para su mezcla mecánica a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con el método en seco, se puede añadir hidróxido de magnesio en polvo con el agente de tratamiento superficial en forma de líquido, emulsión o sólido mientras se agita con un mezclador tal como un mezclador Henschel. El hidróxido de magnesio y el agente de tratamiento superficial añadido se pueden mezclar juntos mientras se calienta según sea necesario. La cantidad de aditivo del agente de tratamiento superficial se puede determinar según sea necesario, pero la cantidad preferentemente es de aproximadamente el 10 por ciento en peso o inferior del peso de las partículas de hidróxido de magnesio.

Las partículas de hidróxido de magnesio tratadas en su superficie se pueden someter a lavado con agua, deshidratación, granulación, secado, pulverización y clasificación según sea necesario a fin de conformarse en un producto final.

Una composición de resina retardante de la llama de acuerdo con otro aspecto de la presente invención incluye 100 partes en peso de una resina a base de poliolefina y de 5 a 500 partes en peso del retardante de la llama descrito anteriormente.

Un ejemplo de la resina a base de poliolefina es un polímero o un copolímero de olefina C_2 a C_8 (α -olefina) tal como polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno y propileno, polibuteno, poli 4-metil-1-penteno y similares.

De acuerdo con el aspecto de la presente invención, puesto que el retardante de la llama descrito anteriormente se combina en la resina a base de poliolefina en una cantidad predeterminada, la composición de resina retardante de la llama presenta una alta resistencia a la llama y genera menos monóxido de carbono y menos humo cuando se

quema.

Cuando el contenido del retardante de la llama es inferior a 5 partes en peso, no se obtiene un efecto retardante de la llama suficiente. Por otro lado, cuando el contenido del retardante de la llama es superior a 500 partes en peso, las propiedades mecánicas (por ejemplo, dureza, resistencia al impacto) de la resina se deterioran. El contenido del retardante de la llama es, preferentemente, de 20 a 400 partes en peso, más preferentemente de 40 a 300 partes en peso.

Un artículo moldeado de acuerdo con otro aspecto más de la presente invención se forma a partir de la composición de resina retardante de la llama descrita anteriormente.

De acuerdo con el aspecto de la presente invención, puesto que se usa una composición de resina retardante de la llama donde el retardante de la llama descrito anteriormente se combina en la resina a base de poliolefina en una cantidad predeterminada, el artículo moldeado presenta una alta resistencia a la llama y genera menos monóxido de carbono y menos humo cuando se queman.

Ejemplos

La presente invención se describirá en detalle por referencia a los siguientes ejemplos, pero no está limitada a ellos.

Ejemplo 1

(Fabricación del retardante de la llama)

480 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ de alta pureza (fabricado por MANAC Incorporated) y 1 litro de agua purificada se pusieron en un recipiente de polietileno de 3 litros de capacidad y se agitó para preparar una solución acuosa de $MgCl_2$. La solución acuosa de $MgCl_2$ se añadió lentamente a 510 ml de una solución acuosa de NaOH 8,3 N mientras se agitaba (la proporción del número de moles de Mg^{2+} al número de moles de OH^- era de 1 a 1,8), y se añadió adicionalmente a agua purificada para preparar 2 litros de suspensión. La suspensión se vertió en un autoclave equipado con una parte húmeda de 3 litros de Hastelloy C-276 para su procesamiento hidrotérmico a 140 °C durante cinco horas mientras se agita. La suspensión obtenida después del procesamiento hidrotérmico se sometió a filtración al vacío, de manera que la suspensión se lavó después suficientemente con agua purificada que era 20 veces el contenido en volumen de sólidos de la suspensión. A continuación, la suspensión se devolvió a agua purificada para preparar una suspensión emulsionada con una concentración de 10 g/dl de contenido de sólidos de $Mg(OH)_2$. 1 litro de la suspensión emulsionada se trasladó a un recipiente SUS316 de 2 litros de capacidad (el peso del contenido de sólidos de $Mg(OH)_2$ era equivalente a 100 g) para calentar hasta 80 °C mientras se agitaba. Por otro lado, se añadieron 0,027 g de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en un vaso de precipitados de vidrio de 200 ml de capacidad que contenía 100 ml de agua purificada, y se agitó mediante un agitador magnético. La cantidad total de la solución acuosa disuelta obtenida de esta manera se añadió a la suspensión después de calentar a 80 °C mientras se agita (el contenido exacto del compuesto de metal de transición se obtuvo por medio de un análisis descrito más adelante, el método de plasma de acoplamiento inductivo (ICP)). Posteriormente, se añadió una solución acuosa de estearato de sodio con una concentración del 5 por ciento en peso a la suspensión de una masa del 2,8 por ciento en peso del contenido de sólidos de $Mg(OH)_2$ a fin de servir como ácido esteárico a 80 °C. Después de someterse a procesamiento superficial mientras se agita durante una hora a 80 °C, la suspensión se sometió a filtración al vacío, lavado con agua purificada (el volumen de agua era de 5 veces o superior la masa del contenido de sólidos de $Mg(OH)_2$), secado y pulverización, de manera que se obtuvo retardante de la llama pulverizado.

(Fabricación de un compuesto de resina retardante de la llama y de molduras)

Como resina de poliolefina, se usó una resina de polipropileno (nombre del producto: BC-6D, fabricado por Japan Polypropylene Corporation). Se amasan juntas 122 partes en peso del retardante de la llama en polvo y 100 partes en peso de la resina de polipropileno por Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.) durante cinco minutos a 180 °C y, a continuación, se conforman en artículos moldeados de 100 mm por 100 mm por 3 mm con una máquina de moldeo por presión a 180 °C.

(Método de análisis y evaluación)

El retardante de la llama y los artículos moldeados obtenidos por el método anterior se sometieron a los siguientes análisis y evaluación.

(1) Análisis de la cantidad de metal de transición en el retardante de la llama

El retardante de la llama en polvo (hidróxido de magnesio) obtenido por el método de preparación anterior se calcina a 600 °C y se disuelve completamente en una cantidad excesiva de ácido clorhídrico, de modo que se mide el contenido de metales de transición (Cu, Co, Ni, Zn y Ti) por el método de ICP.

(2) Medición del área superficial específica BET y el diámetro medio de partícula

Se midió el área superficial específica BET del retardante de la llama en polvo obtenido por un método de adsorción de nitrógeno mientras que el diámetro medio de partícula del retardante de la llama en polvo se midió con un medidor del tamaño-distribución de las partículas. Cada retardante de la llama en polvo presenta un área superficial específica BET de aproximadamente 5 m²/g y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 1,2 μm (todos los ejemplos y ejemplos comparativos descritos más adelante presentaban los mismos valores).

(3) Tono de color de las molduras

Los tonos de color de los artículos moldeados obtenidos se comprueban y se evalúan visualmente. Las molduras a las que se les podía dar un tono se calificaron como A, mientras que los artículos moldeados que se podían colorear con tanta intensidad como para poner en peligro la tonalidad se calificaron como B.

(4) Medición de la tasa de generación de calor

Sobre la base de la norma ISO (Organización Internacional de Normalización) 5660 parte 1, cada muestra de prueba se quemó con un calorímetro de cono (tipo de producto: C3, fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) a una temperatura del calentador de 660 °C, con una cantidad de radiación de 50 kW/m² y a un caudal de salida de 0,024 m³/s. Se obtuvo la tasa de generación de calor mediante el cálculo de una tasa máxima de generación de calor en base al consumo de oxígeno medido con un oxímetro. Se prosigue con la medición desde la ignición hasta una extinción natural de la llama, es decir, hasta que las muestras de prueba se quemaron completamente. La velocidad máxima de generación de calor sirve como escala para medir la resistencia a la llama. La velocidad máxima de generación de calor preferentemente es de 200 kW/m² o inferior.

(5) Medición de la producción de monóxido de carbono (CO)

Sobre la base de la norma ISO 5660 parte 1, cada muestra (artículo moldeado) se quemó con un calorímetro de cono (tipo de producto: C3, fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) a una temperatura del calentador de 660 °C, con una cantidad de radiación de 50 kW/m² y a un caudal de salida de 0,024 m³/s. Se midió la concentración máxima de producción de CO con un espectrofotómetro de infrarrojos. Se prosigue con la medición desde la ignición hasta una extinción natural de la llama, es decir, hasta que las muestras de prueba se quemaron completamente. La concentración máxima de producción de CO preferentemente es del 1,6 por ciento en peso o inferior.

(6) Medición de la concentración de humo

Sobre la base de la norma ISO 5660 parte 2, cada muestra de prueba se quemó con un calorímetro de cono (tipo de producto: C3, fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) a una temperatura del calentador de 660 °C, con una cantidad de radiación de 50 kW/m² y a un caudal de salida de 0,024 m³/s. Se midió la concentración máxima de humo con un método de transmisión de láser (unidad: m⁻¹).

Se prosigue con la medición desde la ignición hasta una extinción natural de la llama, es decir, hasta que las muestras de prueba se quemaron completamente. La concentración máxima de humo preferentemente es de 0,057 m⁻¹ o inferior.

[Ejemplos 2, 3 y Ejemplos comparativos 1 a 3]

Se preparó el retardante de la llama en polvo de los Ejemplos 2, 3 y los Ejemplos comparativos 2, 3 mediante el mismo proceso que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadió CuCl₂ · 2H₂O con 0,134 g (Ejemplo 2), 0,242 g (Ejemplo 3), 0,013 g (Ejemplo comparativo 2) y 0,859 g (Ejemplo comparativo 3), respectivamente. En el Ejemplo comparativo 1, no se añadió solución acuosa de CuCl₂ · 2H₂O. Excepto para el proceso mencionado anteriormente, los retardantes de la llama y los artículos moldeados se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 3 se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Cu (ppm en peso)	112	490	925	1	56	3267
Co (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni (ppm en peso)	1	1	1	1	1	1
Zn (ppm en peso)	2	2	2	2	2	2
Ti (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cu + Ni + Co (ppm en peso)	<114	<492	<927	<3	<58	<3269

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Zn + Ti (ppm en peso)	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Tasa máxima de generación de calor (kW/m ²)	179	184	198	221	218	199
Concentración máxima de producción de CO (% en peso)	1,37	1,52	1,54	1,8	1,71	1,54
Concentración máxima de humo (m ⁻¹)	0,055	0,056	0,057	0,061	0,06	0,057
Coloración	A	A	A	A	A	B

Ejemplos 4 a 6 y Ejemplos comparativos 4, 5

5 Los retardantes de la llama y los artículos moldeados de los Ejemplos 4 a 6 y los Ejemplos comparativos 4, 5 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadió $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante la fabricación de los retardantes de la llama con 0,061 g (Ejemplo 4), 0,162 g (Ejemplo 5), 0,364 g (Ejemplo 6), 0,004 g (Ejemplo comparativo 4) y 0,606 g (Ejemplo comparativo 5), respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

10

[Tabla 2]

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Cu (ppm en peso)	1	1	1	1	1
Co (ppm en peso)	156	388	875	13	1589
Ni (ppm en peso)	1	1	1	1	1
Zn (ppm en peso)	2	2	2	2	2
Ti (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Cu + Ni + Co (ppm en peso)	158	390	877	15	1591
Zn + Ti (ppm en peso)	<3	<3	<3	<3	<3
Tasa máxima de generación de calor (kW/m ²)	193	194	195	221	202
Concentración máxima de producción de CO (% en peso)	1,35	1,38	1,47	1,77	1,65
Concentración máxima de humo (m ⁻¹)	0,054	0,056	0,057	0,06	0,061
Coloración	A	A	A	A	B

Ejemplos 7 a 9 y Ejemplos comparativos 6, 7

15 Los retardantes de la llama y los artículos moldeados de los Ejemplos 7 a 9 y Ejemplos comparativos 6, 7 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadió $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante la fabricación de los retardantes de la llama con 0,101 g (Ejemplo 7), 0,263 g (Ejemplo 8), 0,324 g (Ejemplo 9), 0,032 g (Ejemplo comparativo 6) y 1,174 g (Ejemplo comparativo 7), respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

20

[Tabla 3]

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Cu (ppm en peso)	1	1	1	1	1
Co (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Ni (ppm en peso)	258	642	774	84	2893
Zn (ppm en peso)	2	2	2	2	2
Ti (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Cu + Ni + Co (ppm en peso)	<260	<644	<776	<86	<2895
Zn + Ti (ppm en peso)	<3	<3	<3	<3	<3
Tasa máxima de generación de calor (kW/m ²)	183	190	197	220	198

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Concentración máxima de producción de CO (% en peso)	1,32	1,4	1,45	1,74	1,46
Concentración máxima de humo (m ⁻¹)	0,055	0,056	0,057	0,061	0,057
Coloración	A	A	A	A	B

Ejemplos 10 a 12 (fuera del ámbito de la invención) y Ejemplos comparativos 8, 9

5 Los retardantes de la llama y los artículos moldeados de los Ejemplos 10 a 12 y los Ejemplos comparativos 8, 9 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadió Zn(NO₃)₂ · 6H₂O durante la fabricación de los retardantes de la llama con 0,077 g (Ejemplo 10), 0,159 g (Ejemplo 11), 0,341 g (Ejemplo 12), 0,027 g (Ejemplo comparativo 8) y 2,274 g (Ejemplo comparativo 9), respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

10

[Tabla 4]

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Cu (ppm en peso)	1	1	1	1	yo
Co (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Ni (ppm en peso)	1	1	1	1	1
Zn (ppm en peso)	175	353	763	66	5044
Ti (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Cu + Ni + Co (ppm en peso)	<3	<3	<3	<3	<3
Zn + Ti (ppm en peso)	<176	<354	<764	<67	<5045
Tasa máxima de generación de calor (kW/m ²)	173	191	195	219	205
Concentración máxima de producción de CO (% en peso)	1,33	1,45	1,53	1,69	1,68
Concentración máxima de humo (m ⁻¹)	0,054	0,055	0,056	0,061	0,059
Coloración	A	A	A	A	A

Ejemplos 13 a 15 y Ejemplos comparativos 10, 11

15 Los retardantes de la llama y los artículos moldeados de los Ejemplos 13 a 15 y los Ejemplos comparativos 10, 11 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadió [(CH₃)₂CHO]₄Ti durante la fabricación de los retardantes de la llama con 0,119 g (Ejemplo 13), 0,267 g (Ejemplo 14), 0,475 g (Ejemplo 15), 0,018 g (Ejemplo comparativo 10) y 2,373 g (Ejemplo comparativo 11), respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

20

[Tabla 5]

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
Cu (ppm en peso)	1	1	1	1	1
Co (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Ni (ppm en peso)	1	1	1	1	1
Zn (ppm en peso)	2	2	2	2	2
Ti (ppm en peso)	230	466	826	28	4009
Cu + Ni + Co (ppm en peso)	<3	<3	<3	<3	<3
Zn + Ti (ppm en peso)	232	468	828	30	4011
Tasa máxima de generación de calor (kW/m ²)	190	193	199	220	205
Concentración máxima de producción de CO (% en peso)	1,26	1,38	1,52	1,63	1,71
Concentración máxima de humo (m ⁻¹)	0,055	0,056	0,057	0,06	0,06
Coloración	A	A	A	A	A

Ejemplo 16

5 Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo 16 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,027 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,068 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

[Ejemplo 17]

10 Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo 17 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,148 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,205 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

15 Ejemplo 18

20 Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo 18 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,188 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,409 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

Ejemplo comparativo 12

25 Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo comparativo 12 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,011 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,032 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

Ejemplo comparativo 13

30 Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo comparativo 13 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,403 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,955 gr de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

35 Los resultados de los Ejemplos 16 a 18 y los Ejemplos comparativos 12 a 13 se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6]

	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13
Cu (ppm en peso)	108	542	716	45	1450
Co (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Ni (ppm en peso)	1	1	1	1	1
Zn (ppm en peso)	147	433	879	68	2167
Ti (ppm en peso)	<1	<1	<1	<1	<1
Cu + Ni + Co (ppm en peso)	<110	<544	<718	<47	<1452
Zn + Ti (ppm en peso)	<148	<434	<880	<69	<2168
Tasa máxima de generación de calor (kW/m^2)	178	186	195	217	199
Concentración máxima de producción de CO (% en peso)	1,41	1,44	1,45	1,72	1,49
Concentración máxima de humo (m^{-1})	0,054	0,055	0,056	0,06	0,058
Coloración	A	A	A	A	B

40 Ejemplo 19

45 Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo 19 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,054 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,044 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,053 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,091 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,089 g de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

Ejemplo comparativo 14

Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo comparativo 14 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,008 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,032 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,008 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,032 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,030 g de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

Ejemplo comparativo 15

Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo comparativo 15 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 0,081 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,202 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,182 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,227 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,326 g de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

Ejemplo comparativo 16

Un retardante de la llama y los artículos moldeados del Ejemplo comparativo 16 se fabrican, se analizan y se evalúan de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se añadieron 100 ml de una solución acuosa en la que 1,342 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,687 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,579 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,183 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2,729 g de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ se mezclaron completamente durante la fabricación del retardante de la llama.

Los resultados del Ejemplo 19 y los Ejemplos comparativos 14 a 16 se muestran en la Tabla 7.

[Tabla 7]

	Ejemplo 19	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16
Cu (ppm en peso)	202	27	310	5005
Co (ppm en peso)	113	82	505	1744
Ni (ppm en peso)	131	15	440	3867
Zn (ppm en peso)	196	71	499	2691
Ti (ppm en peso)	150	54	558	4639
Cu + Ni + Co (ppm en peso)	446	124	1255	10.616
Zn + Ti (ppm en peso)	346	125	1057	7330
Tasa máxima de generación de calor (kW/m^2)	180	217	184	197
Concentración máxima de producción de CO (% en peso)	1,33	1,7	1,4	1,59
Concentración máxima de humo (m^{-1})	0,054	0,059	0,055	0,058
Coloración	A	A	B	B

(Resultados)

De acuerdo con las Tablas 1 a 7, se puede apreciar que la cantidad del compuesto(s) de metal de transición específico contenido en el retardante de la llama está dentro de un intervalo predeterminado en cada Ejemplo, y que por lo tanto los artículos moldeados compuestos con el retardante de la llama presentan una alta resistencia a la llama y generan menos monóxido de carbono y menos humo cuando se queman.

Por el contrario, puesto que el contenido del compuesto(s) de metal de transición específico es inferior a 100 ppm en peso en términos de metales en cada uno de los Ejemplos comparativos 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14, la resistencia a la llama no es suficiente y se genera más monóxido de carbono y más humo. Como en el Ejemplo comparativo 14, incluso cuando la cantidad total de los compuestos de metal de transición es de solo 100 ppm o superior en términos de metales, no se alcanzan los efectos descritos anteriormente de manera suficiente.

Además, en los ejemplos comparativos 3, 5, 7, 13 y 16, puesto que el contenido total de cobre, cobalto y níquel es superior a 1000 ppm en peso, los artículos moldeados fabricados se colorean con tanta intensidad como para poner en peligro la tonalidad. Además, se aprecia que los efectos descritos anteriormente son ven más o menos obstaculizados cuando el contenido de los metales de transición es superior a 1000 ppm. En los Ejemplos comparativos 9, 11, puesto que el contenido total de cinc y de titanio es superior a 1000 ppm en peso, los efectos descritos anteriormente se deterioraron severamente aunque la tonalidad sea favorable.

Aplicabilidad Industrial

La presente invención se puede aplicar favorablemente como retardante de la llama de base no halogenada para

artículos moldeados de resina sintética. En concreto, la presente invención se puede aplicar ampliamente a materiales de recubrimiento para cables eléctricos de interior o de exterior, para electrodomésticos eléctricos, y para recubrimientos de cables eléctricos finos de automóviles y similares.

REIVINDICACIONES

1. Un retardante de la llama, que comprende: partículas de hidróxido de magnesio que contienen al menos un compuesto de metal de transición, donde
- 5 el al menos un compuesto de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de cobre, compuesto de cobalto, compuesto de níquel y compuesto de titanio, el al menos un compuesto de metal de transición está presente con un contenido de 100 a 1000 ppm en peso en términos de metales, y
- 10 el contenido total del compuesto de cobre, del compuesto de cobalto y del compuesto de níquel es de 1000 ppm en peso en términos de metales o inferior, mientras que el contenido total del compuesto de cinc y del compuesto de titanio es de 1000 ppm en peso en términos de metales o inferior.
2. El retardante de la llama de acuerdo con la reivindicación 1, donde el área superficial específica BET de las partículas de hidróxido de magnesio está en un intervalo de 1 a 20 m²/g y el diámetro medio de partícula de las partículas de hidróxido de magnesio está en un intervalo de 0,5 a 5 µm.
3. El retardante de la llama de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde las partículas de hidróxido de magnesio están tratadas en su superficie con al menos un agente de tratamiento superficial seleccionado del grupo que
- 20 consiste en un ácido graso superior, un ácido graso superior con una sal metálica, un tensioactivo de base aniónica, un agente de acoplamiento, y ésteres que incluyen ésteres de alcoholes polihidroxilados y de fosfato.
4. Una composición de resina retardante de la llama, que comprende: 100 partes en peso de una resina a base de poliolefina; y de 5 a 500 partes en peso del retardante de la llama de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 25
5. Un artículo moldeado formado de la composición de resina retardante de la llama de acuerdo con la reivindicación 4.