

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 520**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2012 PCT/IB2012/001392**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14013284**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2012 E 12745901 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2875069**

54 Título: **Composiciones ignífugas de PVC**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZUCHELLI, UGO

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 652 520 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

Composiciones ignífugas de PVC

La presente invención versa sobre composiciones de PVC plastificadas ignífugas libres de trióxido de antimonio.

Antecedentes de la invención

5 El cloruro de polivinilo (PVC) ocupa el tercer lugar entre los plásticos más producidos, después de polietileno y el polipropileno, y puede ser usado en la construcción. Puede ser hecho más blando y más flexible mediante la adición de plastificantes, siendo los ftalatos los usados de forma más generalizada, y en esta forma es usado en prendas de vestir y tapicería, aislamiento de cables eléctricos, productos inflables y muchas aplicaciones en las que sustituye al caucho. El escrutinio en curso de los ftalatos ha hecho que los productores de plastificantes se concentren en la
10 investigación y el desarrollo de plastificantes alternativos y aparentemente más seguros, generalmente denominados "plastificantes sin ftalatos".

El documento DE 10 2010 035103 da a conocer composiciones ignífugas que contienen fosfatos metálicos intercalados con triazina (Melamina, Melam y Melem) que tienen estructuras de marco abierto (estructuras abiertas), el uso de tales fosfatos metálicos y su preparación. Los compuestos descritos son usados como agentes ignífugos.

15 El documento WO 91/17207 da a conocer un procedimiento que emplea fosfito de calcio como fotoestabilizante y medida preventiva contra la sedimentación para el cloruro de polivinilo. También se da a conocer una composición de fosfito de calcio y cloruro de polivinilo. Se da a conocer el fosfito de calcio como aditivo del cloruro de polivinilo. Tiene dos ventajas: estabiliza el polímero contra la luz UV y es una medida preventiva contra la sedimentación.

20 El documento CN 101870790 da a conocer una composición estabilizante compuesta de Ca/Mg/Zn para PVC y procedimientos de preparación. Además, el estabilizante se prepara añadiendo zeolita funcional y un estabilizante auxiliar a base de sal de Ca, sal de Mg y sal de Zn, y comprenden principalmente compuestos complejos de Ca/Zn y Mg/Zn, zeolita funcional y estabilizantes auxiliares. En los detalles también se describe el procedimiento para la preparación de este estabilizante compuesto de Ca/Mg/Zn para PVC.

25 El documento WO 2012/113145 da a conocer una composición polimérica ignífuga que comprende, al menos, un polímero y una sal hipofosfito, estando tan termoestabilizada la sal hipofosfito en ciertas condiciones descritas que genera menos de 0,5 mL de fosfina por gramo de sal hipofosfito.

30 El documento WO 2012/113146 da a conocer una composición polimérica ignífuga que comprende al menos un polímero y una sal hipofosfito, estando tan termoestabilizada la sal hipofosfito en ciertas condiciones descritas que genera menos de 0,5 mL de fosfina por gramo de sal hipofosfito, comprendiendo la composición, además, al menos un aditivo que mejora las propiedades ignífugas.

El PVC es inherentemente resistente a las llamas. Debido a su alto contenido en cloro (57% en peso), el PVC no soportará la combustión en entornos normales, a no ser que contenga niveles elevados de modificadores de la inflamabilidad. Esta resistencia a la combustión hace del PVC el material preferido en muchas aplicaciones en las que la prevención de incendios es causa de inquietud.

35 Aunque el PVC por sí mismo tiene una ignifugidad sobresaliente, la mayoría de los plastificantes usados para impartir flexibilidad al polímero de PVC pueden poner en peligro esta importante característica técnica.

Por lo tanto, cuando se añaden plastificantes al polímero de PVC para hacerlo flexible y usarlo en muchas aplicaciones diferentes en las que su flexibilidad es una preocupación, también se le deben añadir agentes ignífugos adecuados para que el polímero de PVC resultante sea ignífugo de forma como mínimo satisfactoria.

40 En lo que sigue se indican los agentes ignífugos más usados.

45 El trióxido de antimonio es, probablemente el ignífugo más importante para el PVC, llevando muchos años en uso. El mecanismo más razonable para esta característica técnica se basa en el hecho de que el trióxido de antimonio probablemente reaccione con el HCl que se genera cuando arde el PVC, formando oxicloruros de antimonio que luego se descomponen en tricloruro de antimonio. El tricloruro de antimonio tiene un punto de ebullición de 283°C, y se cree que contribuye a la fase gaseosa durante la combustión del PVC, introduciendo en la llama así una fuente adicional de cloro. Esta es una posible explicación de la razón de por qué el uso de trióxido de antimonio en el PVC generalmente eleva el nivel de humo.

El trióxido de antimonio también produce beneficios en formulaciones de PVC que contienen bromo.

50 Ejemplos de compuestos ignífugos a base de bromo que se usan comúnmente en formulaciones de PVC son los ésteres de ftalatos bromados, tales como, por ejemplo, el tetrabromo dioctilftalato, que es descrito, por ejemplo, en el documento US 4.397.977. A pesar de que casi todos los ignífugos bromados añaden ignifugidad al PVC, los

problemas críticos relacionados con el uso de estos compuestos ignífugos son la compatibilidad con la matriz de PVC y su efecto en la estabilidad del compuesto.

5 Las parafinas cloradas también encuentran uso en formulaciones de PVC flexible. Como los ésteres de ftalatos bromados, las parafinas cloradas son usadas como plastificantes secundarios en la preparación de formulaciones de PVC flexible y actúan liberando halógeno in la fase de vapor para inhibir la combustión. Están disponibles en una amplia gama de contenido de cloro; sin embargo, las parafinas cloradas con contenidos en cloro del 40% al 60% son las comúnmente usadas en las formulaciones de PVC. Las parafinas cloradas de cadena larga con un 70% de cloración en peso son las que con mayor probabilidad se usarán en el futuro debido a su favorable perfil toxicológico. Pueden usarse parafinas cloradas sustituyendo parcialmente el trióxido de antimonio.

10 El borato de cinc puede ser usado como componente ignífugo en PVC, reemplazando parcialmente el trióxido de antimonio.

15 Los minerales hidratados, tales como el trihidrato de alúmina o hidróxido de magnesio, pueden ser muy eficaces como ignífugos en polímeros de PVC. Sin embargo, dependiendo de la cantidad de estos componentes en la formulación de PVC final, pueden afectar de manera adversa la flexibilidad del producto final, haciendo que se vuelva demasiado rígido. Los minerales hidratados actúan liberando durante la combustión los moles ligados de agua, apagando la zona del frente de llamas.

20 Los plastificantes de ésteres de fosfatos fueron, probablemente, los primeros aditivos ignífugos usados activamente en PVC. Los productos de aislamiento de hilos y cables, obtenidos usando ésteres de fosfatos como plastificantes, hallaron uso en aplicaciones militares durante la Segunda Guerra Mundial. Actualmente, los plastificantes de ésteres de fosfatos son usados como ignífugos primarios en formulaciones de PVC flexible transparente. También encuentran uso en la preparación de películas y láminas flexibles y otras aplicaciones significativas en las que los requisitos de los ensayos a la llama no pueden ser satisfechos con los productos ignífugos inorgánicos habituales.

25 Los compuestos de molibdeno, como el molibdato de cinc y el octamolibdato de amonio, o los compuestos de estaño, como hidroxiestannato o estannato de cinc, son agentes ignífugos con un efecto favorable en la opacidad del humo. También pueden ser usados para sustituir parcial o totalmente el trióxido de antimonio.

30 Aunque cada uno de estos materiales muestra varios inconvenientes significativos, muchos de los problemas pueden ser solucionados usando combinaciones sinérgicas de agentes ignífugos o diferentes combinaciones de ingredientes sinérgicos para lograr una ignifugidad superior (véanse, por ejemplo, los documentos EP0317849, JP-A-58 1856 37, FR 2448544, US 6087428, EP 900294 y WO91/01348) o incluso composiciones ignífugas de PVC exentas de trióxido de antimonio y/o con menor opacidad del humo (véanse, por ejemplo, los documentos US 6245846, US 5342874, US 2010/0003879, US 5227417 y US 4272427).

Actualmente, el antimonio es bastante caro y, a la tasa de producción minera del año 2000, puede mantener su disponibilidad no más de tres décadas (fuente: Departamento de Interior de EE. UU., Servicio Geológico de EE. UU., Open-File Report 03-019).

35 Lo primordial es que crecientes inquietudes globales medioambientales y de toxicidad en el mundo entero han llevado a la industria a buscar aditivos ignífugos que pudieran ser usados como alternativas válidas y significativas al trióxido de antimonio, que, en Europa, está clasificado en la categoría 3 como sustancia peligrosa para el hombre por sus efectos carcinogénicos potenciales (JOCE, 1994). Recientemente, la Comisión Medioambiental del Parlamento Europeo puso el trióxido de antimonio en el "Anexo III" de la RoHS, la lista prioritaria para la Restricción de Sustancias Peligrosas para equipos eléctricos.

40 En consecuencia, es importante encontrar agentes ignífugos alternativos reales y eficaces que sean capaces de reemplazar el trióxido de antimonio en formulaciones de PVC.

Objeto de la invención

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto ignífugo que puede ser usado como agente ignífugo en formulaciones de PVC y que es capaz de reemplazar completamente el trióxido de antimonio o cualquier otro compuesto a base de antimonio en las mismas formulaciones, manteniendo aún las mismas características deseadas de ignifugidad.

50 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar el uso de un compuesto ignífugo adecuado para formulaciones de PVC capaces de reemplazar el trióxido de antimonio o cualquier otro compuesto a base de antimonio en las mismas formulaciones.

Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar formulaciones de PVC plastificadas ignífugas libres de trióxido de antimonio que están caracterizadas por una procesabilidad satisfactoria, propiedades químicas y físicas muy buenas y reducida densidad del humo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un artículo de PVC que es ignífugo según los requisitos internacionales y que está libre de trióxido de antimonio o de cualquier otro compuesto a base de antimonio.

Descripción de la invención

5 Los ingredientes esenciales en las formulaciones de PVC son: resina de PVC, plastificante primario, plastificantes ignífugos primarios, plastificantes secundarios o aprestos, plastificante ignífugo secundario, estabilizantes, coestabilizantes, lubricantes, materiales de carga, colorantes, agentes ignífugos y otros aditivos.

Resina de PVC

10 Hay diferentes tipos de resinas de PVC agrupadas según el procedimiento de polimerización usado para su producción: PVC con calidad de suspensión, PVC con calidad de emulsión, PVC polimerizado en masa, PVC copolimérico, PVC clorado (CPVC). El PVC con calidad de suspensión es el tipo imperante de forma más generalizada, obtenido polimerizando gotitas de cloruro de vinilo en forma de monómero suspendidas en agua. Cuando la polimerización es completa, la suspensión espesa es centrifugada y la torta de PVC así obtenida es secada con cuidado mediante sistemas especiales de calentamiento para evitar la termodegradación de la resina no estabilizada. Las partículas tienen estructuras porosas que absorben fácilmente a los plastificantes. La estructura de las partículas de PVC puede ser modificada seleccionando agentes de suspensión adecuados y un catalizador de polimerización. Los tipos menos porosos son muy usados por aplicaciones de PVC rígido o no plastificado de gran volumen como tubos, ventanas, planchas para paredes y canalizaciones de PVC. En cambio, las calidades de suspensión con un tamaño de partícula más gruesa y estructuras muy porosas son capaces de absorber grandes cantidades de plastificante, formando así una mezcla seca a temperaturas relativamente bajas, tales como, por ejemplo, 80°C. El PVC con calidad de emulsión corresponde a la resina con calidad de pasta y es usado casi exclusivamente para plastisoles. La resina con calidad de pasta es un PVC de un tamaño muy fino de partícula producido secando por pulverización una emulsión de PVC en agua. Para ser producida, la resina con calidad de pasta necesita mucha más energía y es considerablemente más cara que la resina de suspensión. La resina con calidad de pasta tiene en su interior los productos químicos emulsionantes y los catalizadores. Por lo tanto, es menos pura que el PVC polimerizado en suspensión o que el polimerizado en masa. Las propiedades eléctricas de los plastisoles de resina de calidad de pasta son, por lo tanto, mucho más deficientes que las de los compuestos de resina de suspensión. La transparencia es más deficiente que el mismo parámetro en PVC en suspensión o en masa. La resina con calidad de pasta es compacta en estructura y no absorbe mucho plastificante a temperatura ambiente. Se precisan temperaturas que superan 160-180°C para introducir el plastificante en la resina durante su endurecimiento.

El PVC polimerizado en masa se obtiene por polimerización, lo que da la forma más pura de resina de PVC, ya que no se usan ningún agente emulsionante ni de suspensión. Las formulaciones de PVC así obtenidas son usadas principalmente en aplicaciones transparentes. Están disponibles principalmente en los grupos de menor valor K.

35 El PVC copolimérico es obtenido cuando se copolimeriza cloruro de vinilo con comonómeros tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, dando una gama de resinas con propiedades excepcionales, y son usadas en adhesivos o recubrimientos.

Las resinas de PVC se clasifican por su valor K, un indicador del peso molecular y del grado de polimerización.

Las K70-75 son resinas de valor K elevado, que dan las mejores propiedades mecánicas, pero son más difíciles de procesar. Precisan más plastificante para la misma blandura.

40 Las K65-68 son resinas de valor K medio, que son las más populares. Tienen un buen equilibrio de propiedades mecánicas y procesabilidad satisfactorias.

Las K58-60 son resinas de valor K bajo. Sus propiedades mecánicas no son tan satisfactorias, pero su procesamiento es el más sencillo.

45 Las K50-55 son resinas especiales que se fabrican especialmente para algunas aplicaciones de gran exigencia. Su procesamiento es el más sencillo.

El PVC clorado (CPVC) es PVC que ha sido clorado mediante una reacción de cloración por radicales libres. Esta reacción se inicia normalmente mediante la aplicación de energía térmica o UV utilizando diversos planteamientos. En el proceso, se descompone gas cloro formando cloro radical libre, al que entonces se hace reaccionar con PVC en una etapa posterior a la producción, esencialmente reemplazando con cloro una porción del hidrógeno del PVC. Dependiendo del procedimiento, se introduce en el polímero una cantidad distinta de cloro, permitiendo una forma medida de ajustar las propiedades finales. El contenido en cloro puede variar de un fabricante a otro; la base puede ser de solo un 56,7% de PVC hasta un 74% en masa, aunque la mayoría de las resinas comerciales de CPVC tienen un contenido en cloro del 63% al 69%.

Plastificantes primarios

Los plastificantes hacen más blanda la resina dura de PVC. Los plastificantes primarios tienen buena compatibilidad con las resinas de PVC y pueden ser absorbidos en grandes cantidades. En casos especiales, en las formulaciones de PVC para productos sumamente blandos pueden ponerse hasta 140-150 phr de plastificante primario. Phr se define como las partes en peso del ingrediente por cada 100 partes de resina de PVC. Casi todos los plastificantes son líquidos y tienen que ser absorbidos en resinas de suspensión mediante mezcladoras calentadas. Las mezcladoras de alta velocidad (que generan calor por rozamiento mientras mezclan) son los tipos más populares de equipo de mezcla en seco. Hay una gran variedad de elección de plastificantes primarios para PVC. Algunos de los requisitos que los plastificantes deben satisfacer son los siguientes: alta compatibilidad con el PVC, buenas propiedades plásticas, baja volatilidad, buenas propiedades de envejecimiento y estar libres de electrolitos.

Los plastificantes primarios más populares son los ésteres de ftalatos. Se hace reaccionar al ácido ftálico con diversos alcoholes para producir una familia de ftalatos que pueden ser usados como plastificantes primarios, entre los cuales el ftalato dioctílico (DOP) es el más popular. Otros plastificantes primarios importantes son los siguientes:

DINP = Diisonilftalato

TOTM = Triociltrimelitato

DIDP= Diisodecilftalato

DITP = Diisotridecilftalato

Los compuestos de PVC que precisan resistencia a bajas temperaturas pueden prepararse en combinación con ésteres del ácido ftálico y ácidos dicarboxílicos tales como dioctiladipato (DOA), dioctilacetato (DOZ) o dioctilsebacato (DOS). El número de átomos de carbono en el alcohol es importante para la modificación de propiedades.

También está aumentando el uso de plastificantes sin ftalatos debido a algunos perfiles toxicológicos favorables en comparación con el del ftalato clásico en uso desde hace muchos años. Por ejemplo, el dicarboxilato de di-isonilciclohexano (DINCH) fue desarrollado para ser usado en aplicaciones sensibles en las que la exposición a condiciones toxicológicas y a situaciones de inclemencia climática era causa de gran inquietud, tales como en la fabricación de juguetes, dispositivos médicos y envase de alimentos. También se usan citratos (o ésteres del ácido cítrico) en aplicaciones sensibles, dado que muestran una toxicología benigna. Los citratos han sido autorizados para ser usados en aplicaciones tales como recubrimientos de comprimidos farmacéuticos, dispositivos médicos, envases de alimentos (por ejemplo, vueltas de envoltorio de película de vinilo) y formulaciones cosméticas (por ejemplo, champú, desodorantes y fragancias). El plastificante de tereftalato es otro ejemplo de plastificante sin ftalato.

Plastificantes ignífugos primarios

Los plastificantes ignífugos a base de ésteres de fosfatos reemplazan eficazmente y evitan el uso del componente más inflamable; es decir, el propio plastificante. Los plastificantes de ésteres de fosfatos comúnmente disponibles son de tres tipos fundamentales: los fosfatos de triarilo, los fosfatos de alquilo y diarilo, y sus mezclas. Aunque la mayoría de los plastificantes de ésteres de fosfatos pueden ser usados como plastificantes primarios, suelen ser mezclados con plastificantes de ésteres de ftalatos de menor coste para obtener los rendimientos deseados con una carga mínima. Se requiere la mezcla porque son bastante más costosos que los plastificantes estándar, y también porque se caracterizan por propiedades deficientes a bajas temperaturas. Tienen la ventaja adicional de ser no pigmentantes y, por ende, pueden obtenerse formulaciones ignífugas transparentes.

Plastificantes secundarios (o aprestos)

Para la optimización de los precios de las formulaciones de PVC, se usan plastificantes secundarios (también denominados aprestos) tales como hidrocarburos aromáticos o aceites parafínicos. No es posible usar plastificantes secundarios como el único plastificante en PVC, debido a su baja compatibilidad, que causa migración y a sus propiedades deficientes a bajas temperaturas, por lo que tienen que ser usados conjuntamente con plastificantes primarios.

Plastificante ignífugo secundario

Se usan plastificantes secundarios que contienen halógeno, tales como parafinas cloradas o aceites clorados. La parafina o los aceites clorados también actúan como ignífugos. Las parafinas cloradas son viscosas y tienen una compatibilidad limitada. Al usar parafina clorada, es necesario sustituir el plastificante primario con el doble de parafina clorada para garantizar el mismo grado de plastificación. Los aceites clorados son menos viscosos y su eficacia plastificante es mejor, pero afecta adversamente a las tasas de gelificación. Las parafinas cloradas, especialmente combinadas con trióxido de antimonio, tienen un efecto negativo en la termoestabilidad y en la fotoestabilidad y en la resistencia a las temperaturas frías. También compuestos que contienen bromo tales como tetrabromo dioctil ftalato encuentran uso como plastificantes secundarios en formulaciones ignífugas de PVC. El

mecanismo ignífugo primario de estos compuestos bromados implica la liberación de halógeno (bromo) en la fase de vapor para inhibir la combustión. Dado que el bromo tiende a ser más activo en la fase de vapor que el cloro, el cual normalmente se genera a partir del PVC durante la combustión, a menudo se ven mejoras en la ignifugidad cuando este plastificante es usado en formulaciones de PVC flexible. Debido a su contenido en bromo, el tetrabromo dioctil ftalato tiende a desarrollar más humo que otros plastificantes durante la combustión.

Estabilizantes y coestabilizantes

Para ser procesado, el PVC debe ser estabilizado contra la acción del calor requerido a las temperaturas de procesamiento. Si el PVC fuera procesado como polímero puro, se descompondría rápida y completamente a la temperatura requerida para su moldeo o su extrusión (150°C - 200°C). Se proporciona la protección necesaria con la adición de termoestabilizantes. La molécula de PVC es inestable ante el calor y la luz. Calentar el PVC causa la ruptura de las cadenas del polímero, liberando ácido clorhídrico en estado gaseoso. El HCl cataliza una degradación adicional, liberando grandes cantidades de HCl corrosivo. Esta reacción autocatalítica se inicia a ca. 100°C, mientras que a 180°C aparece un intenso color marrón después de unos minutos.

Una mayoría de estabilizantes contienen elementos metálicos que reaccionan con el HCl e inhiben una degradación ulterior. Son sales metálicas, jabones o complejos. Los termoestabilizantes retardan la deshidrodescloración y la autooxidación y reducen la fragmentación por sustitución de defectos estructurales para grupos más estables en la cadena del polímero, neutralizan el ácido clorhídrico generado y bloquean los radicales libres formados durante el proceso de degradación. Las clases principales de los estabilizantes de PVC son mezclas complejas de jabones metálicos con coestabilizantes, antioxidantes, disolventes, lubricantes, etc. la mezcla más usada de metales son Ba/Zn y Ca/Zn. Los estabilizantes metálicos mezclados pueden ser líquidos o sólidos.

El aceite de soja epoxidizado es un ejemplo de coestabilizante que se usa muy a menudo, además de los estabilizantes de Ca/Zn. La exposición a la radiación ultravioleta también descompone las cadenas del polímero, pero es más lenta que la degradación por calor. Generalmente, los estabilizantes UV tienen altos coeficientes de absorción de la radiación UV en el intervalo de 290-315 nm, y ejercen su efecto a niveles de incorporación relativamente bajos.

Lubricantes

Los lubricantes son aditivos de procesamiento. Las acciones y los efectos de los lubricantes pueden dividirse en externos e internos; algún lubricante puede combinar ambas funciones. El efecto externo de la lubricación es la reducción del coeficiente de rozamiento y adhesión entre la composición de PVC caliente y las superficies de la máquina de procesamiento. El efecto interno básico de la lubricación es la disminución de la fricción interna de la composición, lo que reduce la viscosidad en estado fundido. Aunque las composiciones de PVC rígido generalmente requieren lubricante tanto interno como externo, en el PVC-P habitualmente solo se consideran los lubricantes externos, ya que en el PVC-P el plastificante también proporcionará la lubricación interna.

Materiales de carga

Ciertos minerales, especialmente algunos silicatos presentes de forma natural y carbonatos naturales, representan algunos de los materiales de carga usados de forma más generalizada para el PVC. Son usados, por ejemplo, en fórmulas de aislamientos y vainas para hilos y cables para reducir el precio del compuesto y para mejorar las propiedades eléctricas, así como otras. El carbonato cálcico puede proporcionar efectos favorables en el flujo y en el comportamiento del procesamiento de la masa de PVC. Se despliegan fundamentalmente tipos de carbonato cálcico tales como tiza, caliza y mármol de diversa finura. Sus superficies pueden estar tratadas o sin tratar. Las superficies tratadas llevan a una reducción de la absorción del material de carga por parte del plastificante.

Ignífugos

De aquellos que tienen forma de particulados sólidos, los de mayor interés son el trióxido de antimonio y su mezcla con borato de cinc. Son usados en baja proporción (hasta aproximadamente 10 phr), para no afectar drásticamente a las propiedades mecánicas y físicas del PVC. El trióxido de antimonio también actúa como pigmento blanco. Por lo tanto, su uso tiene un efecto drástico en la coloración de las formulaciones de PVC. El efecto se reduce en parte cuando se usa junto con boratos. El tamaño de las partículas de trióxido de antimonio desempeña un papel en las propiedades de pigmentación, ya que las calidades más gruesas son menos opacas y permiten el uso de una menor carga de pigmentos.

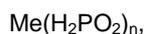
En aplicaciones en las que las propiedades pigmentantes del trióxido de antimonio sean un problema, el pentóxido de antimonio y el antimonato sódico son opciones disponibles. Aunque estos materiales son más caros que el trióxido de antimonio, encuentran uso en formulaciones tanto traslúcidas como transparentes. A diferencia del polímero que contiene trióxido de antimonio, son capaces de conferir al material resultante un índice de refracción similar al de la mayoría de los sistemas poliméricos.

Para implementar los efectos de estos aditivos, es necesaria una carga sustancial (por ejemplo, aproximadamente 40 - 100 phr o incluso más) con hidratos metálicos como hidróxido de aluminio o de magnesio, para que el efecto sobre las propiedades mecánicas, así como en ciertas otras propiedades del PVC, pueda ser considerable.

5 Sorprendentemente, los objetos de la invención se logran mediante composiciones de resina de PVC plastificada que comprenden al menos un hipofosfito inorgánico, también denominado sal metálica de ácido hipofosforoso o fosfinato inorgánico, además de los aditivos convencionales.

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

10 Los hipofosfitos tienen la fórmula química siguiente:



en la que:

"n" es un número entero que oscila entre 1 y 4, dependiendo de la valencia del metal Me. El metal es cualquier átomo perteneciente a los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica de los elementos.

15 Los hipofosfitos de sodio y calcio están disponibles comercialmente de forma generalizada y son producidos normalmente haciendo reaccionar al correspondiente hidróxido metálico en fósforo amarillo, como, por ejemplo:



20 Los hipofosfitos de metales distintos del calcio y el sodio son producidos normalmente mediante la reacción del ácido hipofosforoso sobre el hidróxido metálico o mediante una reacción de intercambio con las correspondientes sales metálicas solubles (véase, por ejemplo, "Hypophosphorus Acid and its salts", Russian Chemical Review, 44 (12), 1975). En la técnica se han descrito materiales de moldeo de poliamidas termoplásticas que contienen hipofosfitos; véanse, por ejemplo, los documentos WO 09/010812 y WO 2005/075566. Según el documento WO 09/010812, las composiciones poliméricas, en particular poliésteres o poliamidas, que comprenden hipofosfitos recubiertos con hidratos inorgánicos y/o sales orgánicas presentan un buen rendimiento ignífugo, pero, a la vez, presentaron una degradación reducida del polímero en comparación con una composición polimérica correspondiente que comprendía hipofosfitos no recubiertos.

Según el documento WO 2005/075566, una poliamida se vuelve ignífuga si comprende al menos hipofosfito de aluminio en el intervalo del 1% al 30% en peso.

30 Sin embargo, no consta que los hipofosfitos sean agentes ignífugos en polímeros plastificados que contienen halógenos, como el PVC.

La elección de los hipofosfitos está sujeta a varios factores críticos. En particular, los hipofosfitos adecuados deben estar caracterizados por una termoestabilidad suficiente para superar el procesamiento en estado fundido a una temperatura superior a aproximadamente 200°C. En caso de que sí formen hidratos, deben ser usados en la forma anhidra correspondiente y no deben ser higroscópicos cuando, posteriormente, sean expuestos a la humedad ambiental. Ejemplos de tales hipofosfitos son el hipofosfito de aluminio (CAS 7784-22-7), el hipofosfito de calcio (CAS 7789-79-9), el hipofosfito de manganeso (10043-84-2), el hipofosfito de magnesio (CAS 10377-57-8), el hipofosfito de cinc (CAS 15060-64-7) y el hipofosfito de bario (CAS 171258-64-3). Los más preferidos para el fin de la presente invención son los hipofosfitos de aluminio y de calcio.

40 El hipofosfito de aluminio, correspondiente a la fórmula química $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$, es producido actualmente por Italmatch Chemicals Spa ("Phoslite IP-A") en forma de polvo blanco con bajo nivel de humedad, elevada pureza y diversos PSD adecuados para el procesamiento termoplástico.

El hipofosfito de calcio, correspondiente a la fórmula química $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, también es producido actualmente por Italmatch Chemicals Spa ("Phoslite IP-C").

45 El hipofosfito de aluminio y el de calcio, siendo polvos inflamables como la mayoría de los hipofosfitos anhidros, son a menudo comercializados como polvos blancos mezclados con otros agentes ignífugos sólidos, en mezcla básica o en forma de pasta, para hacer más fáciles las operaciones de transporte y manipulación.

50 Los hipofosfitos son nuevos agentes ignífugos cuando son usados en formulaciones de PVC. Es posible usarlos ventajosamente junto con plastificantes primarios y secundarios ya existentes para dar formulaciones ignífugas de PVC exentas de trióxido de antimonio. En la siguiente parte experimental hay presentes varios ejemplos técnicos que aclararán adicionalmente el alcance de la invención.

Parte experimental

En los ejemplos documentados se usaron los siguientes componentes:

Polímero de PVC: PVC K70 (BASF)

Plastificante primario: DOP (Palatinol DOP)

Plastificantes ignífugos primarios: Ésteres de fosfato de alquilo y arilo (Santicizer 2148)

Plastificante ignífero secundario: Parafina clorada (Cereclor 70), éster de tetrabromoftalato (BroFlam 45-Z)

Estabilizantes: Ca/Zn (Repak G-NT/7526)

Coestabilizante: Aceite de soja epoxidizado (Reaflex EP/6)

Agentes ignífugos: Sb_2O_3 (PSD= 1-1,5 micrómetros), Campine Z O (Sb_2O_3 con PSD medio = 8-13 micrómetros), borato de cinc (Firebrake ZB), $Al(OH)_3$ (Martinal OL104)

Hipofosfito de aluminio: (Phoslite IP-A, fabricado actualmente por Italmatch Chemicals), indicado de aquí en adelante como "IP-A"

Hipofosfito de calcio: (Phoslite IP-C, fabricado actualmente por Italmatch Chemicals), indicado de aquí en adelante como "IP-C"

Ejemplos y Ejemplos comparativos 1-23

Los componentes documentados en las Tablas 1, 2 y 3 se mezclan en una Banbury (Braebender) de 10 cc de laboratorio a una temperatura de 185°C y a 60 rpm. Se moldean placas moldeadas por compresión a 190°C durante 10 minutos al grosor indicado en la tabla. La inflamabilidad se ha documentado según el procedimiento UL-94. Cuando los ensayos no satisfacen V0, V1 ni V2, se ha dado una clasificación NC. A menudo se da el índice de oxígeno (LOI) como expresión de la inflamabilidad. Esta unidad representa cuánto oxígeno debe haber presente en la atmósfera circundante para que el compuesto en general arda, por lo que, naturalmente, cuando mayor sea el LOI, mejor será la resistencia a la combustión. El LOI se mide según ASTM D2863.

Tabla 1: Ejemplos y Ejemplos comparativos 1-6

| | <i>Función</i> | Comp. 1 | Comp. 2 | Comp. 3 | Comp. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 |
|-----------------|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| PVC-K70 | <i>Resina</i> | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Palatinol DOP | <i>Plastificante primario</i> | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Repak G-NT/7526 | <i>Estabilizante</i> | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Reaflex EP/6 | <i>Coestabilizante</i> | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Phoslite IP-C | <i>Ignífero (invención)</i> | | | | | 3 | |
| Phoslite IP-A | <i>Ignífero (invención)</i> | | | | | | 3 |
| Sb_2O_3 | <i>Ignífero</i> | | 3 | | | | |
| Firebrake ZB | <i>Ignífero</i> | | | 3 | | | |
| Martinal OL104 | <i>Ignífero</i> | | | | 50 | | |
| UL-94 (1,6mm) | | NC | V0 | NC | V0 | V0 | V0 |
| LOI (3mm, %) | | 23,5 | 27,5 | 24 | 26 | 25,5 | 26 |

Comentarios a los Ejemplos y Ejemplos comparativos documentados en la Tabla 1

El Ejemplo comparativo 1 muestra cómo una formulación de PVC estándar que no comprende ningún agente ignífero (ni según la técnica anterior ni según la presente invención) no es clasificada según UL-94 en muestras de 1,6 mm. Los Ejemplos comparativos 2 y 4 muestran que el trióxido de antimonio y el hidróxido de aluminio, tomados por sí solos, son eficaces para lograr la clasificación V0 de UL-94 V0 y aumentar el LOI. Sin embargo, en el caso de formulación en el que el hidróxido de aluminio es tomado como agente ignífero, la cantidad necesaria que hay que añadir a la formulación es muy grande. Los Ejemplos 5 y 6 muestran cómo los hipofosfitos de aluminio y de calcio son eficaces, tomados por sí solos, para aumentar el LOI y alcanzar la clasificación V0 de UL-94 aunque sean añadidos a la formulación de PVC en una cantidad menor con respecto a la cantidad necesaria de hidróxido de aluminio.

De los anteriores datos experimentales, resulta evidente que los hipofosfitos de aluminio y de calcio, cuando son añadidos (solos o en mezclas) como agentes igníferos a la formulación de PVC, son capaces de dar muy buen efecto (clasificación V0 de UL-94), así como un valor de LOI muy aumentado con respecto a una formulación correspondiente sin ningún agente ignífero. Además, la cantidad requerida de los hipofosfitos de aluminio y de calcio es significativamente menor que la cantidad de hidróxido de aluminio necesaria en una formulación correspondiente de PVC para alcanzar la misma clasificación V0 de UL-94, así como el mismo valor de LOI. En lo

que respecta al Ejemplo comparativo 3, hay que hacer notar que la sola presencia de borato de cinc como agente ignífugo no es suficiente para conferir una clasificación V0 de UL-94 y un valor de LOI elevado a una formulación correspondiente de PVC.

Tabla 2: Ejemplos y Ejemplos comparativos 6- 17:

| | <i>Función</i> | Comp. 6 | Comp. 7 | Comp. 8 | Comp. 9 | Comp. 10 | Comp. 11 | Comp. 12 | Comp. 13 | Ej. 14 | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 |
|--------------------------------|--|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|--------|
| PVC-K70 | <i>Resina</i> | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Palatinol DOP | <i>Plastificante primario</i> | 45 | 40 | 25 | 25 | 40 | 25 | | | 45 | 40 | 25 | |
| Santicizer 2148 | <i>Plastificante ignífugo primario</i> | 5 | 10 | 25 | 25 | 10 | 25 | 50 | 50 | 5 | 10 | 25 | 50 |
| Repak G-NT/7526 | <i>Estabilizante</i> | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Reaflex EP/6 | <i>Coestabilizante</i> | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Phoslite IP-A | <i>Ignífugo (invención)</i> | | | | | | | | | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Sb ₂ O ₃ | <i>Ignífugo</i> | | | | 3 | | | | 3 | | | | |
| Firebrake ZB | <i>Ignífugo</i> | | | | | 3 | 3 | | | | | | |
| UL-94 (1,6mm) | | NC | V0 | V0 | V0 | NC | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 |
| LOI (3mm, %) | | 24 | 25 | 27 | 30 | 25 | 27,5 | 30 | 31 | 26 | 27 | 29 | 33 |

5 Comentarios a los Ejemplos y Ejemplos comparativos documentados en la Tabla 2.

En los Ejemplos comparativos 6, 7, 8 y 12 de la Tabla 2, se muestra cómo un compuesto plastificante ignífugo primario (Santicizer 2148) podría conferir una característica ignífuga a la formulación de PVC incluso sin ningún ignífugo adicional. Sin embargo, los plastificantes ignífugos primarios se caracterizan por propiedades deficientes a bajas temperaturas y a menudo necesitan Sb₂O₃ como sinérgico para potenciar las propiedades de inflamabilidad (LOI).

10

Los Ejemplos 14 a 17 según la presente invención, comparados con los Ejemplos comparativos 9, 10, 11 y 13, muestran cómo el ignífugo de la presente invención puede mejorar eficazmente las propiedades ignífugas del PVC plastificado que contiene plastificantes ignífugos primarios, sin el uso de Sb₂O₃.

Tabla 3: Ejemplos y Ejemplos comparativos 18- 23:

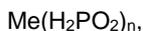
| | <i>Función</i> | Comp. 18 | Comp. 19 | Comp. 20 | Comp. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 |
|--------------------------------|--|----------|----------|----------|----------|--------|--------|
| PVC-K70 | <i>Resina</i> | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Palatinol DOP | <i>Plastificante primario</i> | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Cereclor 70 | <i>Plastificante ignífugo secundario</i> | 10 | | 10 | | 10 | |
| Bro-Flam 45-Z | <i>Plastificante ignífugo secundario</i> | | 10 | | 10 | | 10 |
| Repak G-NT/7526 | <i>Estabilizante</i> | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Reaflex EP/6 | <i>Coestabilizante</i> | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Phoslite IP-A | <i>Ignífugo (invención)</i> | | | | | 3 | 3 |
| Sb ₂ O ₃ | <i>Ignífugo</i> | | | 3 | 3 | | |
| UL-94 (1,6mm) | | NC | NC | V0 | V0 | V0 | V0 |
| LOI (3mm, %) | | 24 | 25 | 28 | 29,5 | 27 | 27,5 |

15 Comentarios a los Ejemplos y Ejemplos comparativos documentados en la Tabla 3

Los anteriores resultados indican que los Ejemplos 22 y 23 según la presente invención son capaces de estar al nivel de la clasificación V0 de UL-94, además de tener un valor LOI significativamente alto en total ausencia de cualquier compuesto ignífugo a base de antimonio.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de cloruro de polivinilo (PVC) que comprende al menos un hipofosfito inorgánico que tiene la siguiente fórmula:



5 en la que Me es un metal y "n" es un número entero que oscila entre 1 y 4, dependiendo de la valencia del metal Me, además de aditivos convencionales, como estabilizantes, coestabilizantes, lubricantes, materiales de carga y colorantes.

2. Composición de resina de PVC según la reivindicación 1 caracterizada porque dicho metal Me se selecciona entre los átomos pertenecientes a los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica de los elementos o sus mezclas.

10 3. Composiciones de resina de PVC según la reivindicación 2 caracterizadas porque dicho metal Me se selecciona entre: hipofosfito de aluminio, hipofosfito de calcio, hipofosfito de manganeso, hipofosfito de magnesio, hipofosfito de cinc e hipofosfito de bario.

4. Composiciones de resina de PVC según la reivindicación 3 caracterizadas porque dicho metal Me se selecciona entre: hipofosfito de aluminio e hipofosfito de calcio.

15 5. Composición de resina de PVC según la reivindicación 1 caracterizada porque, además, comprende al menos uno de los siguientes componentes adicionales: plastificante primario, plastificante ignífugo primario, plastificante secundario, plastificante ignífugo secundario.

20 6. Composición de resina de PVC según la reivindicación 1 caracterizada porque dicho PVC se selecciona entre: PVC con calidad de suspensión, PVC con calidad de emulsión, PVC polimerizado en masa, PVC copolimérico o PVC clorado (CPVC).

7. Composición de resina de PVC según la reivindicación 5 caracterizada porque el plastificante primario es un plastificante de ftalato.

25 8. Composición de resina de PVC según la reivindicación 7 caracterizada porque dicho plastificante primario se selecciona entre: ftalato dioctílico (DOP), ftalato diisononílico (DINP), trimelitato trioctílico (TOTM), ftalato diisodecílico (DIDP), ftalato diisotridecílico (DITP).

9. Composición de resina de PVC según la reivindicación 5 caracterizada porque dicho plastificante primario es un plastificante sin ftalato.

10. Composición de resina de PVC según la reivindicación 1 caracterizada porque dichos estabilizantes y coestabilizantes se seleccionan entre: sales metálicas, jabones o sus mezclas.

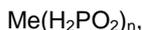
30 11. Composición de resina de PVC según la reivindicación 5 caracterizada porque dicho plastificante ignífugo primario es un plastificante de fosfato seleccionado entre fosfatos de triarilo, fosfatos de alquilo y diarilo, y sus mezclas.

12. Composición de resina de PVC según la reivindicación 5 caracterizada porque dicho plastificante secundario se selecciona entre: hidrocarburos aromáticos, aceites parafínicos y sus mezclas.

35 13. Composición de resina de PVC según la reivindicación 5 caracterizada porque dicho plastificante ignífugo secundario se selecciona entre: aceites clorados, parafinas cloradas, ftalato o no ftalato bromados.

14. Composición de resina de PVC según la reivindicación 5 caracterizada porque está libre de trióxido de antimonio.

15. Uso de al menos un hipofosfito inorgánico que tiene la siguiente fórmula:



40 en la que Me es un metal y "n" es un número entero que oscila entre 1 y 4, dependiendo de la valencia del metal Me, como agente ignífugo en una composición de resina de cloruro de polivinilo (PVC) plastificada.

16. Uso de una composición de resina de cloruro de polivinilo (PVC) plastificada según la reivindicación 1 para la preparación de compuestos a base de PVC.