

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 512**

51 Int. Cl.:

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2009 PCT/NO2009/000342**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO2010044671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2009 E 09820797 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2352787**

54 Título: **Materiales polímeros retardantes de llama**

30 Prioridad:

15.10.2008 NO 20084323

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2017

73 Titular/es:

**BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG
UND -PRÜFUNG (BAM) (50.0%)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin, DE y
ELKEM AS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHARTEL, BERNHARD;
SCHMAUCKS, GERD y
ROSZINSKI, JAN, OLAF**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 606 512 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

Materiales polímeros retardantes de llama

Campo técnico

La presente invención se refiere a materiales polímeros que tienen una alta capacidad retardadora de la llama.

5 **Antecedentes técnicos**

Por el documento WO 2006/052138 se conoce que la adición de microsilíce a termoplásticos y cauchos aumenta la capacidad retardadora de la llama de estos materiales. Por los documentos EP 00000761746 A1/DE 000019530222 A1/ US 000005849827 a y WO 002000068312 A1 se conoce que nanopartículas tales como silicatos en capas nanodispersados (arcillas modificadas orgánicamente) junto con cargas retardadoras de la llama proporcionan a termoplásticos propiedades retardadoras del fuego. Sin embargo, se conoce también que ni la microsilíce ni los silicatos en capas nanodispersados solos pueden proporcionar en materiales polímeros un retraso de la llama suficiente para superar un ensayo de comportamiento frente al fuego suficiente cuando se usan solos. Los silicatos en capas y la microsilíce son aditivos inorgánicos que actúan principalmente protegiendo frente al calor y que reducen el grado de liberación de calor (HRR) y el pico (= máximo) del grado de liberación de calor (PHRR). Este efecto es especialmente alto en polímeros que no forman residuo, tales como poliamida (PA), polipropileno (PP) y poliestireno (PS). Mientras que los riesgos de fuego (tales como el calor total desprendido evolucionado (THE) sólo son reducidos de acuerdo con la cantidad de polímero reemplazado por la carga inerte.

La reducción de HRR no depende linealmente de la cantidad de carga usada. Para silicatos en capas se produce una reducción fuerte de 40 a 75% a niveles de adición de 2-5% en peso en relación al peso de polímero debido a la formación de residuo cerámico o carbo-cerámico (carbonilla). No se encuentra otro efecto significativo cuando se aumenta la cantidad a más de 7,5% en peso. Sólo a niveles de adición muy altos se puede observar una reducción adicional de PHRR como resultado de la cantidad de polímero reemplazado por la carga inerte.

Por tanto, para la combinación de silicato en capas y microsilíce era de esperar en cuanto al retardo un antagonismo o, en el mejor de los casos una superposición.

25 **Exposición de la invención**

El objetivo de la presente invención es proporcionar materiales polímeros con una capacidad retardadora de la llama muy alta con el fin de que los materiales polímeros superen ensayos relevantes de comportamiento frente al fuego.

La presente invención se refiere por tanto a materiales retardadores de la llama, materiales polímeros que contienen microsilíce y aluminosilicatos nanodispersados como aditivos retardadores de la llama.

De acuerdo con una realización preferente, como silicatos se usan silicatos en capas nanodispersados orgánicamente modificados y, más preferiblemente, aluminosilicatos de tipo montmorillonita intercalados con iones de amonio cuaternario o de fosfonio orgánicos.

De acuerdo con la reivindicación 1, los materiales polímeros contienen 1-10% en peso de aluminosilicatos en capas y 2-20% en peso de microsilíce en relación a 100% en peso de polímero.

Más preferiblemente, los materiales polímeros contienen 2-7,5% en peso de aluminosilicatos en capas y 5-15% en peso de microsilíce.

Se ha encontrado sorprendentemente que la combinación de aluminosilicatos en capas y microsilíce muestra una fuerte superposición o incluso un efecto sinérgico sobre el retardo a la llama de materiales polímeros, proporcionando por ello un alto retardo a la llama para adiciones mucho más bajas que las que serían necesarias usando cargas retardadoras de la llama convencionales, como trihidrato de aluminio.

El término aluminosilicatos usado en la memoria y las reivindicaciones de esta solicitud incluye todas las clases de zeolitas y arcillas de capas. En particular, zeolitas de acuerdo con $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (Me = ion hidrógeno o de metal del grupo principal 1° al 5° o del subgrupo 1° al 8°), y todas las clases de aluminosilicatos en capas (tipos de caolín, espinela, serpentina y montomorillonita) y tipos que contienen Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} , incluidos todas las mezclas y compuestos modificados.

El término microsilíce usado en la memoria y reivindicaciones de esta solicitud es en particular SiO_2 amorfa en particular obtenida por un procedimiento en el que se reduce sílice (cuarzo) a SiO_2 gas y el producto se oxida en fase vapor formando sílice amorfa. La microsilíce puede contener como mínimo 70% en peso de sílice (SiO_2) y tiene una densidad específica de 2,1-2,3 g/cm³ y una superficie de 40 m²/g. Las partículas primarias son sustancialmente esféricas y tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,15 µm. La microsilíce preferiblemente se obtiene como subproducto en la producción de silicio o aleaciones de silicio en hornos eléctricos de reducción.

En estos procedimientos se forman grandes cantidades de microsílício. El microsílício se recupera de manera convencional usando filtros de saco u otros aparatos de recogida.

5 El término material polímero incluye poliolefinas tales como polietileno, polipropileno y polibutileno, poliestirenos, poliacrilatos y polimetacrilatos, poliamidas, poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno).y poli(tereftalato de butileno), poliacrilonitrilos, policarbonatos, cauchos naturales y sintéticos, termomateriales tales como termomateriales basados en éster de vinilo, poliuretanos, poliimidias, polímeros que contienen halógeno tales como poli(cloruro de vinilo) o pol(fluoruro de vinilo), copolímeros, mezclas de polímeros y materiales compuestos de polímeros, incluidas todas clases de materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio y carbón.

10 El término nanodispersado usado en la memoria y la reivindicaciones de la solicitud son materiales compuestos de polímeros aluminosilicato, desordenados y ordenados intercalados y exfoliados, así como sistemas parcialmente exfoliados y parcialmente intercalados.

Breve descripción de figuras

15 La Fig. 1 es un gráfico que muestra el HRR (grado de resistencia al calor) y la THR (liberación de calor total) para poliamida 11 (PA 11), PA 11 con adición sin adición de aluminosilicato en capas (PA 11/LS), PA 11 con adición de microsílíce (P 11/MS) y con adición de aluminosilicato en capa y microsílíce (PA 11/LS/MS).

La Fig. 2 muestra residuo de PA 11 sin adición de aditivos retardadores de llama.

La Fig. 3 muestra residuo de PA 11 sin adición de aluminosilicato en capas.

La Fig. 4 muestra residuo de PA 11 sin adición de microsílíce.

La Fig. 5 muestra residuo de PA 11 sin adición de aluminosilicato en capas ni microsílíce.

20 La Fig. 6 es un gráfico que muestra HRR (grado de resistencia al calor) y THR (liberación de calor total) para polipropileno (PP).

La Fig. 7 es un gráfico que muestra HRR y THR para PP que contiene microsílíce.

La Fig. 8 es un gráfico que muestra HRR y THR para PP que contiene aluminosilicato en capas, y

La Fig. 9 es un gráfico que muestra HRR y THR para PP que contiene aluminosilicato en capas y microsílíce.

25 Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1

30 Al polímero poliamida PA11, Rilsan BMN 0 (suministrado por Arkema) se añadió 7% en peso de aluminosilicato en capas modificado, EXM 1485 (suministrado por Süd-Chemie AG) y 10% en peso de microsílíce Sidistar® (suministrado por Elkem AS). El polímero PA 11 que contenía aluminosilicato en capas y Sidistar® se ensayó como sigue.

35 De conformidad con ISO 5660-1 (ensayo de calorímetro de cono) se ensayó la reacción al fuego de los materiales. El espesor de la muestra era de 4 mm. Las muestras se midieron en posición horizontal en una bandeja de Al. La investigación se hizo para tres irradiaciones diferentes (35, 50 y 70 kW/m²) que representan diferentes escenarios de fuego. Todas las mediciones se hicieron por duplicado y muestran una reproductividad muy alta. La característica de liberación de calor como el riesgo principal de fuego se consideró en particular mediante la discusión del calor total desarrollado (THE), el grado máximo de liberación de calor (PHRR) y el grado medio máximo de emisión de calor (MAHRE).

A fines comparativos se ensayaron PA 11 sin retardadores de la llama, PA11 con 7% en peso de aluminosilicato en capas modificado y PA 11 con 10% en peso de microsílíce Sidistar®.

40 En la Tabla 1 y en las Figs 1-5 se presentan los resultados de los ensayos. La Fig. 1 muestra el grado de liberación de calor (HRR) y el grado total de liberación de calor (THR) de PA 11, PA11 con adición de solo 7% en peso de aluminosilicato en capas (PA 11/LS), PA 11 con adición de solo 10% en peso de microsílíce (PA 11/MS) y PA con 7% en peso de aluminosilicato y 10% en peso de microsílíce (PA 11/LS/MS). La Fig. 1 ilustra que la combinación de ambos aditivos dio por resultado un retardo de la llama claramente más alto con respecto a los dos riesgos de fuego más importantes; la liberación total de calor (corresponden la carga de fuego) y el grado de liberación de calor (corresponde al crecimiento del fuego) que si se usa aluminosilicato en capas solo o microsílíce sola.

45 En la Tabla 1 se resumen y evalúan las características principales para la reacción al fuego. La evaluación se basa en la comparación de los resultados con el resultado esperado basado en suponer la superposición de los efectos por cada aditivo usado y el esperado basado en la combinación de dos efectos de barrera de cargas inertes. La Tabla 1 subraya el efecto inesperadamente alto del retardo de la llama basado en la combinación de silicato en capas y microsílíce.

Tabla 1

	PA11/LS/MS	PA11/LS/MS	Conclusión	Normalmente
Superposición Calculada				
Irradiación 35 kW/m ²				
THE/MJm ⁻² antagonismo/	118±3	122	superposición	ligero
PHRR/kWm ⁻²	380±10	350	ligero antagonismo/ superposición	superposición fuerte antagonismo
MARHE/kWm ⁻²	220±5	280	sinergia	antagonismo/ superposición
Irradiación 50 kW/m ²				
THE/MJm ⁻² antagonismo/	119±3	125	superposición/ sinergia ligera	ligero superposición
PHRR/kWm ⁻²	502±20	450	ligero antagonismo/ superposición	fuerte antagonismo
MARHE/kWm ⁻²	346±10	493	fuerte sinergia	antagonismo/ superposición
Irradiación 70 kW/m ²				
THE/MJm ⁻² antagonismo/	118±3	124	superposición/ sinergia ligera	ligero superposición
PHRR/kWm ⁻²	606±15	694	sinergia superposición	fuerte antagonismo
MARHE/kWm ⁻²	455±5	617	fuerte sinergia	antagonismo/ superposición

Se ha encontrado en las propiedades del fuego que la sinergia están influida por el efecto barrera o de protección del residuo. Esto es obvio en la morfología del residuo de los ensayos del calorímetro de cono presentados en las Figs. 2-5.

La Fig. 2 muestra la morfología del residuo de PA 11 sometido al fuego sin adición de aluminosilicato en capas y microsílce y muestra que aparte de una delgada piel de poliamida termooxidada no ha quedado prácticamente residuo alguno. La Fig. 3 muestra la morfología del residuo de PA 11 con adición de sólo aluminosilicato en capas con un residuo de color gris-negro y con estructura similar a coliflor grande, gris a negra. La Fig. 4 muestra la morfología de residuo de PA 11 con adición de sólo microsílce con residuo y piel blanca-gris y con estructuras sueltas. La Fig. 5 muestra la morfología de residuo de PA 11 con adición de aluminosilicato en capas y de microsílce de acuerdo con la presente invención. El residuo es blanco-gris con una estructura fina interconectada similar a la de la coliflor.

Las Figs. 2-5 muestran que a un flujo de calor externo bajo y medio, la combinación de aluminosilicato en capas y microsílce en PA 11, conduce a residuos más homogéneos, con estructura más fina y más semejante a cerámicas.

Ejemplo 2

Al polímero de polipropileno Moplen HP500N (suministrado por Basell) se añadió 5% en peso (5% en peso sin modificador) de aluminosilicato en peso usando un lote madre, KNC 920, consistente en anhídrido maleico injertado en polipropileno, TPPP 2112 FA (suministrado por Kometra GmbH) (PP-g-MA) y aluminosilicato en capas

modificado (LS), Nanofil 5, (suministrado por Süd-Chemie AG) y 10% en peso de microsílíce Sidistar® (suministrada por Elkem AS (Sidistar® T120 XP)). El aluminosilicato en capas que contiene polímero y microsílíce Sidistar® se ensayaron como sigue.

5 La reacción frente al fuego de los materiales se ensayó conforme a ISO 5660-1 (ensayo de calorímetro de cono). El espesor de la muestra era de 4 mm. Las muestras se midieron en posición horizontal en una bandeja de Al. La investigación se hizo para tres irradiaciones diferentes (35, 50 y 70 kW/m²) que representan diferentes escenarios de fuego. Todas las mediciones se hicieron por duplicado y muestran una reproductividad muy alta. La característica de liberación de calor como el riesgo principal de fuego se consideró en particular mediante la discusión del calor total desarrollado (THE), el grado máximo de liberación de calor (PHRR) y el grado medio máximo de emisión de calor (MAHRE).

10 A fines comparativos se ensayó polipropileno sin pirrorretardadores, polipropileno con 5% en peso de aluminosilicato en capas y polipropileno con 10% en peso de microsílíce Sidistar®.

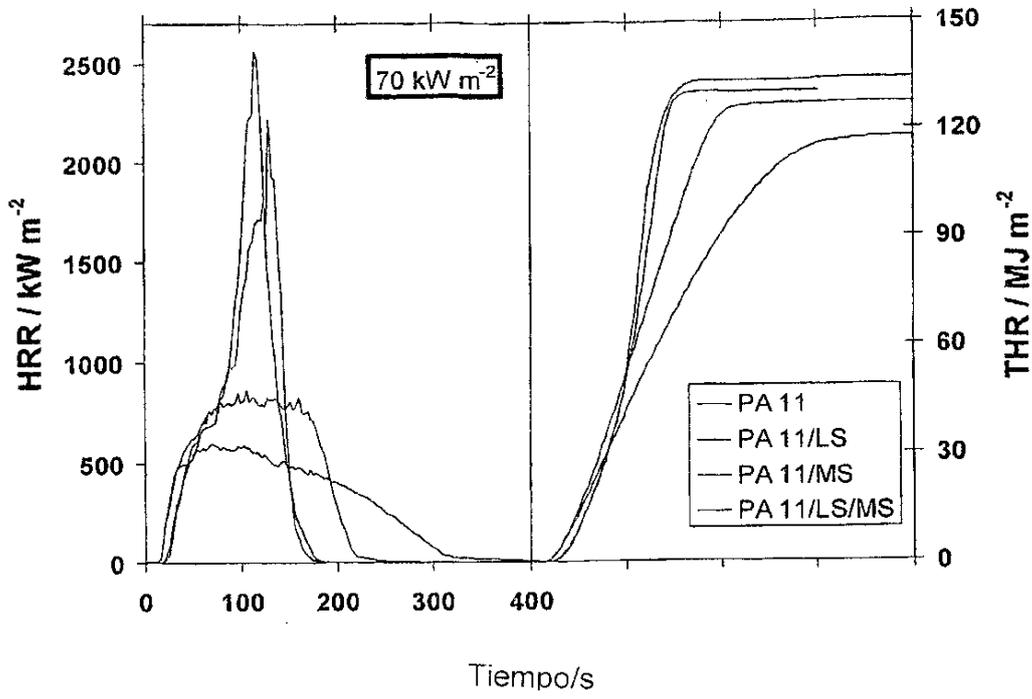
15 Los resultados se presentan en las Figs. 6-9, la Fig. 6 representa el grado de liberación de calor (HRR) y el calor total liberado (THR) frente al tiempo y la Fig. 7 representa los gráficos correspondientes para polipropileno que contiene 10% en peso de microsílíce. La Fig. 8 muestra los gráficos correspondientes a polipropileno que contiene 5% en peso de aluminosilicato en capas y la Fig. 9 muestra los gráficos correspondientes para el material polímero de acuerdo con la presente invención que contiene aluminosilicato en capas y microsílíce.

20 Las Figs. 6-9 demuestran que el grado de liberación de calor de propileno que contiene aluminosilicato en capas y microsílíce se reduce drásticamente no sólo en comparación con polipropileno sin retardadores de llama sino también en comparación con polipropileno que contiene aluminosilicato en capas y en comparación con polipropileno que contiene microsílíce. También disminuye sustancialmente el calor total liberado de polipropileno que contiene aluminosilicato en capas y microsílíce.

25 Los Ejemplos 1 y 2, que se refieren a poliamida, que es un material polar y a polipropileno que es un material no polar, revelan que el aumento sustancial de la demora obtenida por adición de aluminosilicato en capas y de microsílíce como retardantes de llama actúa independientemente de la naturaleza del polímero.

REIVINDICACIONES

1. Materiales polímeros retardantes de llama, materiales polímeros que contienen de 2-20% en peso de microsilíce y 1-10% en peso de aluminosilicatos en capas nanodispersados como aditivos retardadores de la llama, estando basado los mencionados porcentaje en peso en el 100% en peso del polímero.
- 5 2. Materiales polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en los que el material polímero contiene aluminosilicatos en capas orgánicamente modificados nanodispersados.
3. Materiales polímeros de acuerdo con la reivindicación 2, en los que los materiales polímeros contienen aluminosilicato del tipo montmorillonita intercalado con iones de amonio cuaternario.
- 10 4. Materiales polímeros de acuerdo con la reivindicación 2, en los que los materiales polímeros contienen aluminosilicato del tipo montmorillonita intercalado con iones de fosonio cuaternario.
5. Materiales polímeros de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en los que los materiales polímeros contienen 2-7,5 t% de silicatos en capas y 5-15% en peso de microsilíce.



Tiempo/s
Figura 1



Figura 2

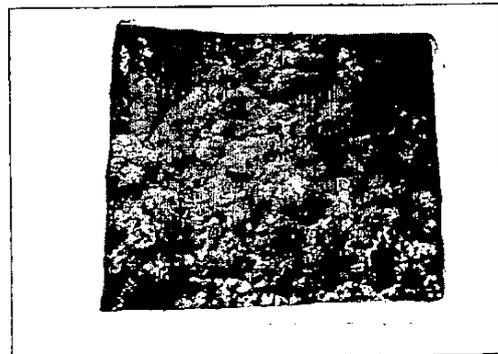


Figura 3

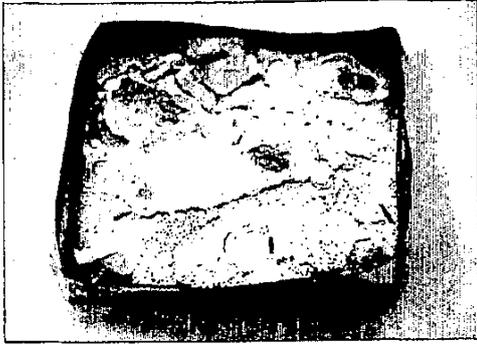


Figura 4

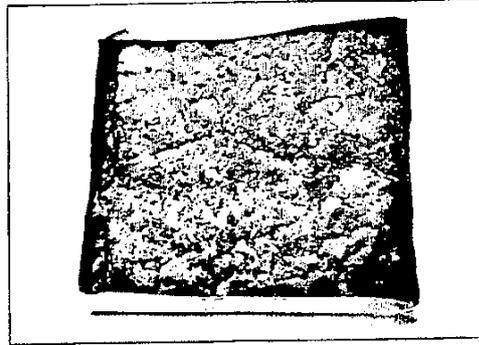


Figura 5

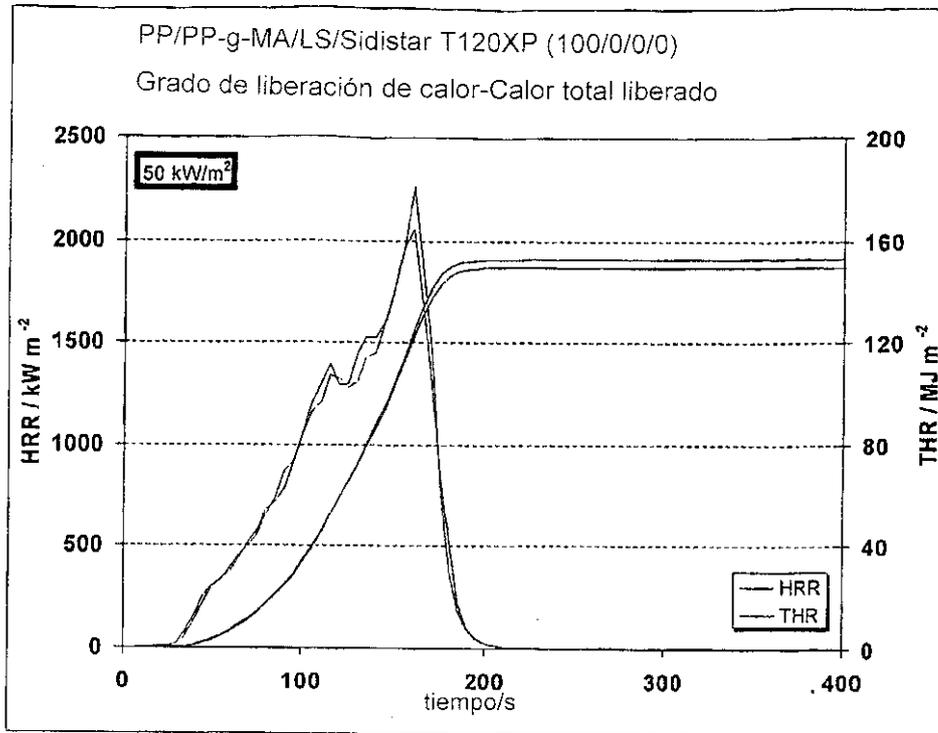


Figura 6

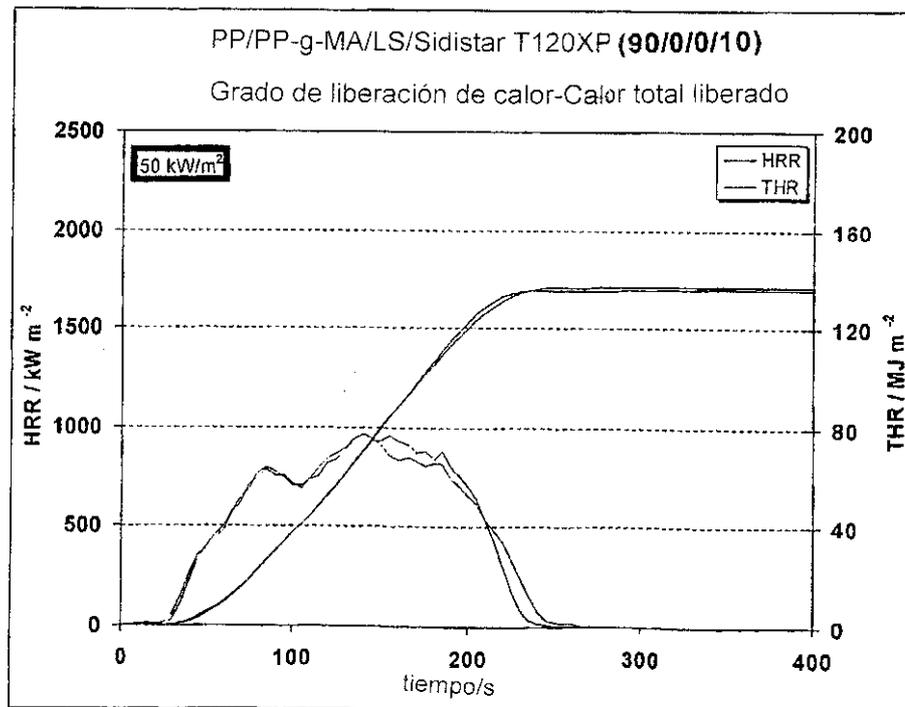


Figura 7

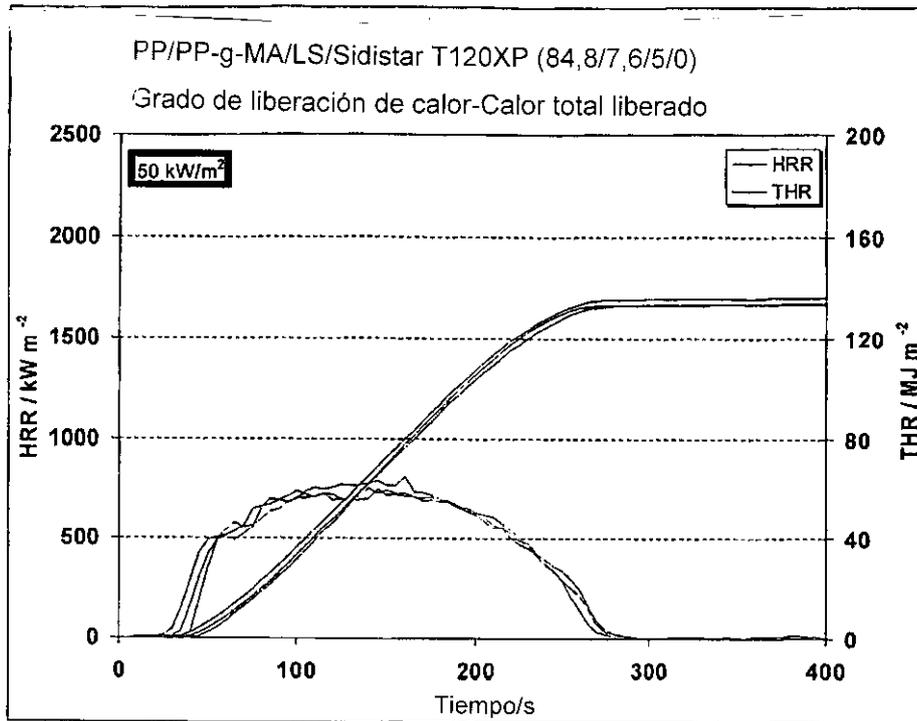


Figura 8

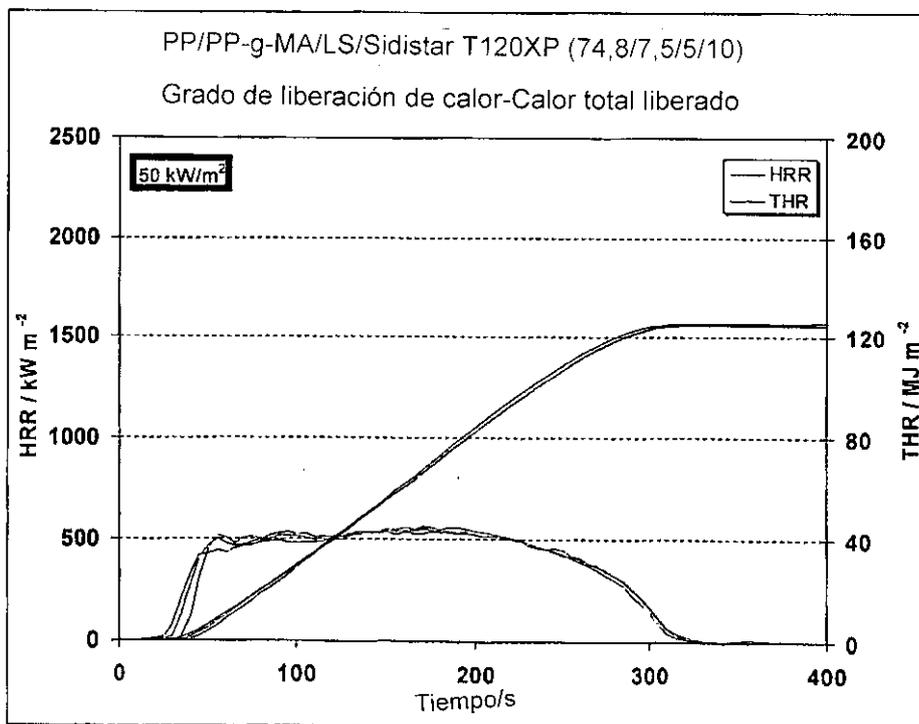


Figura 9