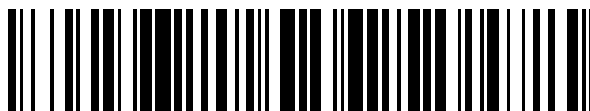


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 524**

51 Int. Cl.:

C08L 25/08 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2014** **PCT/KR2014/009639**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015** **WO15056959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2014** **E 14854514 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 3059281**

54 Título: **Composición de resina ignífuga**

30 Prioridad:

18.10.2013 KR 20130124507

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

12.12.2018

73 Titular/es:

LG CHEM, LTD. (100.0%)
128, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR

72 Inventor/es:

SIM, JAE YOUNG;
NAM, KI YOUNG;
HWANG, YONG YEON;
YOO, JE SUN;
BAE, SEON HYEONG y
BAE, JAE YEON

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 693 524 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 de resina ignífuga

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina ignífuga que se puede usar como material de recubrimiento de un alambre o un cable, y más concretamente, a una composición de resina ignífuga exenta de halógenos para recubrir un alambre y un cable, que tiene mejores propiedades ignífugas y flexibilidad incluyendo una composición de resina mixta de un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster, una resina epoxi que contribuye a la mejora de las propiedades ignífugas y un agente ignífugo a base de fósforo.

Antecedentes

- 10 Un alambre o un cable usados en piezas eléctricas y electrónicas requieren diversas propiedades, entre las que se incluyen propiedades ignífugas, propiedades físicas tras el deterioro térmico, propiedades a baja temperatura, resistencia al calor, etc., en particular, propiedades ignífugas que satisfacen el alto grado de piroresistencia (VW-1) basado en UL-1581, centrándose en los países de América del Norte.

- 15 En la actualidad, como material de recubrimiento, en general, se usa un material económico incluyendo el PVC o un agente ignífugo de halógenos, que satisfaga todas las condiciones descritas anteriormente. Sin embargo, en el caso del PVC, se pueden generar gases tóxicos peligrosos para los seres humanos y al entorno natural, tales como el clorhidrato y la dioxina, en caso de incendio o durante la realización de un proceso de incineración tras su uso. Por lo tanto, la regulación sobre el uso del PVC está en debate, centrándose en los países desarrollados de Europa, América, Japón, etc. Además, también existen restricciones sobre el uso de otras resinas que incluyen el agente ignífugo de halógenos, dado que se genera un haluro de hidrógeno nocivo para los seres humanos y el entorno natural.

- 20 Recientemente, se ha sugerido una composición que tiene una resina a base de poliolefina como base y que incluye un hidróxido de metal, tal como hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, como material de recubrimiento exento de halógenos de un alambre, capaz de mejorar los defectos. Sin embargo, dado que se requiere una cantidad excesiva del hidróxido metálico para que presente propiedades ignífugas, las propiedades físicas de la composición se pueden deteriorar, incluyendo la disminución de la flexibilidad o la resistencia a la tracción del alambre. Además, el hidróxido de metal en polvo y los diversos aditivos que incluyen un agente ignífugo en polvo pueden pegarse entre sí, pudiéndose dificultar su inserción.

- 25 Como método adicional, se ha sugerido un método para conferir propiedades ignífugas mediante el uso de un óxido de polifenileno con un elastómero y un agente ignífugo a base de fósforo. Sin embargo, el óxido de polifenileno forma carbón para producir una capa sólida de bloqueo, y el sistema así producido bloquea el calor y el oxígeno; no obstante, el elastómero solo no podría presentar propiedades ignífugas.

- 30 En particular, ya que el óxido de polifenileno no tiene propiedades flexibles, en caso de aumentarse la cantidad de óxido de polifenileno para alcanzar las propiedades ignífugas; se pueden deteriorar varias propiedades físicas requeridas por una resina para recubrir un cable tal como la flexibilidad.

- 35 Por lo tanto, se necesita el desarrollo de una composición de resina ignífuga flexible y respetuosa con el medio ambiente para satisfacer el grado de piroresistencia basándose en UL-1581.

- 40 El documento EP 1 935 944 desvela, en la Tabla 1, composiciones ignífugas que comprenden los componentes (B) y (C) de la presente invención, así como un elastómero de poliéster. En su descripción, además, se indica que también puede incorporarse una resina de estireno tal como una resina de AS o ABS.

Divulgación de la invención

Problema técnico

En la presente invención, se proporciona una composición de resina ignífuga que tiene una buena flexibilidad, propiedades ignífugas y otras propiedades físicas, y que se usa para el recubrimiento de un alambre o de un cable.

45 Solución técnica

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina ignífuga que incluye (A) 100 partes en peso de una composición de resina mixta que incluye un copolímero de estireno y un elastómero

de poliéster como se describe a continuación;

- (B) de 1 a 30 partes en peso de una resina epoxi que también se describe a continuación; y
- (C) de 1 a 30 partes en peso de un agente ignífugo a base de fósforo.

5 En este caso, la composición de resina ignífuga es una composición de resina ignífuga exenta de halógenos, y puede usarse como un material de recubrimiento de un alambre o de un cable.

Efectos ventajosos

10 La composición de resina ignífuga de acuerdo con la presente invención puede obtener el efecto de mejora de las propiedades ignífugas y de la flexibilidad al mismo tiempo mediante la inclusión de una composición de resina mixta de un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster, que pueda prevenir el goteo y que sea capaz de conferir flexibilidad; una resina epoxi capaz de formar carbón y mejorar las propiedades ignífugas; y un agente ignífugo a base de fósforo que ayude a la formación del carbón.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

15 De aquí en adelante, la presente invención se describirá en más detalle para facilitar la comprensión de la presente invención. Se entenderá que los términos o las expresiones que se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones no deben interpretarse según un significado definido en los diccionarios, sino que deben interpretarse según un significado que sea coherente con su significado en el contexto de la presente invención, basándose en el principio de que los inventores pueden definir apropiadamente el concepto de los términos y de las expresiones para explicar mejor la invención.

20 En primer lugar, para resolver los defectos de la técnica común descritos anteriormente, se confirmó la formación de una composición de resina ignífuga que tiene mejor flexibilidad y propiedades ignífugas mediante la inclusión de una resina mixta de un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster, una resina epoxi y un agente ignífugo a base de fósforo, y la presente invención se completó.

En particular, en una realización de la presente invención, se proporciona una composición de resina ignífuga como la descrita en mayor detalle más adelante, que incluye:

- 25 (A) 100 partes en peso de una composición de resina mixta que incluye un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster;
- (B) de 1 a 30 partes en peso de una resina epoxi; y
- (C) de 1 a 30 partes en peso de un agente ignífugo a base de fósforo.

30 La composición de resina ignífuga de la presente invención es una composición de resina ignífuga exenta de halógenos, y puede usarse para la preparación de un material de recubrimiento de un alambre o de un cable.

De aquí en adelante, se describirá en detalle cada componente que constituye la composición de resina ignífuga exenta de halógenos.

(A) composición de resina mixta que incluye copolímero de estireno y elastómero de poliéster

35 En la composición de resina ignífuga de la presente invención, la composición de resina mixta es una composición de resina mixta obtenida mediante la mezcla de al menos un copolímero de estireno y al menos un elastómero de poliéster en una proporción de mezcla de 20 a 60 partes en peso:40 a 80 partes en peso.

(A-1) Copolímero de estireno

40 Como ejemplos típicos del copolímero de estireno, se puede usar un solo material o una mezcla de al menos dos seleccionados del grupo que consiste en i) un copolímero de injerto de acrilato de alquilo-estireno-acrilonitrilo (de aquí en adelante, "copolímero de ASA") e ii) un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (de aquí en adelante, "copolímero de ABS").

En este caso, el copolímero de ASA se pueden preparar mediante la copolimerización de injerto del 30 al 50 % en peso de un monómero de acrilato de alquilo, del 10 al 40 % en peso de acrilonitrilo y del 10 al 40 % en peso de estireno.

45 En caso de que la cantidad del monómero de acrilato de alquilo sea inferior al 30 % en peso, se puede deteriorar notablemente la resistencia al impacto, y en caso de que la cantidad supere el 50 % en peso, se pueden deteriorar la

resistencia al calor, la fluidez y la rigidez. Además, en caso de que la cantidad de acrilonitrilo sea inferior al 10 % en peso, pueden deteriorarse la resistencia química y la rigidez y, en caso de que la cantidad supere el 40 % en peso, pueden deteriorarse la elasticidad y la flexibilidad. Además, en caso de que la cantidad de estireno sea inferior al 10 % en peso, pueden deteriorarse la fluidez, la rigidez y la resistencia al calor, y en caso de que la cantidad supere el 40 % en peso, se puede deteriorar notablemente la resistencia al impacto.

Además, el copolímero de ABS se puede preparar mediante la copolimerización de injerto del 50 al 70 % en peso de un monómero de butadieno, del 5 al 40 % en peso de acrilonitrilo y del 20 al 65 % en peso de estireno.

En caso de que la cantidad del monómero de butadieno sea inferior al 50 % en peso, se puede deteriorar notablemente la resistencia al impacto, y en caso de que la cantidad supere el 70 % en peso, se pueden deteriorar la resistencia al calor, la fluidez y la rigidez. En caso de que la cantidad de acrilonitrilo sea inferior al 5 % en peso, se pueden deteriorar la resistencia química y la rigidez, y en caso de que la cantidad supere el 40 % en peso, se pueden deteriorar la elasticidad y la flexibilidad. Además, en caso de que la cantidad de estireno sea inferior al 20 % en peso, se pueden deteriorar la fluidez, la rigidez y la resistencia al calor, y en caso de que la cantidad supere el 65 % en peso, se puede deteriorar notablemente la resistencia al impacto.

El monómero de acrilato de alquilo y el monómero de butadieno pueden tener preferentemente un diámetro medio en número de 0,1 a 0,5 micrómetros. Cuando se usa una composición de resina ignífuga que incluye el monómero de acrilato de alquilo que tiene un diámetro de partícula en el intervalo anterior como material de recubrimiento de un alambre o un cable de acuerdo con la presente invención, se pueden garantizar supuestas propiedades físicas tales como el brillo y la coloración, y la resistencia mecánica.

Además, el monómero de acrilato de alquilo que compone el copolímero de ASA puede incluir un grupo alquilo que tenga de 2 a 8 átomos de carbono, y puede incluir preferentemente un grupo alquilo que tenga de 4 a 8 átomos de carbono.

Además, el copolímero de estireno se puede preparar a través de una reacción de polimerización de injerto en emulsión para preparar de forma estable partículas que tengan un tamaño constante y para mejorar la eficacia del injerto.

Durante la realización de la reacción de polimerización de injerto en emulsión, se pueden escoger apropiadamente materiales de uso general para la preparación de un copolímero de estireno tales como un emulsionante, un iniciador, un agente de injerto, un agente reticulante, un regulador del peso molecular, un electrolito, etc., y usarlos según lo demande la situación.

Además, con respecto al copolímero de estireno preparado mediante la reacción de polimerización de injerto en emulsión, se pueden realizar además un proceso de aglomeración y un proceso de secado como procesos posteriores para recuperar un estado de polvo seco del mismo para su uso.

El peso molecular medio en peso del copolímero de ASA y del copolímero de ABS en el copolímero de estireno puede ser preferentemente de al menos 5×10^4 teniendo en cuenta la resistencia mecánica, resistencia al calor, etc., y, como máximo, de 50×10^4 teniendo en cuenta la productividad. En particular, el peso molecular medio en peso puede ser preferentemente de 7×10^4 a 30×10^4 , y puede ser más preferentemente de 8×10^4 .

(A-2) Elastómero de poliéster

El elastómero de poliéster es un polímero termoplástico obtenido mediante la copolimerización en bloque aleatoria de (i) un segmento duro cristalino e (ii) un segmento blando.

(i) El segmento duro cristalino y (ii) el segmento blando pueden mezclarse en una proporción de cantidades de 20 a 60 partes en peso:80 a 40 partes en peso. En caso de que la cantidad del segmento duro cristalino sea inferior a 20 partes en peso, la resina es demasiado blanda y difícil de usar, y en caso de que la cantidad supere las 60 partes en peso, la resina es demasiado dura y no es apropiada como material para un alambre blando.

En particular, (i) el segmento duro cristalino incluye un compuesto de poliéster que incluye un grupo éster formado por la condensación de un ácido dicarboxílico aromático y un derivado del mismo con un diol alifático, o un grupo éster formado por la condensación de un derivado de ácido dicarboxílico aromático con un diol alifático, como componente principal.

El ácido dicarboxílico aromático puede incluir ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), ácido 2,6-naftalenedicarboxílico (2,6-NDCA), ácido 1,5-naftalenedicarboxílico (1,5-NDCA) o ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico (1,4-CHDA). El derivado de ácido dicarboxílico aromático puede incluir un compuesto de dicarboxilato aromático del que el hidrógeno situado en -COOH está sustituido con un grupo metilo, por ejemplo, tereftalato de dimetilo (DMT),

isofталato de dimetilo (DMI), dicarboxilato de 2,6-dimetilnaftaleno (2,6-NDC), 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo (2,6-NDC), 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo (DMCD) o una mezcla de los mismos. Preferentemente, el derivado de ácido dicarboxílico aromático puede incluir DMT.

Además, el ácido dicarboxílico aromático y el derivado del mismo pueden usarse en un intervalo de cantidades del 10 al 55 % en peso, y preferentemente del 15 al 50 % en peso basándose en la cantidad total del elastómero de poliéster. En caso de que la cantidad del ácido dicarboxílico aromático y del derivado del mismo sea inferior al 15 % en peso o supere el 50 % en peso, el equilibrio de una reacción de condensación total puede no ser correcto, y la reacción de copolimerización por condensación puede no llevarse a cabo bien.

Además, como diol alifático, se puede usar un compuesto de diol alifático que tenga un peso molecular inferior o igual a 300, por ejemplo, un solo material o una mezcla de al menos dos seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Preferentemente, se puede usar 1,4-butanodiol.

El diol alifático se puede usar en una proporción de cantidades del 10 al 30 % en peso, y preferentemente del 15 al 25 % en peso de la cantidad total del elastómero de poliéster. En caso de que la cantidad del compuesto de diol alifático sea inferior al 15 % en peso o supere el 25 % en peso, el equilibrio de la reacción de condensación total puede no ser el correcto, y la reacción de copolimerización por condensación puede no llevarse a cabo bien.

Además, (ii) el segmento blando incluye un compuesto de óxido de polialquileno que incluye un grupo éter formado mediante la reacción de adición como componente principal.

Además, el compuesto de óxido de polialquileno que incluye el grupo éter puede incluir un compuesto de poliéter alifático, y el compuesto de poliéter puede incluir, en particular, polioxitetilenglicol, polioxiopropilenglicol, polioxitetrametilenglicol (PTMEG), polioxihexametilenglicol, un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, un polímero de adición de óxido de etileno y óxido de polipropilenglicol, un copolímero de óxido de etileno y tetrahidrofurano. Entre los compuestos, se puede usar preferentemente PTMEG que tenga un peso molecular medio en número en un intervalo de 600 a 3.000, o un óxido de polipropilenglicol que tenga un peso molecular en un intervalo de 2.000 a 3.000, cuyo extremo esté protegido con caperuza con óxido de etileno.

La dureza del elastómero de poliéster (Shore D) está determinada por la cantidad de óxido de polialquileno incluida como componente principal del segmento blando. Es decir, el óxido de polialquileno puede usarse en una proporción de cantidades del aproximadamente 40 al 80 % en peso, y preferentemente, del 45 a 80 % en peso, basándose en la cantidad total del elastómero de poliéster. En caso de que la cantidad de óxido de polialquileno sea inferior al 40 % en peso, la dureza de una composición de resina ignífuga finalmente preparada puede ser alta, y la flexibilidad puede deteriorarse cuando se forme un material de recubrimiento de un cable, un alambre, etc. En caso de que la cantidad supere el 80 % en peso, la reacción de polimerización por condensación puede no llevarse a cabo bien debido a los defectos relacionados con la compatibilidad del segmento duro y el poliéter alifático.

Entretanto, el elastómero de poliéster se puede preparar mediante una primera polimerización por condensación en estado fundido o se puede preparar en forma de un copolímero en bloque que tenga un alto grado de polimerización y un índice de fusión inferior mediante una segunda polimerización en fase sólida.

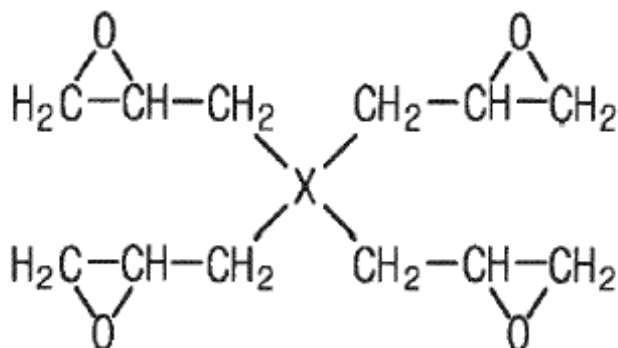
En particular, el elastómero de poliéster se prepara de la siguiente manera. Se lleva a cabo una reacción de transesterificación con materiales de partida de (i) un ácido dicarboxílico aromático y un diol alifático, como componentes principales del segmento duro cristalino; e (ii) poli(óxido de alquileno) como componente principal del segmento blando en presencia de un catalizador de butóxido de titanio (TBT) en un intervalo de temperaturas de 140 °C a 215 °C durante 120 minutos para producir un oligómero de bis(4-hidroxibutil)tereftalato (BHBT). Luego, se vuelve a introducir el catalizador de TBT en el oligómero, y se lleva a cabo la reacción de polimerización por condensación en las condiciones de temperatura de aproximadamente 215 a 245 °C durante aproximadamente 120 minutos. En este caso, la reacción de polimerización por condensación se lleva a cabo mientras se reduce por etapas la presión de 101.325 Pa a 39,9 Pa (de 760 torr a 0,3 torr). La reacción de polimerización por condensación se lleva a cabo mediante la polimerización en estado fundido hasta que un índice de fluidez (MFI) se convierta en un valor diana según la norma ASTM D-1238. Una vez completada la reacción, el reactivo se descarga de un reactor por medio de una presión de nitrógeno, y se forma un microgránulo a través de la aglomeración del filamento. El punto de fusión de un elastómero de poliéster finalmente obtenido a través del proceso descrito anteriormente es de 130 °C a 220 °C, y preferentemente, de 140 a 210 °C, siendo su MI de 5 a 30 g/min con la carga de 2,16 kg a 230 °C.

(B) Resina epoxi

Además, la resina epoxi usada en la composición de resina ignífuga de la presente invención comprende un compuesto de resina epoxi tetrafuncional representado por la siguiente Fórmula 2. Preferentemente, la resina epoxi

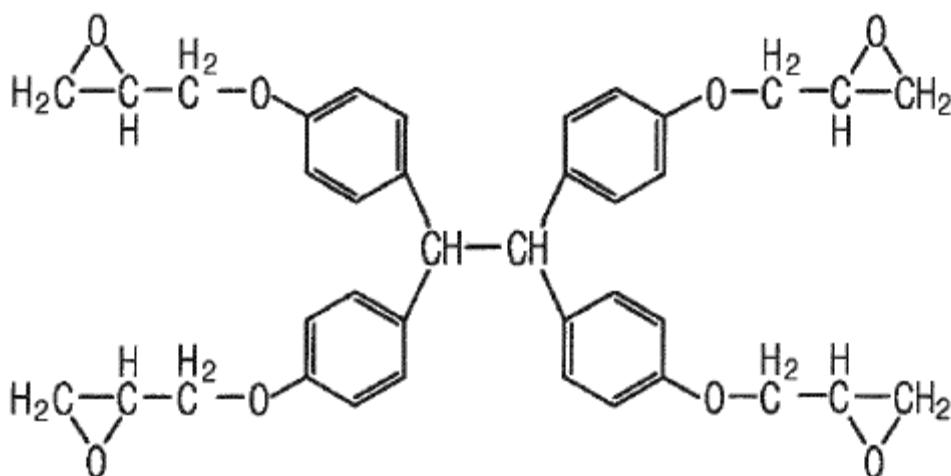
puede ser un compuesto de resina epoxi tetrafuncional representado por la siguiente Fórmula 2.

[Fórmula 2]



- 5 En la Fórmula 2 anterior, X es un grupo alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo arilo de cadena lineal o de cadena ramificada que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno, o un grupo arilo de cadena lineal o de cadena ramificada que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno.
- 10 En este caso, el compuesto de resina epoxi tetrafuncional representado por la Fórmula 2 anterior puede representarse por la siguiente Fórmula 2a.

[Fórmula 2a]



- 15 La resina epoxi puede incluirse preferentemente a una proporción de cantidades de 1 a 30 partes en peso basada en 100 partes en peso de la composición de resina mixta de copolímero de estireno y elastómero de poliéster. En el intervalo descrito anteriormente, la composición de resina ignífuga puede formar carbón y puede presentar un buen rendimiento ignífugo sin usar una cantidad excesiva del agente ignífugo a base de fósforo.

(C) Agente ignífugo a base de fósforo

- 20 Además, el agente ignífugo a base de fósforo usado en la composición de resina ignífuga de la presente invención puede incluir un único material o una mezcla de al menos dos seleccionados del grupo que consiste en (a) un compuesto a base de fosfato; (b) un compuesto a base de difosfato; (c) un compuesto a base de polifosfato que tiene al menos tres grupos fosfato; (d) un compuesto a base de fosfonato; (e) un compuesto a base de fosfinato y (f) un compuesto de metal de ácido dietilfosfínico.
- 25 Entre los compuestos anteriores, los ejemplos típicos del (a) compuesto a base de fosfato pueden incluir un único material o una mezcla de al menos dos seleccionados del grupo que consiste en fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, tri(2,6-dimetilfenil)fosfato y tri(2,4,6-trimetilfenil)fosfato.

Además, los ejemplos típicos del (b) compuesto a base de difosfato pueden incluir un único material o una mezcla de al menos dos seleccionados del grupo que consiste en difosfato de tetrafenil-resorcinol, difosfato de tetracresil-resorcinol, difosfato de tetra(2,6-dimetilfenil)resorcinol y difosfato de tetrafenil-bisfenol A.

- 5 En la composición de resina ignífuga de la presente invención, el agente ignífugo a base de fósforo se puede incluir preferentemente en una proporción de cantidades de 1 a 30 partes en peso basada en 100 partes en peso de la composición de resina mixta del copolímero de estireno y elastómero de poliéster. Con el agente ignífugo a base de fósforo en el intervalo anterior, se pueden garantizar la buena fluidez y el buen aspecto de la composición de resina termoplástica de la presente invención sin deteriorarse la resistencia mecánica ni la estabilidad térmica.

(D) Otros aditivos

- 10 Además, la composición de resina ignífuga de la presente invención también puede incluir un solo material o una mezcla de al menos dos seleccionados del grupo que consiste en un generador de carbón, un compuesto ignífugo exento de halógenos, un agente de refuerzo frente a impactos, un lubricante, un estabilizador térmico, un agente de prevención del goteo, un antioxidante, un fotoestabilizador, un agente bloqueante ultravioleta, un pigmento y una carga inorgánica, como (D) otros aditivos.
- 15 En este caso, los otros aditivos se pueden incluir en una proporción de cantidades de 0,1 a 60 partes en peso, en particular, de 0,1 a 50 partes en peso, y más concretamente, de 0,5 a 40 partes en peso basada en 100 partes en peso de la composición de resina mixta del copolímero de estireno y del elastómero de poliéster.

Además, se proporciona un método de preparación de una composición de resina ignífuga que incluye:

- 20 introducir (A) una composición de resina mixta de un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster, (B) una resina epoxi y (C) un agente ignífugo a base de fósforo en una extrusora; y amasar en fusión y extruir a una temperatura del barril de 180 °C a 250 °C.

En este caso, la extrusora no se limita específicamente; sin embargo, se puede usar una extrusora biaxial, etc.

Modo de llevar a cabo la invención

- 25 En lo sucesivo, se explicará la presente invención con más detalle haciendo referencia a ejemplos y a ejemplos comparativos; sin embargo, los ejemplos son para ilustrar la presente invención, y no son para limitar el alcance de la misma.

Ejemplos

<Ejemplos>

- 30 Las composiciones de resina ignífuga de la presente invención se prepararon mezclando homogéneamente (A) una composición de resina mixta de un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster, (B) una resina epoxi y (C) un agente ignífugo a base de fósforo, usando un mezclador Henschel con las proporciones de los componentes mostradas en la siguiente Tabla 1, introduciendo la mezcla así obtenida en una extrusora biaxial, y amasando en estado fundido y extruyendo la misma a una temperatura del barril de 180 °C a 250 °C.

- 35 En este caso, como (A-1) copolímero de estireno, se usó un copolímero de ASA preparado mediante el uso de un látex de caucho de acrilato de butilo que tiene un diámetro medio de partícula en número de 0,3 mm (50 % en peso de un caucho de acrilato de butilo, 35 % en peso de estireno y 15 % en peso de acrilonitrilo, LG Chem. Ltd.) o un copolímero de ABS preparado usando un látex de caucho de butadieno que tiene un diámetro medio de partícula en número de 0,3 mm (60 % en peso de un caucho de butadieno, 10 % en peso de estireno y 30 % en peso de acrilonitrilo, LG Chem. Ltd.).

- 40 Además, como (A-2) elastómero de poliéster, se usó Keyflex BT 1140D (LG Chem. LTD.) con una dureza de 40D o Keyflex BT 1172D (LG Chem. LTD.) con una dureza de 70D, que se componen de tereftalato como ácido dicarboxílico aromático, 1,4-butanodiol como diol alifático y polioxitetrametilenglicol como compuesto de poliéter alifático.

- 45 Además, como (B) resina epoxi, se usó un compuesto de resina epoxi polifuncional que tiene la Fórmula 1 anterior (KDMN-1065, Kukdo Chemical Co., Ltd.) o un compuesto de resina epoxi tetrafuncional que tiene la Fórmula 2a anterior (KDT-4400, Kukdo Chemical Co., Ltd.).

Además, como (C) agente ignífugo a base de fósforo, se usó un agente ignífugo de éster a base de fósforo orgánico, PX-200 (Daihachi Co.).

<Ejemplos comparativos>

- 5 Las composiciones de resina se prepararon realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo a excepción del uso de (A) la composición de resina mixta del copolímero de estireno y del elastómero de poliéster, (B) la resina epoxi y (C) el agente ignífugo a base de fósforo en las proporciones de mezcla de los componentes que se muestran en la siguiente Tabla 1.

<Ejemplos experimentales>

- 10 Las composiciones ignífugas de resina preparadas en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 se moldearon por inyección en forma de microgránulo, y se secaron usando un secador de aire caliente a 80 °C durante de 2 a 3 horas para eliminar la humedad. A continuación, se fabricó la muestra usando un moldeador por inyección. Usando la muestra, se evaluaron la dureza, el grado de piroresistencia y el fenómeno de goteo, y los resultados se ilustran en la siguiente Tabla 1.

- 15 En este caso, la dureza se midió como de tipo Shore A basándose en la norma ASTM D 2240. Además, se midió el grado de piroresistencia usando una muestra que tenía un tamaño de 1,6 mm de espesor, 12,7 mm de ancho y 127 mm de longitud, basándose en la evaluación VW-1 del apartado 1581 de la norma 1080 del laboratorio del asegurador (UL). Además, se observaron el tiempo de combustión total y el fenómeno de goteo repitiendo el contacto de la llama de metano que tenía 500 W calorías bajo la muestra durante 15 segundos y retirándola durante 15 segundos cinco veces.

- 20 [Tabla 1]

		Ejemplos				Ejemplos comparativos			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Copolímero de estireno	ASA	40	40	-	25	-	100	-	40
	ABS	-	-	40	25	-	-	-	70
Elastómero de poliéster	Keyflex 1140D	60	-	-	-	-	-	-	-
	Keyflex 1172D	-	60	60	50	100	-	100	60
Resina epoxi	Polifuncional	15	15	-	15	15	15	-	-
	Tetrafuncional	-	-	10	-	-	-	15	-
Agente ignífugo a base de fósforo	PX-200	20	20	20	20	20	20	20	20
Dureza (Shore A)		75	80	70	75	90	X	80	85
Grado de piroresistencia (VW-1)		Apto	Apto	Apto	Apto	No apto	X	Apto	Apto
Goteo		X	X	X	X	O	X	O	O

- 25 A partir de la Tabla 1, las muestras obtenidas usando las composiciones de resina ignífuga de los Ejemplos 1 a 4 de la presente invención incluían la resina epoxi como componente esencial, y se formó carbón y se alcanzó una alta piroresistencia. Dado que los componentes principales tenían dureza y flexibilidad bajas, se garantizaría la obtención de una composición de resina ignífuga flexible que tuviera baja dureza y flexibilidad. En particular, una muestra fabricada usando la composición de resina ignífuga que incluye el grupo epoxi tetrafuncional del Ejemplo 3 presentó buenas propiedades de piroresistencia con una cantidad relativamente baja de la resina epoxi. El resultado significa que la resina epoxi tetrafuncional puede tener mejores propiedades de formación de carbón que otras resinas epoxi. Además, dado que la resina epoxi tetrafuncional tenía un peso molecular relativamente más
- 30 pequeño que otras resinas epoxi, se presentaron propiedades de dureza inferiores.

5 Por el contrario, en las composiciones de resina que no incluían el copolímero de estireno de acuerdo con los Ejemplos comparativos 1 y 3, la viscosidad de fusión del elastómero de poliéster fue demasiado baja, y se generó goteo. Por lo tanto, el grado de pirorresistencia no fue apto. Además, en la composición de resina que no incluía el elastómero de poliéster de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2, la resina de estireno se carbonizó durante la
10 realización de un proceso de extrusión, y no se pudo realizar la medición de la dureza ni del grado de pirorresistencia. Además, dado que la composición de resina que no incluía la resina epoxi de acuerdo con el Ejemplo comparativo 4 incluía el copolímero de estireno, se evitó el goteo durante una cantidad sustancial de tiempo. Sin embargo, la llama no se apagó debido a la ausencia de la resina epoxi para formar carbón. Después de todo, la resina epoxi no pudo soportar la alta temperatura y se generó goteo, no satisfaciéndose el grado de
10 pirorresistencia.

De acuerdo con el resultado, en las composiciones de resina ignífugas de acuerdo con los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 4, podría ser segura la no obtención del efecto ignífugo si se excluyera uno cualquiera de un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster, y una resina epoxi.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina ignífuga, que comprende:

- (A) 100 partes en peso de una composición de resina mixta que incluye un copolímero de estireno y un elastómero de poliéster;
 (B) de 1 a 30 partes en peso de una resina epoxi; y
 (C) de 1 a 30 partes en peso de un agente ignífugo a base de fósforo,

en la que (A) la composición de resina mixta que incluye el copolímero de estireno y el elastómero de poliéster incluye al menos un copolímero de estireno y al menos un elastómero de poliéster en una proporción de mezcla de 20 a 60 partes por peso:40 a 80 partes en peso;

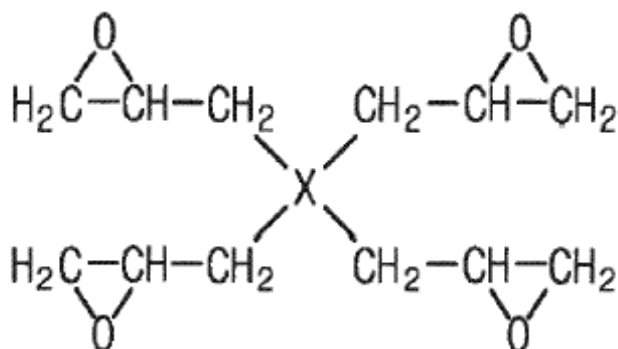
en la que el elastómero de poliéster es un bloque de polímero termoplástico obtenido mediante copolimerización en bloque aleatoria de (i) un segmento duro cristalino y (ii) un segmento blando;

en la que (i) el segmento duro cristalino comprende un compuesto de poliéster que comprende un grupo éster formado mediante la reacción de condensación de un ácido dicarboxílico aromático y un derivado del mismo con un diol alifático, o un grupo éster formado mediante la reacción de condensación de un derivado de ácido dicarboxílico aromático con un diol alifático, un componente principal,

en la que (ii) el segmento blando comprende un compuesto de óxido de polialquileo que tiene un grupo éter formado mediante la reacción de adición, como componente principal, y

en la que (B) la resina epoxi comprende un compuesto de resina tetrafuncional representado por la siguiente Fórmula 2:

[Fórmula 2]



en la Fórmula 2 anterior, X es un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno.

2. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 1, composición de resina ignífuga que es una composición de resina ignífuga exenta de halógenos.

3. Uso de la composición de resina ignífuga de la reivindicación 1 como material de recubrimiento de un alambre o un cable.

4. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 1, en la que el copolímero de estireno comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en i) un copolímero de injerto de acrilato de alquilo-estireno-acrilonitrilo (copolímero de ASA), ii) un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero de ABS) y una mezcla de los mismos.

5. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 4, en la que el copolímero de ASA se prepara mediante copolimerización de injerto del 30 al 50 % en peso de un monómero de acrilato de alquilo, del 10 al 40 % en peso de un monómero de acrilonitrilo y del 10 al 40 % en peso de un monómero de estireno.

6. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 4, en la que el copolímero de ABS se prepara mediante la copolimerización de injerto del 50 al 70 % en peso de un monómero de butadieno, del 5 al 40 % en peso de un monómero de acrilonitrilo y del 20 al 65 % en peso de un monómero de estireno.

7. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 1, en la que (i) el segmento duro cristalino y (ii) el segmento blando se mezclan en una proporción de mezcla de 40 a 80 partes en peso:60 a 20 partes en peso.

8. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico aromático y un derivado del mismo están comprendidos en una proporción de cantidades del 10 al 55 % en peso basada en una cantidad total del elastómero de poliéster.

9. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 1, en la que el diol alifático es un compuesto de diol alifático que tiene un peso molecular inferior o igual a 300.

10. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 1, en la que el diol alifático está comprendido en una proporción de cantidades del 10 al 30 % en peso basada en una cantidad total del elastómero de poliéster.

11. La composición de resina ignífuga de la reivindicación 1, en la que el compuesto de resina epoxi tetrafuncional representado por la Fórmula 2 anterior se representa mediante la siguiente Fórmula 2a:

[Fórmula 2a]

