

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 205**

51 Int. Cl.:

<b>C01F 7/02</b>	(2006.01)
<b>C01F 7/44</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/00</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/22</b>	(2006.01)
<b>H01B 7/295</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/40</b>	(2006.01)
<b>C09K 21/02</b>	(2006.01)
<b>C09K 21/14</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2003 E 05007388 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 1555286**

54 Título: **Procedimiento para preparar un agente ignífugo y procedimiento para preparar una composición polimérica ignífuga**

30 Prioridad:

**16.10.2002 DE 10248174**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.06.2017**

73 Titular/es:

**NABALTEC AG (100.0%)  
ALUSTRASSE 50-52  
92421 SCHWANDORF, DE**

72 Inventor/es:

**SAUERWEIN, REINER, DR.;  
PRESCHER, DIETER, DR.;  
BRANDL, JOSEF y  
GOKORSCH, HANS**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

**ES 2 619 205 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

**Procedimiento para preparar un agente ignífugo y procedimiento para preparar una composición polimérica ignífuga**

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para preparar un agente ignífugo y a un procedimiento para preparar una composición polimérica ignífuga.
- 10 En la industria de la construcción, del mueble, del transporte, eléctrica y electrónica se utilizan plásticos como materias primas. Para muchas aplicaciones, los polímeros han de cumplir normas nacionales o internacionales de protección contra incendios. Dado que la mayoría de los polímeros son combustibles, éstos han de ser modificados para poder caracterizarlos como ignífugos. En general, esto se consigue añadiendo productos ignífugos orgánicos o inorgánicos. Entre los numerosos productos ignífugos existentes, los hidratos metálicos, en particular los de aluminio, han adquirido una gran importancia (G. Kirschbaum, Kunststoffe, 79, 1999, 1205-1208 y R. Schmidt, Kunststoffe, 88, 1998, 2058-2061).
- 15 El efecto ignífugo del hidróxido de aluminio se basa en la disociación térmica del agua unida químicamente a él a entre 200 - 400°C. Durante esta descomposición endotérmica del hidróxido se consume energía, con lo que la superficie del plástico se enfría. Además, el vapor de agua liberado diluye los productos de descomposición combustibles orgánicos de los polímeros. El óxido de aluminio que queda como residuo adsorbe posibles compuestos aromáticos policíclicos formados durante la combustión de la matriz polimérica.
- 20 Dado que estos compuestos forman parte del humo negro de fuego, el hidróxido de aluminio también contribuye a reducir la densidad del gas de humo en caso de incendio. Por consiguiente, utilizando hidróxido de aluminio no tóxico y libre de halógenos se pueden preparar materiales compuestos de plástico libres de halógenos y pobres en gas de humo.
- 25 Una desventaja consiste en la necesidad de utilizar grandes cantidades de hidróxido de aluminio en los plásticos para poder cumplir las diversas normas de protección contra incendios. Estos altos niveles de carga dificultan los procesos de elaboración de estas mezclas poliméricas ignífugas, como por ejemplo la extrusión, y con frecuencia las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos no son satisfactorias.
- 30 La velocidad de extrusión durante el revestimiento de almas de cobre o durante el revestimiento de cables cuando se elaboran éstos son importantes factores de coste en la fabricación de cables. Los materiales compuestos poliméricos con una carga de hidróxidos de aluminio de precipitación finísima, además de satisfacer los requisitos eléctricos, mecánicos y técnicos de protección contra incendios, posibilitan una alta velocidad de extrusión, constituyendo una de las claves para que los cables ignífugos libres de halógenos estén adquiriendo una mayor importancia en el mercado frente a otras tecnologías alternativas.
- 35 Una posibilidad de mejora consiste en aplicar sobre el hidróxido de aluminio una capa de aditivos orgánicos, por ejemplo, silanos y/o titanatos. Si estos hidróxidos de aluminio revestidos se incorporan en termoplásticos, se logran velocidades de extrusión claramente superiores.
- 40 El objetivo de la presente invención consiste en el desarrollo de un procedimiento para preparar agentes ignífugos y de un procedimiento para preparar composiciones poliméricas ignífugas con los que se consigue una composición polimérica con altos niveles de carga de hidróxido de aluminio de precipitación finísima que no presente las desventajas arriba descritas, sino que se pueda procesar fácilmente con niveles de carga de hasta un 80%. El procedimiento de preparación será más sencillo y económico en comparación con procedimientos de revestimiento conocidos
- 45 El objetivo se alcanza por medio de un procedimiento para la preparación de un agente ignífugo consistente en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas:
- 50
- superficie específica según BET 3 - 5 m<sup>2</sup>/g
  - diámetro medio de grano d<sub>50</sub> 1,0 - 1,5 µm
  - humedad residual 0,1 - 0,4%
  - índice de absorción de aceite 19 - 23%
- 55
- absorción de agua 0,4 - 0,6 ml/g
- o consistente en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas:
- 60
- superficie específica según BET 5 - 8 m<sup>2</sup>/g
  - diámetro medio de grano d<sub>50</sub> 0,8 - 1,3 µm
  - humedad residual 0,1 - 0,6%
  - índice de absorción de aceite 21 - 25%
  - absorción de agua 0,6 - 0,8 ml/g
- 65 caracterizado porque un hidróxido de aluminio húmedo por filtración con un diámetro medio de grano de 0,8 - 1,5 µm , obtenido por precipitación y filtración, es sometido por medio de un caudal turbulento de aire caliente

circulante a un procedimiento de secado y molienda, consistiendo el equipo de secado y molienda en un rotor montado fijo sobre un eje macizo que gira a una velocidad periférica de 40 – 140 m/seg, que junto con un alto caudal de aire de 3000 – 7000 Bm<sup>3</sup>/h hace que el aire caliente circulante de 150 – 450 °C forme remolinos a un número Reynold de > 3000, aumentando la superficie según BET en al menos un 20% manteniendo en gran medida la distribución de diámetro de grano.

El objetivo también se alcanza mediante un procedimiento para la preparación de una composición polimérica ignífuga por medio de una mezcla de

- 10 a) 20 – 60% en peso de un polímero termoplástico y/o reticulado o reticulable y/o elastómero  
y
- 15 b) 40 – 80% en peso de un agente ignífugo producido por el procedimiento según las reivindicaciones 1 – 3, que consiste en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas

- superficie específica según BET 3 - 5 m<sup>2</sup>/g
- diámetro medio de grano d<sub>50</sub> 1,0 - 1,5 μm
- humedad residual 0,1 - 0,4%
- índice de absorción de aceite 19 - 23%
- absorción de agua 0,4 - 0,6 ml/g

o en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas:

- superficie específica según BET 5 - 8 m<sup>2</sup>/g
- diámetro medio de grano d<sub>50</sub> 0,8 - 1,3 μm
- humedad residual 0,1 - 0,6%
- índice de absorción de aceite 21 - 25%
- absorción de agua 0,6 - 0,8 ml/g

Este objetivo se alcanza con los procedimientos según la invención utilizando un hidróxido de aluminio de precipitación finísima que ha sido sometido a un procedimiento de secado y molienda especial. El equipo de secado y molienda utilizado consiste en un rotor montado fijo sobre un eje macizo y que gira a alta velocidad periférica. Este movimiento de giro, junto con un alto caudal de aire, hace que el aire caliente circulante forme remolinos sumamente rápidos que recogen el material a secar y lo aceleran, tratándolo de manera que el material a secar muestre una superficie aumentada según BET. Cuando se han secado por completo, las partículas de hidróxido de aluminio sometidas a la turbulencia salen del equipo de secado y molienda y se separan del aire caliente y el vapor. La velocidad periférica del rotor es de 40 - 140 m/seg El aire caliente utilizado para el secado tiene una temperatura de 150 - 450°C. Se pueden utilizar equipos de secado y molienda conocidos, véase por ejemplo Lueger, Lexikon der Technik, tomo 48, página 394.

Los polvos de hidróxido finísimos así obtenidos se caracterizan por un nivel muy bajo de absorción de aceite. El producto preparado según la invención presenta una absorción de aceite como mínimo un 20% inferior que la de productos que se pueden adquirir comercialmente. (La comparación es significativa, ya que los productos comerciales poseen una finura comparable y una superficie específica según BET (método de Brunauer, Emmet, Teller) comparable o incluso superior.)

Las mediciones con difractómetro de rayos X del hidróxido de aluminio producido con el procedimiento según la invención, además de la esperada modificación cristalina en hidrargilita, muestran una proporción de aproximadamente un 1% de bohemita. Esto sucede cuando la temperatura del aire caliente durante el secado y molienda es superior a 270°C. Los hidróxidos de aluminio cristalinos finos comercialmente disponibles utilizados para la comparación generalmente consisten en hidrargilitas puras. En el producto producido según la invención, la proporción de bohemita se encuentra principalmente en la superficie de las partículas.

Se analizó la absorción de agua según Baumann (H. Baumann, Fette, Seifen, Anstrichmitte, 68, 1966, 741-743). Este procedimiento se utiliza para clasificar minerales y materiales de carga minerales en función de la polaridad o del carácter hidrófilo. En particular, el procedimiento se utiliza para evaluar si, al revestir (coat) la superficie de materiales inorgánicos con aditivos orgánicos, el material de carga correspondiente se vuelve lo suficientemente hidrófobo. Por consiguiente, las sustancias que absorben mucha agua por unidad de masa de material de carga son más hidrófilas que las sustancias que absorben cantidades menores de agua.

Los productos ignífugos preparados según la invención se compararon con productos comerciales estándar. Los hidróxidos de aluminio preparados según la invención muestran una absorción de agua un 36% o un 27% inferior a la de los productos comerciales comparativos.

Los productos preparados mediante el procedimiento arriba descrito se pueden incorporar a los polímeros con gran facilidad y conducen a mejores propiedades reológicas de la mezcla que en el caso de los productos comparativos comercialmente disponibles hasta la fecha. Se comprobó que los materiales de carga minerales utilizados son más hidrófobos que los materiales de carga empleados hasta la fecha. Sorprendentemente, los nuevos materiales de carga presentaban una mayor compatibilidad con la matriz polimérica. Cuanto menor es la absorción de aceite, menos polímero se requiere para la humectación de la superficie mineral. Si se utiliza menos polímero para la humectación de la superficie mineral, dentro de la matriz existen más cadenas poliméricas disponibles para deslizarse entre sí. Como resultado de ello, las mezclas poliméricas con materiales de carga con un índice de absorción de aceite bajo presentan viscosidades menores que las mezclas poliméricas preparadas con materiales de carga con un índice de absorción de aceite mayor. Esto es aplicable a las masas poliméricas en fusión y a las resinas reactivas líquidas a temperatura ambiente antes de su reticulación completa, incluso en caso de altos niveles de carga de hasta un 80%.

Si el producto así caracterizado se incorpora en una resina de poliéster insaturada (para abreviar: resina PI), las viscosidades medidas son muy inferiores a las de mezclas que contienen productos comparativos comercialmente disponibles a la misma concentración. Correspondientemente, con el producto preparado según la invención también se pueden preparar mezclas con un mayor nivel de carga que todavía presentan un flujo muy alto. Si se comparan las viscosidades relativas, el producto preparado según la invención con un nivel de carga de un 50% en peso presenta una viscosidad aproximadamente un 60% más baja que los productos estándar.

Si el hidróxido de aluminio secado mediante el método arriba descrito se incorpora en una matriz polimérica termoplástica a través de procedimientos de fusión, el material compuesto resultante presenta las bajas viscosidades de fusión esperadas, determinadas como índice de flujo de fusión. Este efecto se observa con y sin utilizar los mediadores de fases de bajo peso molecular usuales, tal como lo determinan las series de concentraciones analizadas en un ejemplo de un copolímero de acetato de etilvinilo (para abreviar: EVA o copolímero EVA) y un aminosilano (véase el Ejemplo 4). Para ello se eligieron relaciones fijas de material de carga y polímero, pero proporciones variables de amino-silano. El producto preparado según la invención se comparó con productos estándar comercialmente disponibles. Como era de esperar, el producto preparado según la invención presenta un índice de flujo de fusión claramente superior en todo el intervalo de concentraciones. El incremento porcentual con respecto al producto estándar oscila entre el 20% y el 40%.

Con el hidróxido de aluminio producido según la invención se produjeron materiales compuestos poliméricos que, como mezclas poliméricas básicas simples, poseen gran importancia técnica para su utilización como materiales ignífugos libres de halógenos en cubiertas para cables o para su aislamiento. Además de las excelentes propiedades mecánicas y piroretardantes, los materiales compuestos de plástico resultantes presentan excelentes propiedades de flujo en fusión. Este mayor índice de flujo en fusión o menor viscosidad son especialmente llamativos en comparación con productos estándar del grupo de los hidróxidos de aluminio cristalinos finísimos comercialmente disponibles.

Esta fuerte mejora de las propiedades de flujo en fusión en caso de materiales compuestos con alto nivel de carga es una condición previa básica para poder alcanzar altas velocidades de extrusión al aplicar estos materiales ignífugos sobre conductores eléctricos. En el Ejemplo 9 se muestran los resultados obtenidos con una extrusión de dos mezclas de plástico sobre un conductor de cobre. Durante el procesamiento del producto preparado según la invención en las correspondientes mezclas se determinó una presión de fusión más baja y una temperatura de fusión inferior, permaneciendo constantes los demás parámetros, es decir, la misma velocidad de rotación del husillo de la extrusora y la misma velocidad de salida, en comparación con el material compuesto que contenía un producto comparativo comercialmente disponible. Para los especialistas familiarizados con la extrusión, este resultado significa que esta mezcla se puede procesar para producir hilos o cables aislados a mayores velocidades de extrusión o de salida aumentando la velocidad de rotación del husillo.

Como opción a las bajas viscosidades de fusión con niveles de carga normales, también se puede aumentar el nivel de carga para obtener composiciones poliméricas aún más ignífugas. En este caso, la viscosidad de fusión y las propiedades mecánicas se pueden mantener en un nivel normal, lo que no es posible cuando se utilizan productos estándar.

La invención se explica más detalladamente a continuación mediante diversos ejemplos. Los Ejemplos 1 y 2 presentan los productos preparados según la invención.

Los Ejemplos 3 a 9 son ejemplos comparativos que muestran las ventajas de los productos preparados según la invención.

## Ejemplos

*Ejemplos 1 y 2 describen la preparación según la invención de los productos*

**Ejemplo 1**

- 5 La torta procedente del filtrado de un hidróxido de aluminio finamente cristalizado con una superficie específica de aproximadamente 3 m<sup>2</sup>/g y una humedad residual de aproximadamente un 50% en peso se introdujo en un equipo de secado y molienda mediante los elementos de transporte habituales. La carga de sólidos era de 200 kg/h. En el equipo se introdujo aire caliente a una temperatura de entrada de 270 - 290°C. El caudal de aire era de 5000 Bm<sup>3</sup>/h. La velocidad de rotación del rotor se ajustó a 80 m/seg. El producto seco se separó a través de un filtro de producto de dimensiones suficientes y se extrajo a través de una esclusa de rueda celular.
- 10 La Tabla 1 resume las propiedades más importantes del polvo así obtenido y las compara con las propiedades de tres productos ignífugos comercialmente disponibles basados en hidróxido de aluminio finísimo. El producto comparativo B se obtuvo a partir del mismo hidróxido finísimo con humedad de filtrado que el producto A preparado según la invención.
- 15 El producto A preparado según la invención y los productos comparativos B, C y D se sometieron a un ensayo de absorción de agua según Baumann. Los aparatos necesarios y el procedimiento de medida están descritos en H. Baumann GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium, cuaderno 6, junio de 1967, páginas 540-542, y también en H. Baumann, Fette, Seifen, Anstrichmitte, 68, 1966, 741-743.
- 20 La Figura 1 muestra la absorción de agua en función de la duración del ensayo de los productos ignífugos comparados. Los productos se saturan de agua después de 5 - 15 minutos. Una mayor duración del ensayo no produce ningún aumento adicional en la absorción de agua. El producto según la invención A muestra una absorción de agua como mínimo un 36% menor que la de los productos comparativos. Este valor coincide con los valores de absorción de aceite. El producto A ya está saturado con un 21% (0,21 g de ácido oleico por 1 g de material de carga), los productos comercialmente disponibles no se saturan hasta alcanzar un 27 - 35%.
- 25

Tabla 1)

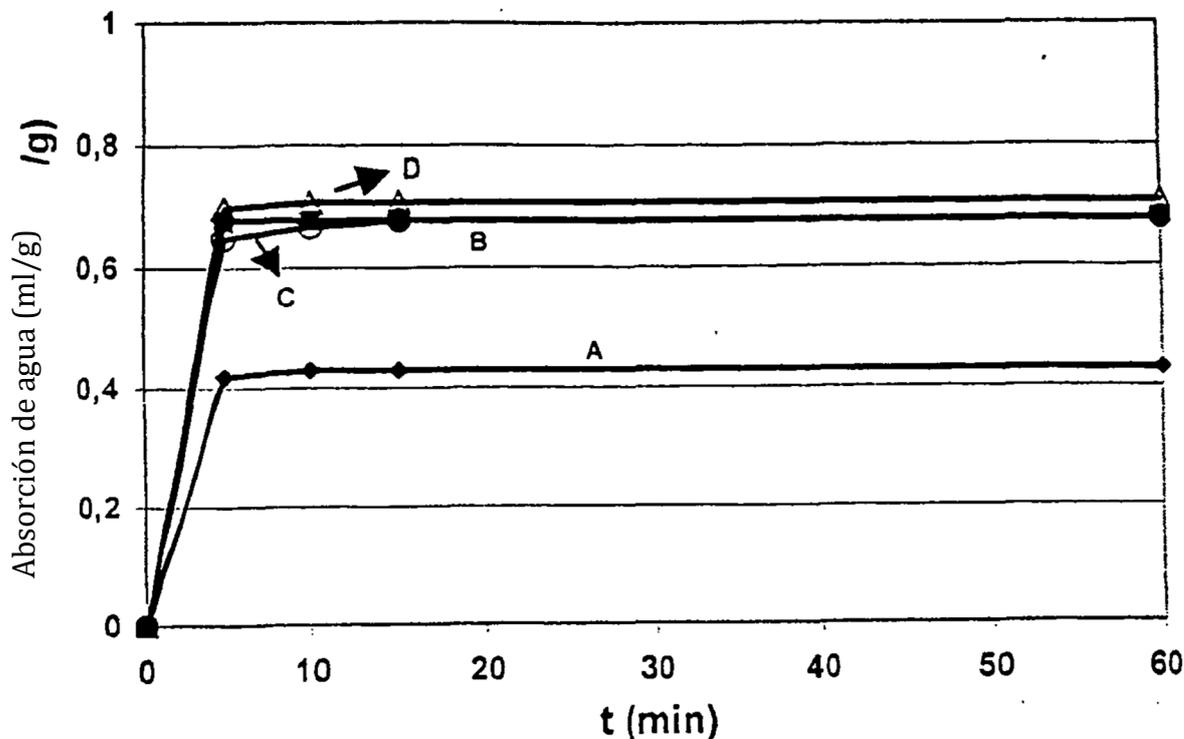
Propiedad	Método	"Hidróxido de aluminio – 4 m <sup>2</sup> /g"			
		Producto A	Producto B	Producto C	Producto D
d90 (µm)	Granulometría	0,5	0,5	0,6	0,6
d50 (µm)	Granulometría	1,2	1,4	1,6	1,6
d10 (µm)	Granulometría	2,6	3,2	3,4	5,3
BET (m <sup>2</sup> /g)	DIN 66131	3,8	3,1	3,5	4,6
Proporción bohemita	XRD	1 %	-	-	-
Humedad (%)	DIN EN ISO 787-2	0,19	0,19	0,24	0,23
Índice abs. de aceite (%)	DIN EN ISO 787-5	21	27	29	35
Abs. de agua (ml/g)	según Baumann	0,43	0,68	0,68	0,71

- 30 d90 describe el valor granulométrico al que el 90% de todas las partículas son mayores.  
d50 describe el diámetro medio de grano y, con ello, el valor al que el 50% de todas las partículas son mayores y el 50% de todas las partículas son menores.  
d10 describe el valor granulométrico al que el 10% de todas las partículas son mayores.
- 35
- 40
- 45

Figura 1

Absorción de agua según Baumann correspondiente al producto A preparado según la invención y a los productos comercialmente disponibles B, C y D

5



10 **Ejemplo 2**

La torta de un filtrado de un hidróxido de aluminio finamente cristalizado con una superficie específica de aproximadamente 5 m<sup>2</sup>/g y una humedad residual de aproximadamente un 53% en peso se introdujo en un equipo de secado y molienda mediante los elementos de transporte habituales. La carga de sólidos era de 200 kg/h. En el equipo se introdujo aire caliente a una temperatura de entrada de 250 - 280°C. El caudal de aire era de 5000 Bm<sup>3</sup>/h. La velocidad de rotación del rotor se ajustó a 2000 - 3000 r.p.m. El producto seco se separó a través de un filtro de producto de dimensiones suficientes y se extrajo a través de una esclusa de rueda celular.

15  
20 La Tabla 2 resume las propiedades más importantes del polvo E así obtenido y las compara con las propiedades del producto comercialmente disponible F. Además, se muestran los datos de un producto G preparado a partir del mismo hidróxido finísimo con humedad de filtrado que el producto E preparado según la invención, pero mediante el procedimiento en el que se basa el producto comercialmente disponible F.

25 El producto E preparado según la invención y el producto comercial F y también el producto G se sometieron a un ensayo de absorción de agua según Baumann. La Figura 2 muestra la absorción de agua de los dos materiales de carga en función de la duración del ensayo. Los productos se saturan de agua después de 5 - 15 minutos. Una mayor duración del ensayo no produce ningún aumento adicional de la absorción de agua. El producto según la invención E muestra una absorción de agua como mínimo un 27% menor que la de los productos F y G. Este valor coincide con los valores de absorción de aceite. El producto E ya está saturado con un 24%, el producto F no se satura hasta alcanzar un 34%. El producto G, con un 31%, también muestra un índice de absorción de aceite aproximadamente un 30% mayor que el del producto E preparado según la invención.

35

40

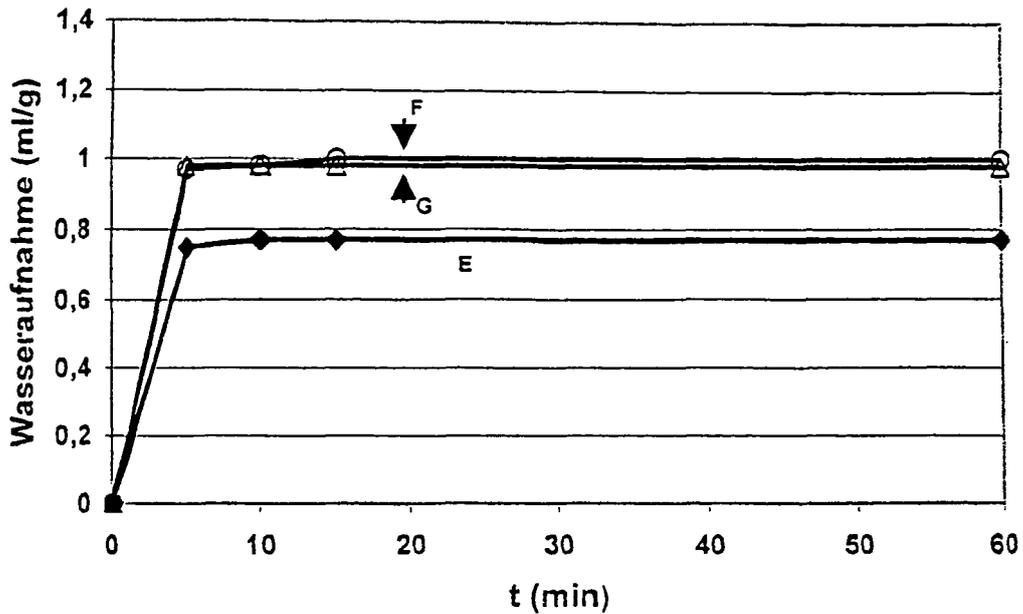
Tabla 2)

Propiedad	Método	"6m <sup>2</sup> /g hidróxido de aluminio"		
		Producto E	Producto F	Producto G
d90 (µm)	Granulometría láser	0,5	0,5	0,6
d50 (µm)	Granulometría láser	0,9	1,1	1,1
d10 (µm)	Granulometría láser	2,6	2,7	2,4
BET (m <sup>2</sup> /g)	DIN 66131	6,9	6,0	5,2
Proporción bohemita	XRD	1 %	-	-
Humedad (%)	DIN EN ISO 787-2	0,19	0,40	0,26
Índice aceite (%)	DIN EN ISO 787-5	24	34	31
Abs. de agua (ml/g)	según Baumann	0,77	1,00	0,98

Absorción de agua (ml/g)

Figura 2

5 Absorción de agua según Baumann correspondiente al producto E preparado según la invención y a los productos comparativos F y G



Ejemplo 3

10 Al producto A preparado según la invención y los productos comparativos B, C y D se incorporaron, por mezcla en Palapreg P17, una resina de poliéster insaturada, fabricante BASF AG. Para incorporar el material de carga se utilizó un agitador de tipo IKA-RE 166. Se mezclaron proporciones en masa iguales de Palapreg P17 y del material de carga durante 3 minutos a 3500 r.p.m. y a continuación de nuevo durante 2 minutos a 5500 r.p.m., de modo que se produjo una mezcla finamente distribuida con un nivel de carga de un 50% en peso. La resina

cargada así obtenida se termostatóizó durante 2 h a 22°C y a continuación se midió en un viscosímetro Brookfield RVT a 20 r.p.m. (se utilizó el husillo 6). En la Tabla 3 se confrontan los resultados.

5

Tabla 3)

10

15

Producto ignífugo	Viscosidad absoluta (Pas)	Viscosidad relativa
Ninguno	3,81	1
Producto A	32,4	8,5
Producto B	95,2	25,0
Producto C	99,0	26,0
Producto D	>200*	-

\* En este caso la medida se realizó con el husillo 7 y se alcanzó el final del intervalo de medición.

20

El producto A muestra la viscosidad más baja con diferencia. Los productos B y C son 3 veces más viscosos. El producto D ya no se puede medir con los aparatos utilizados, dado que su viscosidad es demasiado alta.

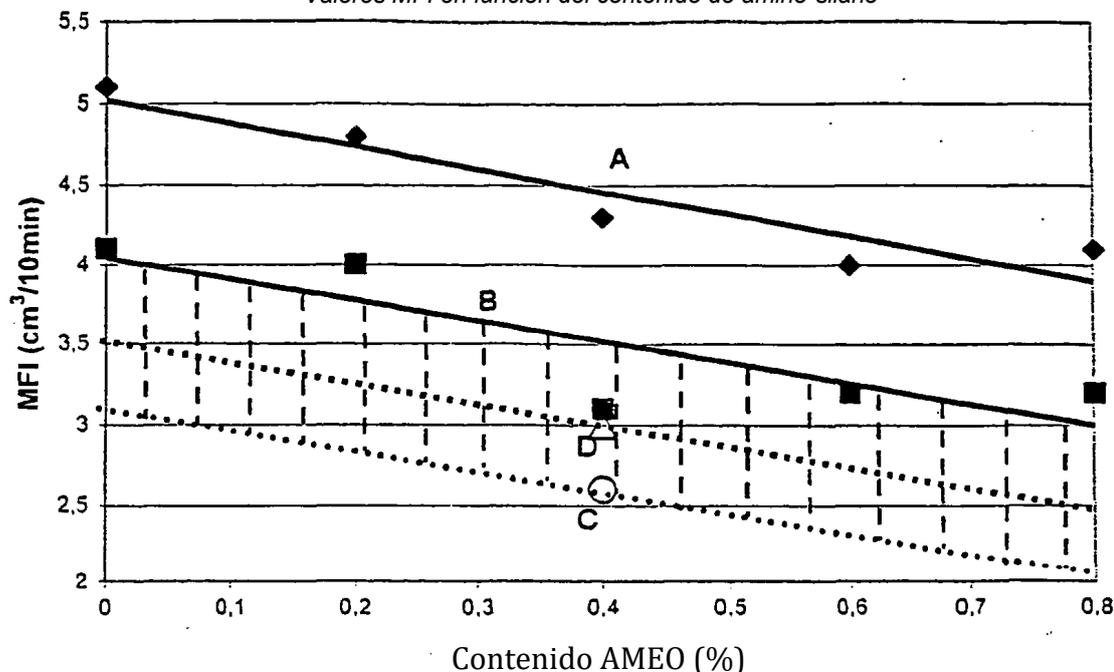
25

**Ejemplo 4**

30

El producto A preparado según la invención y los productos comparativos se incorporaron en un copolímero EVA con un contenido en acetato de vinilo del 19% en peso. La cantidad del material de carga se mantuvo en un valor constante de un 61,3% en peso, el contenido del amino-silano utilizado como mediador de fases (Dynasylan AMEO, fabricante Degussa AG) variaba. Las mezclas se prepararon en una amasadora de dispersión de tipo LDUK 1,0 de la firma Werner und Pfleiderer. Las medidas del índice de flujo de fusión según ASTM D 1238 se realizaron en un Melt Flow Tester 6942 (190°C/21,6 kg). La Figura 3 muestra la relación entre los índices de flujo de fusión obtenidos.

Figura 3  
Valores MFI en función del contenido de amino-silano



35

40

El producto A muestra en todos los casos los valores MFI más altos. El desarrollo de los valores de los productos A, B, C y D desciende en paralelo cuando aumenta el contenido de amino-silano.

Ejemplos 5 a 10 resumen los resultados del análisis, obtenidos con compuestos termoplásticos de interés para los usuarios

**Ejemplo 5**

5 La Tabla 4 resume la composición y los datos característicos más importantes de compuestos de plástico basados en un copolímero EVA con un contenido en acetato de vinilo del 19% en peso. Los productos ignífugos comparados son hidróxidos de aluminio cristalinos finísimos con una superficie específica de aproximadamente 4 m<sup>2</sup>/g según BET. Las tres calidades de hidróxido de aluminio confrontadas con el tipo preparado según la invención corresponden a productos comercialmente disponibles.

10 La mezcla se preparó en una amasadora de dispersión de tipo LDUK 1,0 de la firma Werner und Pfeleiderer. Las piezas de ensayo para los análisis posteriores se recortaron por troquelado en placas producidas en una prensa Schwabenthan de tipo Polystat 300S mediante el procedimiento de presión y fusión. Las pruebas mecánicas según DIN 53504 se realizaron en una máquina de prueba de resistencia a la tracción de tipo Tiratest 2705. El índice de flujo de fusión según ASTM D 1238 se determinó mediante Melt Flow Tester 6942 y el índice límite de oxígeno según ISO 4589 (ASTM D 2863) se determinó en una FTA de la firma Stanton Redcroft.

Tabla 4

Composición	4.1	4.2	4.3	4.4
Scorene UL 00119	38,3	38,3	38,3	38,3
Dynasylan AMEO	0,4	0,4	0,4	0,4
Producto A	61,3			
Producto B		61,3		
Producto C			61,3	
Producto D				61,3
Σ	100	100	100	100
Resistencia a la tracción (MPa)	13,5	13,6	13,5	12,2
Alargamiento de rotura (%)	210	210	193	181
LOI (%O <sub>2</sub> )	38,2	37,6	36,3	37,5
MFI (cm <sup>3</sup> /10min) ; 21,6kg /160°C	1,6	1,1	1,0	1,2
MFI (cm <sup>3</sup> /10min) ; 21,6kg /190°C	4,2	3,1	2,6	3,0

20 Scorene UL00119 es un copolímero EVA de ExxonMobil. Dynasylan AMEO es un amino-silano de Degussa AG.

Resistencia a la tracción por medición de tensión-dilatación según DIN 53504.

Alargamiento de rotura por medición de tensión-dilatación según DIN 53504.

25 LOI Limiting oxygen index (índice límite de oxígeno) según ISO 4589.

MFI Melt flow index (índice de flujo de fusión) según ASTM D 1238.

30 La comparación muestra que el producto A preparado según la invención presenta los mejores valores de los cuatro productos comparados. Junto con unas excelentes propiedades mecánicas, el índice de flujo de fusión (MFI) de la formulación 4.1 es como mínimo un 35% mayor que el de los materiales comparativos.

**Ejemplo 6**

35 La Tabla 5 resume la composición y los datos característicos más importantes de compuestos de plástico basados en un copolímero EVA con un contenido en acetato de vinilo del 26% en peso. Los productos ignífugos comparados son hidróxidos de aluminio cristalinos finísimos con una superficie específica de aproximadamente 4 m<sup>2</sup>/g según BET. Las tres calidades de hidróxido de aluminio confrontadas con el tipo preparado según la invención corresponden a productos comercialmente disponibles.

40 La preparación de los compuestos y las piezas de ensayo se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 5.

También en esta formulación, el hidróxido de aluminio preparado según la invención muestra el índice de flujo de fusión más alto con diferencia. El valor es como mínimo un 25% mayor que el de las calidades estándar (véase 5.1 en comparación con 5.2-5.4).

Tabla 5

Composición	5.1	5.2	5.3	5.4
Escorene UL 00226	38,3	38,3	38,3	38,3
Dynasylan AMEO	0,4	0,4	0,4	0,4
Producto A	61,3			
Producto B		61,3		
Producto C			61,3	
Producto D				61,3
Σ	100	100	100	100
Resistencia a la tracción (MPa)	12,6	12,2	12,0	10,5
Alargamiento de rotura (%)	243	256	221	220
LOI (%O <sub>2</sub> )	37,1	36,1	36,7	37,1
MFI (cm <sup>3</sup> /10min) ; 21,6kg	3,8	3,0	2,6	3,1
MFI (cm <sup>3</sup> /10min); 21,6kg /	10,6	8,5	7,0	7,2
Escorene UL00226 es un producto de ExxonMobil.				

5 **Ejemplo 7**

La Tabla 6 resume la composición y los datos característicos más importantes de compuestos de plástico basados en un copolímero EVA con un contenido en acetato de vinilo del 19% en peso. En este ejemplo se compararon hidróxidos de aluminio cristalinos finísimos con una superficie específica de aproximadamente 6 m<sup>2</sup>/g según BET. El tipo preparado según la invención se preparó correspondientemente al procedimiento descrito en el Ejemplo 2. Éste se confrontó con una calidad de hidróxido de aluminio comercialmente disponible.

La preparación de los compuestos y las piezas de ensayo se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 5.

15 También en esta comparación se muestran las propiedades de fusión superiores del producto E preparado según la invención. Además de unos valores de alargamiento de rotura mejores, el producto E preparado según la invención presenta unos valores de MFI como mínimo un 68% mayores que los del producto F, dependiendo de las condiciones de medida.

Tabla 6

Composición	6.1	6.2
Escorene UL 00119	38,3	38,3
Dynasylan AMEO	0,4	0,4
Producto E	61,3	
Producto F		61,3
Σ	100	100
Resistencia a la tracción (MPa)	14,7	14,8
Alargamiento de rotura (%)	173	152
LOI (%O <sub>2</sub> )	42,6	42,7
MFI (cm <sup>3</sup> /10min); 21,6kg	1,0	0,5
MFI (cm <sup>3</sup> /10min) ; 21,6kg	2,7	1,6

20

**Ejemplo 8**

La Tabla 7 resume la composición y los datos característicos más importantes de compuestos de plástico basados en un copolímero EVA con un contenido en acetato de vinilo del 26% en peso. Se compararon los dos hidróxidos de aluminio cristalinos finísimos del Ejemplo 7 con una superficie específica de aproximadamente 6

## ES 2 619 205 T3

m<sup>2</sup>/g según BET. La preparación de los compuestos y las piezas de ensayo se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 5.

- 5 De nuevo, el producto E preparado según la invención presenta buenas propiedades mecánicas, un valor LOI alto y un índice de flujo de fusión muy alto.

Tabla 7

Composición	7.1	7.2
Escorene UL 00226	38,3	38,3
Dynasylan AMEO	0,4	0,4
Producto E	61,3	
Producto F		61,3
Σ	100	100
Resistencia a la tracción (MPa)	14,9	15,2
Alargamiento de rotura (%)	206	184
LOI (%O <sub>2</sub> )	42,3	40,6
MFI (cm <sup>3</sup> /10min) ; 21,6kg /160°C	2,6	1,7
MFI (cm <sup>3</sup> /10min) ; 21,6kg /190°C	7,3	3,9

### Ejemplo 9

- 10 La Tabla 8 resume la composición y los datos característicos más importantes de un compuesto de plástico basado en una mezcla PE/EVA (EVA con un contenido en acetato de vinilo del 26% en peso). Los productos ignífugos comparados son hidróxidos de aluminio cristalinos finísimos con una superficie específica de aproximadamente 4m<sup>2</sup>/g según BET. Las tres calidades de hidróxido de aluminio confrontadas con el tipo preparado según la invención corresponden a los productos comercialmente disponibles utilizados en el Ejemplo 4 y el Ejemplo 5.

15 La preparación de los compuestos y las piezas de ensayo se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 5.

- 20 Los resultados de este compuesto confirman de nuevo el resultado del aumento del índice de flujo de fusión obtenido en los ejemplos anteriores.

Tabla 8

Composición	8.1	8.2	8.3	8.4
Exxon Mobile LL 1004 YB	9,66	9,66	9,66	9,66
Escorene Ultra 00226	29	29	29	29
Silquest FR-693	0,8	0,8	0,8	0,8
Silquest PA-826	0,30	0,30	0,30	0,30
Interox TMCH-75-AL	0,04	0,04	0,04	0,04
Irganox 1010	0,20	0,20	0,20	0,20
Producto A	60			
Producto B		60		
Producto C			60	
Producto D				60
Σ	100	100	100	100
Resistencia a la tracción (MPa)	8,5	8,7	8,6	7,4
Alargamiento de rotura (%)	200	187	143	118
LOI (%O <sub>2</sub> )	36,8	35,6	33,4	33,5

MFI (cm/10min) ; 21,6kg /160°C	6,8	5,2	5,1	5,0
<p>Exxon Mobile LL 1004 YB es un LLDPE de ExxonMobil.                  Silquest FR-693 es un vinilsilano éster de Osi Specialities.                  Silquest PA-826 es un polidimetilsiloxano modificado con vinilo.                  Interlox TMCH-75-AL es una solución al 75% de peroxipivalato de terc-amilo en compuestos alifáticos, fabricante Peroxid Chemie.                  Irganox 1010 es un termoestabilizador de Ciba SC ((tetraquis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritrita)</p>				

5 **Ejemplo 10**

Para los siguientes análisis se eligió el producto comparativo con los mejores valores comparativos según la Tabla 8.

10 La Tabla 9 muestra los resultados de los ensayos de tensión-dilatación y las determinaciones del índice de flujo de fusión en los compuestos de formulaciones 8.1 y 8.2 preparados mediante un procedimiento modificado en comparación con el Ejemplo 9.

15 En este caso, la mezcla polimérica se preparó en una amasadora Buss-ko de tipo MDK/E46-11D. Las piezas de ensayo para las pruebas mecánicas se troquelaron de bandas extrudidas producidas en una extrusora monohusillo (ED 30-GL de la firma Extrudex).

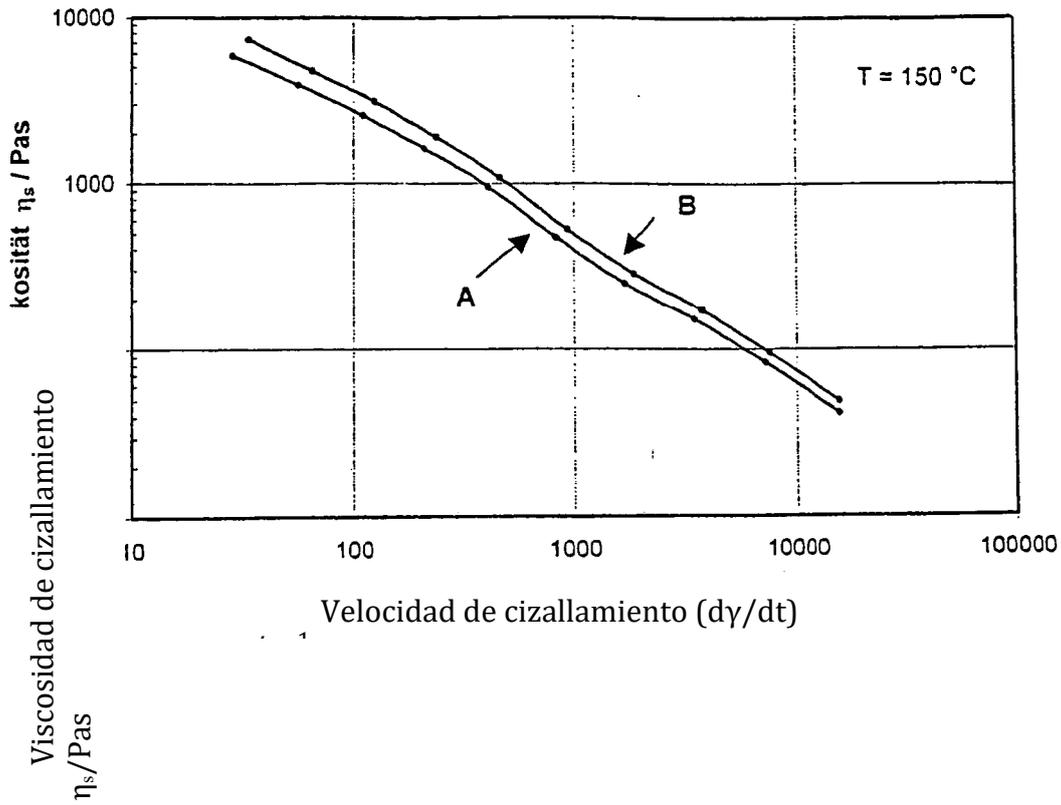
20 Tanto los valores mecánicos como el índice de flujo de fusión mejoran con este modo de preparación en comparación con los valores indicados en la Tabla 7. También en este caso es destacable el alto MFI del compuesto que contiene el producto preparado según la invención.

Tabla 9

Producto ignífugo utilizado	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento de rotura (%)	MFI (cm <sup>3</sup> /10min) 21,6kg /160°C
Producto A	10,2	258	9,4
Producto B	10,4	264	5,9

25 Con los dos compuestos así preparados se realizaron medidas reológicas de fusión en un reómetro capilar (producto industrial Bohlin, tipo Rosand RH7-2, temperatura de medida 150°C). La Figura 4 muestra la viscosidad de cizallamiento en función del índice de cizallamiento.

*Figura 4) Viscosidad de cizallamiento de los compuestos indicados en la Tabla 8*



5

10

15

Coincidiendo con los valores MFI, la composición que contiene el producto A preparado según la invención presenta una viscosidad de fusión inferior a la del producto comparativo B en todo el intervalo de velocidades de cizallamiento.

20

Los dos compuestos de plástico se extrudieron adicionalmente sobre un conductor de cobre redondo fino con una sección de 0,5 mm<sup>2</sup>. Estos ensayos se realizaron en una extrusora Francis Shaw equipada con un husillo BM ("Brevet Maillefer" = Patente Maillefer). La Tabla 10 muestra los parámetros de ensayo más importantes.

25

El compuesto que contiene el hidróxido de aluminio preparado según la invención se puede aplicar sobre el conductor de cobre con una presión menor y una temperatura de fusión menor a la misma velocidad de extracción o de extrusión. A la inversa se puede decir que es posible aumentar la velocidad de extracción del hilo de cobre aislado mediante un aumento de la velocidad de rotación del husillo a más de 30 r.p.m. y, con ello, aumentar la presión y la temperatura de fusión, por ejemplo, al nivel ajustado en el caso del compuesto que contiene el producto comparativo B y una velocidad de rotación del husillo de 30 r.p.m. Sin embargo, la instalación de ensayo en la que se realizaron los ensayos aquí descritos no estaba dimensionada para velocidades de extracción más altas.

30

Tabla 10

Material de carga	Magnitudes fijas			Parámetros ajustados	
	Velocidad de extracción (m/min)	Velocidad de rotación del husillo (r.p.m)	Diámetro de boquilla interior/exterior	Temperatura de fusión (°C)	Presión de fusión (bar)
Producto A	650	30	0,85 / 1,4	151	750
Producto B	650	30	0,85 / 1,4	168	800

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la preparación de un agente ignífugo consistente en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas:
- 10 - superficie específica según BET 3 - 5 m<sup>2</sup>/g  
 - diámetro medio de grano d50 1,0 - 1,5 μm  
 - humedad residual 0,1 - 0,4%  
 - índice de absorción de aceite 19 - 23%  
 - absorción de agua 0,4 - 0,6 ml/g
- o consistente en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas:
- 15 - superficie específica según BET 5 - 8 m<sup>2</sup>/g  
 - diámetro medio de grano d50 0,8 - 1,3 μm  
 - humedad residual 0,1 - 0,6%  
 - índice de absorción de aceite 21 - 25%  
 - absorción de agua 0,6 - 0,8 ml/g
- 20 caracterizado porque un hidróxido de aluminio húmedo por filtración con un diámetro medio de grano de 0,8 - 1,5 μm, obtenido por precipitación y filtración, es sometido a un procedimiento de secado y molienda en un caudal turbulento de aire caliente circulante,
- 25 consistiendo el equipo de secado y molienda en un rotor montado fijo sobre un eje macizo que gira a una velocidad periférica de 40 – 140 m/seg, que junto con un alto caudal de aire de 3000 – 7000 Bm<sup>3</sup>/h hace que el aire caliente circulante de 150 - 450°C forme remolinos a un número Reynold de > 3000,
- 30 aumentando la superficie según BET en al menos un 20% manteniendo en gran medida la distribución de diámetro de grano
- 35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, la velocidad periférica del rotor es de > 60 m/seg, para convertir los aglomerados contenidos en el hidróxido de aluminio húmedo por filtración en cristales primarios
- 40 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el caudal de aire es mayor que 5000 Bm<sup>3</sup>/h, la temperatura de > 270°C y la velocidad periférica del rotor de > 70 m/seg, convirtiendo las partículas de hidrargilita en la superficie en bohemitas
- 45 4. Procedimiento para la preparación de una composición polimérica ignífuga por medio de una mezcla de
- a) 20 – 60% en peso de un polímero termoplástico y/o reticulado o reticulable y/o elastómero
- y
- 50 b) 40 – 80% en peso de un agente ignífugo producido por el procedimiento según las reivindicaciones 1 – 3, que consiste en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas
- superficie específica según BET 3 - 5 m<sup>2</sup>/g  
 - diámetro medio de grano d50 1,0 - 1,5 μm  
 - humedad residual 0,1 - 0,4%  
 - índice de absorción de aceite 19 - 23%  
 - absorción de agua 0,4 - 0,6 ml/g
- 55 o en un hidróxido de aluminio con las siguientes características físicas:
- superficie específica según BET 5 - 8 m<sup>2</sup>/g  
 - diámetro medio de grano d50 0,8 - 1,3 μm  
 - humedad residual 0,1 - 0,6%  
 - índice de absorción de aceite 21 - 25%  
 - absorción de agua 0,6 - 0,8 ml/g
- 60 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el hidróxido de aluminio según 1 b) presenta una estructura hidrargilita con un 0,5 - 1,5% adicional de bohemitas.

**6.** Procedimiento según las reivindicaciones 4 o 5 en el que el polímero descrito en a) procede del grupo de las poliolefinas, polímeros vinílicos, copolímeros o terpolímeros, y también polimetacrilatos injertados, cauchos naturales o sintéticos y mezclas de los mismos.