(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 628 890**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/08	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01)
C08K 3/32	(2006.01)
C08K 5/5419	(2006.01)
C08L 31/04	(2006.01)
C08L 83/06	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2013** **PCT/EP2013/000376**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014** **WO14121804**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2013** **E 13705102 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2954006**

(54) Título: **Composición polimérica ignífuga**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.08.2017

(73) Titular/es:

ITALMATCH CHEMICALS S.P.A. (100.0%)
Via Magazzini del Cotone, 17, Modulo 4
16128 Genova (GE), IT

(72) Inventor/es:

ZUCCHELLI, UGO

(74) Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 628 890 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

Composición polimérica ignífuga

Objeto de la invención

La invención divulga composiciones poliméricas termoplásticas o reticuladas libres de halógeno que comprenden una poliolefina y/o una poliolefina que contiene comonómeros polares y una combinación de hidróxidos metálicos e hipofosfito inorgánico como un sinérgico, y opcionalmente otros ingredientes. Estas composiciones muestran un equilibrio superior de propiedades ignífugas en comparación con las formulaciones libres de halógeno correspondientes ya conocidas. Los artículos moldeados obtenidos utilizando la composición polimérica según la presente invención son útiles en una amplia gama de aplicaciones de moldeo por inyección y de extrusión, especialmente cables.

Antecedentes de la invención

Los compuestos de halógeno orgánico son utilizados de forma generalizada para impartir capacidad ignífuga a polímeros orgánicos.

Sin embargo, el halógeno orgánico genera compuestos muy corrosivos a base de halógeno y otros gases durante la combustión, desarrollan un humo oscuro en un caso de incendio, y se están convirtiendo en un tema de preocupación medioambiental, por lo que los compuestos ignífugos libres de halógeno ejercen cada vez más atracción.

Los hidróxidos metálicos, en particular el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio, son materiales ignífugos de carga no tóxicos y no corrosivos para polímeros, generan poco humo cuando arden y, por estas razones, representan la elección ideal para compuestos respetuosos con el medioambiente, o para una aplicación crítica como cables sin halógenos. Su efecto ignífugo está basado en la descomposición endotérmica y en una interacción adicional del residuo óxido en el polímero, dejando una “carbonización protectora”.

La aplicación principal para hidróxidos metálicos es en hilos y cables, los polímeros básicos utilizados son el polietileno de baja densidad (LLDPE), el etilvinil acetato (EVA) y las poliolefinas. La experiencia muestra que, en general, es necesario un nivel de carga de aproximadamente 55% en peso de copolímero de EVA que contiene un 18% de acetato de vinilo para satisfacer los requisitos básicos de capacidad ignífuga en algunas aplicaciones. Sin embargo, muy a menudo para cumplir estándares estrictos, se requieren valores muy superiores, por ejemplo hasta un 65% de material de carga. Una desventaja en el uso de hidróxidos metálicos es claramente el elevado nivel de carga requerido, que a menudo tiene como resultado propiedades mecánicas reducidas al igual que una eficacia reducida de extrusión debido a viscosidades de procesamiento crecientes. Por lo tanto, se ha dedicado mucho trabajo en la mejora tanto de la eficacia de los hidróxidos metálicos como compuestos ignífugos como en las propiedades mecánicas y de procesabilidad de tales compuestos regulando las propiedades del hidróxido metálico (tratamientos superficiales, morfología mejorada) al igual que regulando la formulación (uso de agentes de acoplamiento de material polimérico de carga y aditivos adyuvantes de procesamiento).

Un enfoque, para mejorar los rendimientos ignífugos y las propiedades físicas de polímeros cargados de hidróxido metálico es incluir coaditivos (también denominados sinérgicos) en la formulación polimérica.

Anteriormente se ha descrito el uso de los aditivos denominados “formadores de carbonización” en poliolefinas y caucho como un sinérgico de hidróxidos metálicos.

Por ejemplo, es bien conocido el uso de borato de cinc, que puede mejorar las propiedades generales ignífugas, como se documenta, por ejemplo, en “Recent advances in the use of zinc borate in flame retardancy of Eva” (Polymer degradation and Stability 64 (1999) 419-425).

Además, los molibdatos metálicos tienen cierta eficacia en la promoción de la formación de carbonización, según se documenta, por ejemplo, en “Enhanced FR performance enabled by magnesium hydroxide with metal molybdate in EVA” (Wire and Cable compound Proceedings of the 58th International Wire and Cable Symposium, pp. 569-576).

Los polidimetilsiloxanos (PDMS), también denominados siliconas o aceites de silicona o gomas o cauchos de silicona, como tal o en forma de mezclas básicas son utilizados habitualmente para mejorar el procesamiento de compuestos con carga de hidratos y mejorar el aspecto superficial. Además de su función adyuvante de procesamiento, también se conoce que los PDMS actúan como sinérgico ignífugo, como se documenta, por ejemplo, en los documentos US4731406, EP0466193, EP0402904.

Más recientemente, se ha demostrado que el fosfinato metálico orgánico utilizado con alfaolefinas/acetato de vinilo que tienen un contenido definido de acetato de vinilo e hidróxidos metálicos aumenta el rendimiento ignífugo; véase, por ejemplo, el documento WO 2011/076760 cedida a Lanxess. Según el documento WO 2011/076760, una combinación de hidróxidos metálicos y fosfinato metálico orgánico está limitada a polímeros compuestos de alfaolefinas/acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo en el intervalo desde un 40% hasta un 90% en

peso. Es más difícil volver ignífugas a las alfaolefinas que contienen menos de un 40% en peso de acetato de vinilo, a pesar de que son utilizadas habitualmente en compuestos de cable debido a sus beneficios en las propiedades mecánicas y de procesamiento. Por lo tanto, existe la necesidad de mejorar la capacidad ignífuga de las composiciones que contienen hidróxido metálico incluso en un intervalo más amplio de contenido de acetato de vinilo.

Evaluación de la capacidad ignífuga

Las propiedades ignífugas pueden ser bien evaluadas mediante mediciones con calorímetro cónico.

Hace tiempo que el calorímetro cónico (ASTM E 1354/ISO 5660) es una herramienta útil para los técnicos de prevención contra incendios e investigadores interesados en un análisis cuantitativo de la inflamabilidad de materiales. Sigue siendo uno de los ensayos a escala experimental más útiles que intenta simular las condiciones de incendios del mundo real.

El calorímetro cónico aporta un análisis cuantitativo al investigar parámetros como:

- HRR = Difusividad térmica (kW/m2)
- TTI = Tiempo hasta la ignición (s).
- THR = Difusividad térmica total (kW/m2)

Por ejemplo, el HRR pico es un parámetro importante que puede ser utilizado para medir la intensidad del fuego. A veces una o más mediciones seleccionadas proporcionan información útil en escenarios de normas sobre incendios, y los ejemplos específicos más relevantes son FIGRA o FPI:

- FIGRA = velocidad de propagación del fuego (kW/m2s) = HRR pico/tiempo hasta HRR pico
- FPI = índice de propagación del fuego (m2s/kW) = TTI/HRR pico

Cuanto mayor sea el valor del FPI o menor sea el valor de la FIGRA, mayor sería la clasificación de seguridad del producto. A pesar de que no hay un acuerdo generalizado en la industria acerca de qué parámetro es el más significativo, se ha correlacionado con éxito el calorímetro cónico en muestras de cable con ensayos de incendio a escala real.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es una composición polimérica, en particular una composición de poliolefina, que no contiene halógeno, que comprende un hipofosfito inorgánico como un sinérgico con respecto a materiales de carga y agentes ignífugos bien conocidos de hidróxido metálico. Sorprendentemente, pequeñas cantidades de hipofosfito mejora los rendimientos ignífugos sin aumentar la cantidad total del agente ignífugo y de su sinérgico. Sin estar limitados a ninguna teoría, se piensa que, tras arder, los productos de descomposición de hipofosfitos metálicos reaccionan con el hidróxido metálico creando una intensa carbonización en el residuo sólido que es menos permeable al oxígeno y, por lo tanto, puede detener la propagación de la llama.

Sorprendentemente, se ha demostrado que las combinaciones de hipofosfito metálico y de hidróxido según la presente invención tienen mayores rendimientos con respecto al fosfinato metálico orgánico cuando se utilizan incluso como agentes ignífugos en alfaolefinas con un contenido de acetato de vinilo inferior a un 40% en peso.

Descripción detallada de la invención

La presente invención versa acerca de una composición polimérica que contiene una combinación ignífuga de un hipofosfito inorgánico, un hidróxido metálico, un polímero o mezclas poliméricas y, opcionalmente, otros aditivos como agentes de acoplamiento, adyuvantes de procesamiento, materiales de carga, agentes/coagentes reticulantes, estabilizadores y pigmentos.

Hipofosfitos inorgánicos

Las sales metálicas de ácido hipofosforoso, también denominadas fosfinatos inorgánicos o hipofosfitos inorgánicos (estado de valencia del fósforo = +1) son conocidas como aditivos ignífugos eficaces libres de halógeno para polímeros.

Los hipofosfitos tienen la siguiente fórmula química:

$Me(H_2PO_2)_n$

en la que: “n” es un número entero que varía desde 1 hasta 4 dependiendo de la valencia del metal Me. El metal es cualquier átomo que pertenezca a los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica de los elementos.

El hipofosfito de sodio y de calcio está disponible comercialmente de manera generalizada y normalmente es producido reaccionando el hidróxido metálico correspondiente con fósforo amarillo, como, por ejemplo:

$P_4 + 2Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_2)_2 + CaHPO_3 + PH_3$

Los hipofosfitos de metales distintos de calcio y sodio se producen normalmente mediante una reacción de ácido hipofosforoso con el hidróxido metálico o mediante una reacción de intercambio con las sales metálicas solubles correspondientes (véase, por ejemplo, “Hypophosphorus Acid and its salts”, Russian Chemical Review, 44 (12), 1975). La elección de hipofosfitos es sometida a un número de factores críticos. En particular, los hipofosfitos adecuados deben caracterizarse por una estabilidad térmica suficiente para sobreponerse a un procesamiento de fusión a una temperatura superior a aproximadamente 200ºC. En caso de que no formen hidratos, deben ser utilizados en la forma anhidra correspondiente y no deben ser higroscópicos cuando se exponen sucesivamente a una humedad ambiental. Ejemplos de tales hipofosfitos son hipofosfito de aluminio (CAS 7784-22-7), hipofosfito de calcio (CAS 7789-79-9), hipofosfito de manganeso (10043-84-2), hipofosfito de magnesio (CAS 10377-57-8), hipofosfito de cinc (CAS 15060-64-7), hipofosfito de bario (CAS 171258-64-3). Para el fin de la presente invención, los más preferentes son los hipofosfitos de aluminio y de calcio.

El hipofosfito de aluminio, correspondiente a la fórmula química $Al(H_2PO_2)_3$, es producido actualmente por Italmatch Chemicals Spa (“Phoslite IP-A”) en forma de un polvo blanco con un nivel reducido de humedad, una pureza elevada y diversos PSD adecuados para un procesamiento termoplástico.

El hipofosfito de calcio, correspondiente a la fórmula química $Ca(H_2PO_2)_2$ también es producido actualmente por Italmatch Chemicals Spa (“Phoslite IP-C”).

Los hipofosfitos de aluminio y de calcio, siendo polvos inflamables como la mayoría de hipofosfitos anhidros, son comercializados a menudo como polvos secos mezclados con otros agentes ignífugos sólidos, en mezcla básica o en forma de pasta, para hacer más sencillas las operaciones de transporte y de manipulación.

Se han descrito en la técnica materiales poliméricos termoplásticos de moldeo que contienen hipofosfitos como compuestos ignífugos.

En el documento WO 2005/044906 se han descrito policarbonatos que contienen hipofosfitos como compuestos ignífugos. El policarbonato no se encuentra dentro del fin de la presente invención. En el documento WO 2005/075566 se han descrito poliamidas que contienen hipofosfitos como compuestos ignífugos. Las poliamidas no se encuentran dentro del fin de la presente invención. Según el documento WO 2007/010318 se hacen ignífugos los polímeros de poliolefinas, en particular composiciones de polipropileno, al incorporar una mezcla sinérgica de hipofosfito inorgánico y de compuestos orgánicos halogenados. Sin embargo, los compuestos halógenos generan gases muy corrosivos a base de halógeno y otros gases durante la combustión, y se están convirtiendo en un tema de preocupación medioambiental, por lo que las composiciones de polímeros de olefina que contienen halógeno no se encuentran en el objeto de la presente invención. Según el documento WO 2009/010812, las composiciones poliméricas, en particular poliésteres o poliamidas, que comprenden hipofosfitos recubiertos de hidratos inorgánicos y/o sales orgánicas, muestran un buen rendimiento ignífugo, pero, al mismo tiempo, han mostrado una degradación polimérica reducida en comparación con una composición polimérica correspondiente que comprende hipofosfitos no recubiertos. La proporción reivindicada entre hipofosfito y un recubrimiento de hidrato metálico se encuentra en el intervalo 100/1 a 5/1 en peso. Tales hipofosfitos recubiertos, cuando son aplicados a poliolefinas, poliolefinas polares y cauchos reticulados no muestran resultados satisfactorios en términos de capacidad ignífuga en comparación con formulaciones existentes a base de hidróxidos metálicos. Al aumentar drásticamente el contenido de hidróxido metálico en el sistema, reduciendo así la proporción entre hipofosfito e hidróxido metálico en el intervalo desde 5/1 hasta 1/3 en peso, se empeoró aún más la capacidad ignífuga.

Sorprendentemente, según la invención, se ha descubierto que cuando la cantidad de hipofosfito metálico en el sistema es inferior a la proporción: hipofosfito metálico a hidróxido metálico 1/3 en peso, se mejora la capacidad ignífuga en comparación con las formulaciones existentes a base de hidróxido metálico.

Los hipofosfitos en el intervalo de la composición según la presente invención son agentes ignífugos nuevos cuando se utilizan como sinérgico de hidróxidos metálicos, específicamente en poliolefinas y poliolefinas polares.

Hidróxido metálico

Los hidróxidos metálicos, que también pueden ser denominados hidratos metálicos, son agentes ignífugos a base de sales de hidróxidos metálicos o moléculas de hidróxidos metálicos, que pueden liberar agua tras ser calentados, es decir en el intervalo desde aproximadamente 200ºC hasta aproximadamente 400ºC. Ejemplos son el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio, tanto de origen sintético como natural y con tamaños de partícula y tratamientos superficiales distintos. Otros compuestos son boehmita (óxido-hidróxido de aluminio) o también

hidróxidos de doble capa, que pueden ser denominados hidrotalcita. También hay en el alcance de la presente invención una mezcla de los distintos hidróxidos con otros materiales de carga (no hidratos) como carbonato cálcico o caolín calcinado o silicatos minerales o carbonato de magnesio o huntita o hidromagnesita naturales. En particular, a menudo se emplea carbonato cálcico para reducir el coste y mejorar las propiedades mecánicas y de procesamiento del compuesto.

Polímero y mezclas poliméricas

En la composición de la invención el polímero es al menos una poliolefina, al menos una poliolefina polar o una mezcla de al menos una poliolefina con al menos una poliolefina polar.

Se utiliza el término poliolefina tanto para homo como para copolímeros de olefina. Ejemplos de poliolefinas incluyen homopolímeros o copolímeros de etileno, propileno, buteno, hexeno, isopreno, octeno. Las posibles poliolefinas incluyen: PP (polipropileno), LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno de baja densidad lineal), VLDPE (polietileno de muy baja densidad), MDPE (polietileno de densidad media), HDPE (polietileno de alta densidad), EPR (caucho de etileno-propileno), EPDM (monómero de etileno propileno dieno) y plastómeros o elastómeros de poliolefina como etileno 1-octeno o etileno 1- hexeno producidos con tecnología de catalizadores de sitio único.

Se utiliza la expresión poliolefinas polares para copolímeros de olefina con comonómeros polares, como acetato de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos, ácidos acrílicos, ácido metacrílico, acrilonitrilo y estireno. Ejemplos de poliolefinas polares incluyen EVA (etileno y acetato de vinilo), EVM (cauchos de monómero de etileno-vinilo, el segmento de copolímeros de EVA con un contenido de acetato de vinilo entre un 40% y un 90%), EBA (etileno y acrilato de butilo), EEA (etileno y acrilato de etilo), EMA (etileno y acrilato de metilo), NBR (caucho de nitrilo butadieno), SBR (caucho de estireno butadieno).

Es particularmente preferente, según la presente invención, que la poliolefina polar comprenda un copolímero de etileno con acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo desde un 4% hasta un 80%, más preferentemente desde un 14% hasta un 50%.

Las poliolefinas polares, dependiendo de su contenido de monómero polar, confieren buenas propiedades ignífugas, y pueden ser utilizadas en combinaciones con poliolefinas, confiriendo a la composición polimérica resultante propiedades interesantes adicionales, tales como buena procesabilidad, mejores propiedades eléctricas y de resistencia térmica.

Agentes de acoplamiento

Un agente de acoplamiento polimérico es un polímero que enlaza un material inorgánico de carga, por ejemplo hidrato de aluminio o de magnesio, a la matriz polimérica. En cualquier caso, la adición de un nivel elevado de material de carga reducirá el alargamiento en el punto de rotura, y la resistencia del polímero. Para superar las desventajas de la adición de materiales de carga, se tienen que añadir agentes de acoplamiento para reducir la repelencia de los polímeros y de los materiales de carga, respectivamente. Como resultado, el material de carga se adherirá mejor a la matriz polimérica y mejorará las propiedades del material compuesto final (principalmente resistencia y dispersión). Debido a que una dispersión mejorada del material de carga puede mejorar la capacidad ignífuga evitando un goteo y mejorando la consistencia de la carbonización, también se puede considerar a los agentes de acoplamiento coadyuvantes ignífugos. Los polímeros maleados son una familia bien conocida de polímeros funcionalizados utilizados como agentes de acoplamiento. Pueden ser preparados directamente mediante polimerización o mediante modificación durante la formulación (este procedimiento también es denominado extrusión reactiva). También se utilizan silanos o aminosilanos para mejorar la adhesión entre el material de carga y la matriz polimérica. Un ejemplo es el viniltrimetoxisilano.

Adyuvantes de procesamiento

En el campo industrial, el término “siliconas” hace referencia, normalmente, a fluidos o gomas de polidimetilsiloxanos lineales o ramificados (PDMS), utilizados como un adyuvante de procesamiento para mejorar la extrusión, el aspecto superficial, la resistencia a la abrasión, el rozamiento. También son utilizados a menudo como adyuvante ignífugo. Los aceites o gomas de siliconas están disponibles, en general, en forma de mezclas básicas o están soportados en materiales inertes de carga con un área superficial elevada, como la sílice. También es posible utilizar PDMS vinílicos insaturados junto con iniciadores por radicales para un injerto *in situ* en el polímero.

Según la presente invención, una composición polimérica particularmente útil comprende hidróxido de aluminio o de magnesio, carbonato cálcico. El hipofosfito de aluminio, agentes de acoplamiento y polidimetilsiloxano. Esta composición mostró mejoras significativas cuando se utilizó en procedimientos de extrusión para un aislamiento de cables. La composición según la invención es utilizada de forma ventajosa en una vaina de cable para baja, media o alta tensión, al igual que para un aislamiento eléctrico primario.

De nuevo, se utiliza la composición polimérica de la invención para un perfil extrudido para conductos de cable, revestimientos de tejado, paleta moldeada de carga, lona, revestimiento del suelo, revestimiento de muros. Según la presente invención, las composiciones poliméricas, en particular las composiciones de poliolefina, caracterizadas por la presencia de hidróxido metálico o hipofosfito metálico únicamente como agente ignífugo, los valores de FIGRA (en el primer caso, es decir, hidróxido metálico como único agente ignífugo) y los valores de FPI (en el segundo caso, es decir, hipofosfito metálico como único agente ignífugo) no son suficientemente buenos como para ser considerados ligeramente satisfactorios. Cuando aumentan las concentraciones de hidróxido metálico con respecto a la cantidad de hipofosfito metálico, los valores de FIGRA y de FPI tampoco son buenos. En cambio, en el caso en el que la proporción de hidróxido metálico/hipofosfito metálico en la composición polimérica es de 85/5 a 97/3 según la presente invención, sorprendentemente, los valores de FIGRA y de FPI son óptimos, en particular si se compara con los derivados de las composiciones según la técnica anterior.

En particular, se ha descubierto que, según la presente invención, se prefieren los siguientes valores de intervalo porcentual de hipofosfito metálico con respecto al % en peso total de la mezcla de hipofosfito metálico + hidróxido metálico:

- 1% hasta 33%
- 1% hasta 20%
- 1,5% hasta 9%
- 3% hasta 5%.

Parte experimental

Se prepararon los compuestos a escala de laboratorio en un mezclador Brabender de 100 cm^3 a 60 rpm durante 5 minutos. Se prensaron muestras de compuestos en placas con un grosor de 3 mm a 180 ºC durante 5 minutos para un análisis subsiguiente de calorímetro cónico. Cada medición documentada de calorímetro cónico es la media de 5 mediciones individuales llevadas a cabo con una irradiación de 35 kW/m2 en una máquina Stanton Redcroft. Este tipo de medición calcula, mediante un soporte lógico adecuado, los siguientes parámetros:

TTI = Tiempo hasta la ignición (kW/m2)

HRR = Difusividad térmica (kW/m2)

HRR pico = pico máximo de HRR (kW/m2)

THR = Difusividad térmica total (MJ/m2)

EHC = Difusividad térmica eficaz (MJ/kg)

Se calcularon la FIGRA y el FPI manualmente. Cuando la curva de HRR en función del tiempo muestra un segundo pico, y este segundo pico tiene mayor intensidad que el primer pico, significa un reinicio de la combustión. No se desea esta incidencia y, por lo tanto, se documenta en las siguientes tablas como la flecha de “Observación de la curva”, como “INVÁLIDO”.

Los materiales utilizados para preparar las composiciones sometidas a ensayo:

Polímeros

Greenflex MO 40 (Enichem, etileno y acetato de vinilo que tiene un contenido de VA = 19%), de aquí en adelante “EVA”

Exact 8201 (Dex Plastomers; plastómero de etileno 1-octeno con una dureza Shore A = 85 y MFR (190ºC, 2,16 kg) = 1 g/10 min), de aquí en adelante “Plastómero”

Hidratos metálicos

Magnifin H10 (Hidróxido de magnesio de Albemarle), de aquí en adelante “$Mg(OH)_2$”

Alcan Superfine (Hidróxido de aluminio de Alcan), de aquí en adelante “$Al(OH)_3$”

Aditivos ignífugos

Firebrake ZB (Borato de cinc de Borax), de aquí en adelante “ZnB”

Hipofosfito metálico

Phoslite IP-A (Hipofosfito de aluminio de Italmatch Chemicals), de aquí en adelante “IP-A”

Fosfinato orgánico

Exolit OP1230 (Dietilfosfinato de aluminio de Clariant), de aquí en adelante “OP1230”

Agente de acoplamiento

Compoline CO LL/05 (Auserpolimeri, LLDPE injertado con aproximadamente 0,5-1% de anhídrido maleico), de aquí en adelante “LLDPEg- MAH”

Adyuvantes de procesamiento

Silmaprocess AL1142A (Silma Srl, mezcla básica de aceite de silicona concentrada al 50%, basada en LLDPE), de aquí en adelante “PDMS MB”

Ejemplos

En los Ejemplos 2 y 3 (indicados en la siguiente Tabla 1 como E.2 y E.3) y en los Ejemplos comparativos 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9 (indicados en la siguiente Tabla 1 como C.1, C.4-C.9) (Tabla 1), se documentan los resultados del calorímetro cónico al igual que se calcularon la FIGRA y el FPI correspondientes para formulaciones a base de EVA con un 65% de carga total de material de carga en peso. Comparando C. 1 y C. 9, se puede observar que los valores de FPI de composiciones que contienen hipofosfito de aluminio (C.9) son peores que los de las composiciones que contienen una cantidad idéntica de hidróxido de aluminio (C.1). Comparando los valores de FIGRA y de FPI de C.7 y C.8 (realizados según el documento WO 2009/010812) con valores correspondientes documentados para el C. 9, se puede observar una mejora en las propiedades ignífugas, a pesar de que esta mejora no es suficiente para ser comparada con el valor del C. 1. El aumento de la proporción entre hidróxido de aluminio e hipofosfito de aluminio (C.6, C.5, C.4) reduce drásticamente las propiedades ignífugas en términos de los valores de FIGRA y de FPI. Sorprendentemente, E. 2 y E. 3 muestran una gran mejora con respecto al C. 1 en términos de valores de FIGRA y de FPI.

Tabla 1

	C. 1	E. 2	E. 3	C. 4	C. 5	C. 6	C. 7	C. 8	C. 9
EVA	35%	35%	35%	35%	35%	35%	35%	35%	35%
Al(OH)3	65%	63%	61%	52,5%	32,5%	12,5%	4%	2%	
IP-A		2%	4%	12,5%	32,5%	52,5%	61%	63%	65%
TTI (seg)	96	86	77	48	54	51	55	50	52
HRR pico (kW/m2)	235	145	115	276	284	258	140	137	150
Tiempo hasta HRR pico (seg)	169	145	108	123	130	128	137	133	137
FIGRA (cuanto menor, mejor)	1,40	1,00	1,06	2,24	2,18	2,01	1,02	1,03	1,09
FPI (cuanto mayor, mejor)	0,41	0,59	0,67	0,44	0,46	0,50	0,39	0,36	0,35

A partir de los anteriores datos es evidente que, aunque el valor de FIGRA del compuesto según C.9, que comprende hipofosfito de aluminio como el único agente ignífugo, es comparable con los valores correspondientes de compuestos según E.2 y E.3 según la presente invención, los valores de FPI de los compuestos según la invención mejoran significativamente.

En el Ejemplo 10 y en el Ejemplo comparativo 11 (Tabla 2) se documentan los resultados del calorímetro cónico para formulaciones a base de plastómero con un 55% de carga de hidróxido de magnesio. Los valores calculados de FIGRA y de FPI muestran el efecto beneficioso de la presencia de hipofosfito de aluminio en la composición según la presente invención (según el Ejemplo 10).

Tabla 2

	Ejemplo 10	Comparativo 11
Plastómero	39%	39%
LLDPE-g-MAH	4%	4%
PDMS MB	2%	2%
IP-A	2%	
Mg(OH)2	53%	55%
TTI (seg)	116	122
HRR media (kW/m2)	73	78
HRR pico (kW/m2)	181	204
Tiempo hasta HRR pico (seg)	175	170
THR (MJ/m2)	65	68
EHC (MJ/kg)	27	29
FIGRA (cuanto menor, mejor)	1,03	1,20
FPI (cuanto mayor, mejor)	0,64	0,60
Observación de la curva	VÁLIDO	VÁLIDO

En la Tabla 3, el Ejemplo comparativo 12 (C.12) hasta el Ejemplo comparativo 21 (C.21), se documentan los resultados del calorímetro cónico para una formulación a base de EVA con cargas del 65% de hidróxido de magnesio.

Los valores calculados de FIGRA y de FPI para composiciones poliméricas según el Ejemplo 13, cuando son comparados con los resultados obtenidos con las composiciones poliméricas según el Ejemplo comparativo 12 (C. 12), muestran el efecto beneficioso de hipofosfito de aluminio en la composición polimérica según la invención. Se pueden conseguir rendimientos similares con borato de cinc en vez de hipofosfito de aluminio, pero solo si se carga borato de cinc al 5% (C.14). Cuando se carga borato de cinc a la concentración correspondiente de hipofosfito de aluminio, es decir al 2%, se observa un reinicio de la llama (C. 15). El Ejemplo 18 en comparación con el Ejemplo comparativo 16 y el Ejemplo 13 muestran que un agente de acoplamiento, en presencia de hipofosfito de aluminio, mejora adicionalmente los rendimientos ignífugos. El Ejemplo comparativo 17 comparado con el Ejemplo 18 muestra la presencia de hipofosfito de aluminio junto con el hidróxido metálico puede proporcionar rendimientos superiores con respecto a composiciones análogas que comprenden fosfinato metálico orgánico. El Ejemplo 20 en comparación con el Ejemplo comparativo 19 muestra cómo mejora adicionalmente la presencia de un agente de acoplamiento y de polidimetilsiloxano los rendimientos ignífugos en presencia de hipofosfito de aluminio junto con el hidróxido metálico, mientras que su sustitución por borato de cinc en la misma composición no ofrece rendimientos similares (C. 21).

Tabla 3

	C.12	E.13	C.14	C.15	C.16	C.17	E.18	C.19	E.20	C.21
EVA	35%	35%	35%	35%	31%	31%	31%	29%	29%	29%
LLDPE-g-MAH					4%	4%	4%	4%	4%	4%
PDMS MB								2%	2%	2%
OP 1230						2%				

IP-A		2,00%					2%		2%	
Mg(OH)2	65%	63%	60%	63%	65%	63%	63%	65%	63%	60%
ZnB			5,0%	2%						5%
TTI (seg)	96	102	96	111	134	138	113	130	116	126
HRR media (kW/m2)	91	67	65	77	88	90	72	71	56	73
HRR pico (kW/m2)	235	134	131	(108)	199	(184)	139	(150)	105	139
Tiempo hasta HRR pico (seg)	169	126	125	(122)	175	(203)	159	(218)	177	209
THR (MJ/m2)	56	65	64	50	53	61	63	48	53	47
EHC (MJ/kg)	24,6	27	28	22	22	25	26	21	23	22
FIGRA (cuanto menor, mejor)	1,39	1,06	1,05	-	1,14	0,91	0,87	-	0,59	0,66
FPI (cuanto mayor, mejor)	0,40	0,76	0,73	-	0,67	0,75	0,81	-	1,1	0,91
Observación de la curva	VÁLIDO	VÁLIDO	VÁLIDO	INVÁLIDO	VÁLIDO	INVÁLIDO	VÁLIDO	INVÁLIDO	VÁLIDO	VÁLIDO

En la Tabla 4, se documentan los resultados del calorímetro cónico para una formulación a base de EVA con cargas al 65% de hidróxido de aluminio.

Las FIGRA y los FPI calculados para los Ejemplos 25 y 26 en comparación con resultados correspondientes obtenidos según los Ejemplos comparativos 22, 23 y 24 muestran el efecto beneficioso de hipofosfito de aluminio cuando se utiliza en combinación con hidróxidos metálicos.

Tabla 4

	C. 22	C. 23	C. 24	E. 25	E. 26
EVA	35%	35%	35%	35%	35%
Al(OH)3	65%	60%	63%	63%	61%
IP-A				2%	4%
ZnB		5%	2%		
TTI (seg)	96	96	101	86	77
HRR media (kW/m2)	91	77	73	76	60
HRR pico (kW/m2)	235	177	(122)	145	115
Tiempo hasta HRR pico (seg)	169	142	(163)	145	108
THR (MJ/m2)	56	62	60	66	48
EHC (MJ/kg)	24,6	25	25	26	26
FIGRA (cuanto menor, mejor)	1,40	1,25	-	1,00	1,06

FPI (cuanto mayor, mejor)	0,41	0,54	-	0,59	0,67
Observación de la curva	VÁLIDO	VÁLIDO	INVÁLIDO	VÁLIDO	VÁLIDO

En la Tabla 5, en los Ejemplos comparativos 27, 28, 30 y el Ejemplo 29, se documentan resultados del calorímetro cónico para una formulación a base de EVA con una carga al 55% de hidróxido de aluminio.

Se comparan los valores calculados de FIGRA y de FPI para composiciones poliméricas según los Ejemplos comparativos 27 y 30 con valores correspondientes obtenidos para composiciones poliméricas según la presente invención (Ejemplo 29). Se muestra el efecto beneficioso del hipofosfito de aluminio cuando se utiliza en combinación con hidróxidos metálicos, según la presente invención.

Se compara el Ejemplo comparativo 28 con el Ejemplo 29. La comparación muestra que el hipofosfito de aluminio utilizado como compuesto ignífugo junto con hidróxido metálico proporciona rendimientos superiores a las composiciones poliméricas con respecto a fosfinato metálico orgánico utilizado en formulaciones correspondientes.

Tabla 5

	C. 27	C. 28	E. 29	C. 30
EVA	41%	41%	41%	41%
LLDPE-g-MAH	4%	4%	4%	4%
IP-A			2%	
Al(OH)3	55%	53%	53%	53%
OP 1230		2%		
ZnB				2%
TTI (seg)	92	114	95	101
HRR media (kW/m2)	102	116	91	91
HRR pico (kW/m2)	192	(238)	179	201
Tiempo hasta HRR pico (seg)	156	(175)	154	168
THR (MJ/m2)	64	66	62	62
EHC (MJ/kg)	25	28	24	24
FIGRA (cuanto menor, mejor)	1,23	1,36	1,16	1,20
FPI (cuanto mayor, mejor)	0,48	0,48	0,53	0,50
Observación de la curva	VÁLIDO/INVÁLIDO *	INVÁLIDO	VÁLIDO	VÁLIDO/INVÁLIDO *
* 3 curvas de 5 muestran un segundo pico mayor que el primero				

En la Tabla 6, en los Ejemplos comparativos 31, 32, 34 y el Ejemplo 33 según la presente invención, se documentan resultados de calorímetro cónico para una formulación a base de EVA con cargas al 55% de hidróxido de magnesio.

Se comparan los valores calculados de FIGRA y de FPI para composiciones obtenidas según los Ejemplos comparativos 31 y 32 con valores correspondientes de composiciones poliméricas según la presente invención (Ejemplo 34). Se muestra el efecto beneficioso de hipofosfito de aluminio utilizado como agente ignífugo en combinación con hidróxido metálico.

El Ejemplo comparativo 32 en comparación con el Ejemplo 33 según la invención muestra que el hipofosfito de aluminio utilizado como agente ignífugo en formulaciones poliméricas según la presente invención, es superior al fosfinato metálico orgánico utilizado en formulaciones correspondientes.

Tabla 6

	C. 31	C. 32	E. 33	C. 34
EVA	41%	41%	41%	41%
LLDPE-g-MAH	4%	4%	4%	4%
IP-A			2%	
Mg(OH)2	55%	53%	53%	53%
OP 1230		2%		
ZnB				2%
TTI (seg)	127	121	110	129
HRR media (kW/m2)	122	125	112	135
HRR pico (kW/m2)	314	(277)	256	(345)
Tiempo hasta HRR pico (seg)	231	(193)	192	(251)
THR (MJ/m2)	65	66	64	64
EHC (MJ/kg)	27	27	25	26
FIGRA (cuanto menor, mejor)	1,36	1,44	1,33	1,38
FPI (cuanto mayor, mejor)	0,40	0,44	0,43	0,37
Observación de la curva	VÁLIDO	INVÁLIDO	VÁLIDO	INVÁLIDO

REIVINDICACIONES

1. Una composición termoplástica y/o reticulada en la que dicho polímero está seleccionado entre poliolefinas, poliolefinas polares o sus mezclas, que comprende una combinación de al menos un hipofosfito metálico y al menos un hidróxido metálico encontrándose la proporción entre hipofosfito metálico e hidróxido metálico en el intervalo entre 1/100 y 1/3 en peso.

2. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha proporción se encuentra en el intervalo entre 1/70 y 1/5 en peso.

3. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha proporción se encuentra en el intervalo entre 1/64 y 5/60 en peso.

4. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende, además, ingredientes y aditivos adicionales.

5. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho polímero está reticulado.

6. Una composición según la Reivindicación 1, caracterizada porque dicho hipofosfito metálico está seleccionado entre hipofosfito de aluminio o hipofosfito de calcio.

7. Una composición según la Reivindicación 1, caracterizada porque se selecciona dicho polímero entre: etileno y acetato de vinilo (EVA), etileno y acetato de butilo (EBA), etileno y acrilato de metilo (EMA) o sus mezclas.

8. Una composición según la Reivindicación 1, caracterizada porque se selecciona el hidróxido metálico entre hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio.

9. Una composición según la Reivindicación 4, caracterizada porque comprende un agente de acoplamiento polimérico.

10. Una composición según la Reivindicación 4, caracterizada porque comprende un copolímero con ácido acrílico.

11. Una composición según la Reivindicación 4, caracterizada porque comprende un polímero injertado con anhídrido maleico.

12. Una composición según la Reivindicación 4, caracterizada porque comprende un polidimetilsiloxano, aceite de silicona o goma de silicona.

13. Una composición polimérica termoplástica según la reivindicación 4, caracterizada porque comprende hidróxido de magnesio, carbonato cálcico, hipofosfito de aluminio, agentes de acoplamiento y polidimetilsiloxano, para ser utilizada en procedimientos de extrusión para un aislamiento de cables.

14. Una composición según la Reivindicación 1, para ser utilizada en vaina de cable para baja, media o alta tensión o para un aislamiento eléctrico primario.

15. Una composición según la Reivindicación 1 utilizada para un perfil extrudido de conductos de cable.

16. Una composición según la Reivindicación 1 utilizada para revestimientos de tejado.

17. Una composición según la Reivindicación 1 utilizada para una paleta moldeada de carga.

18. Una composición según la Reivindicación 1 utilizada para una lona.

19. Una composición según la Reivindicación 1 utilizada para un revestimiento del suelo.

20. Una composición según la Reivindicación 1 utilizada para un revestimiento de muros.