

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 702**

51 Int. Cl.:

C09K 21/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2015** **E 15000234 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 3050937**

54 Título: **Composición de polipropileno retardante de las llamas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2019

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

KARLSSON, LINUS;
SULTAN, BERNT-ÅKE;
SKOGMAN, FREDRIK;
RUDER, JOERG H.M. y
BEISERT, CLAUS

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 715 702 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 polipropileno retardante de las llamas

- 5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno retardante de las llamas que comprende una resina base y un hidróxido metálico.

10 La presente invención se refiere también a un alambre o cable, en particular a un cable de conducción, electrodoméstico y/o automóvil que comprende dicha composición, y a un procedimiento para la producción de dicho alambre o cable.

15 Los cables de conducción, electrodomésticos o automóviles son cables que, aparte de un núcleo conductor y una capa delgada opcional, a menudo solo tienen una capa de polímero. Esta capa debe cumplir varias funciones al mismo tiempo, que en otros cables de baja tensión, cables de media y alta tensión se cumplen mediante capas separadas. Estas funciones comprenden las de una capa de aislamiento y una cubierta exterior protectora.

20 Por consiguiente, una composición polimérica utilizada para la producción de cables de conducción, electrodomésticos o automóviles debe cumplir varios requisitos exigentes al mismo tiempo, entre los que se incluyen un buen comportamiento de aislamiento, buenas propiedades mecánicas, en particular una buena resistencia a la abrasión, buenas propiedades ignífugas, buena resistencia a la deformación por calor, resistencia a las temperaturas frías, resistencia al agua y productos químicos, así como buenas propiedades de procesamiento.

25 Tal como se ha mencionado, opcionalmente, la capa de conducción, electrodoméstico y/o automóvil pueden tener además una capa de revestimiento que puede estar coloreada. Sin embargo, dicha capa de revestimiento no contribuye de manera significativa a cumplir los requisitos y a cumplir las funciones mencionadas anteriormente. En algunos casos, la capa de conducción, electrodoméstico o automóvil pueden comprender además una capa delgada para aumentar la resistencia a la abrasión.

30 El cloruro de polivinilo (PVC) se ha utilizado ampliamente para el revestimiento de cables de conducción, electrodomésticos o automóviles en aplicaciones de automóviles. El motivo de su utilización es que el PVC tiene una buena estabilidad mecánica, conformabilidad mediante extrusión, flexibilidad y resistencia al desgaste y las llamas. Por otra parte, debido a consideraciones medioambientales, la utilización de PVC no es deseable debido a su contenido de halógenos, así como a la liberación de gases tóxicos y corrosivos durante la combustión. Además, los cables automotrices se clasifican en clases de temperatura, lo que significa que el cable debe poder soportar un calor continuo. Por ejemplo, en la clase T3, el cable debe soportar una temperatura continua de 125°C, que es demasiado elevada para los cables de PVC normales.

35 Por estas razones, ha habido una tendencia a reemplazar el PVC en aplicaciones automotrices con composiciones de poliolefina. Sin embargo, las poliolefinas son materiales inherentemente combustibles y, dado que se requiere una alta resistencia a las llamas para los alambres y cables de automóviles, la resistencia a las llamas de estas composiciones de poliolefinas se obtiene con aditivos específicos.

40 Para obtener composiciones de poliolefina con resistencia a las llamas mejorada, se sabe, por ejemplo, que se incorporan en la composición productos químicos a base de halógenos o productos químicos a base de fosfato. Sin embargo, cada uno de estos aditivos tiene inconvenientes, tales como la incompatibilidad con la poliolefina, la solubilidad en agua, la presencia o emisión de compuestos nocivos, tóxicos o indeseables y/o los costes elevados.

45 Dado que la composición debe ser capaz de soportar temperaturas de funcionamiento de hasta 125°C (clase T3), se utilizan composiciones de polietileno reticulado (PE) o polipropileno (PP) para estas aplicaciones. Un compuesto termoplástico tal como PP tiene la ventaja de que los cables no necesitan estar reticulados y, por lo tanto, es preferente. Sin embargo, dado que el PP se vuelve quebradizo a, aproximadamente, -5°C, es difícil encontrar una formulación que cumpla con todos los requisitos de las especificaciones.

50 El documento US 6673855 B1 da a conocer una composición de poliolefina con elevada resistencia a la llama que comprende del 20 a 60% en peso de una composición de polímero de olefina heterofásico que comprende un polímero de olefina cristalino (A) y un polímero de olefina elastomérico (B), del 15 a 40% en peso de una o más cargas inorgánicas hidratadas (C), del 12 al 40% en peso de uno o más retardantes de las llamas orgánicos que contienen nitrógeno, y (D) del 0 al 40% en peso de una o más cargas anhídridas inorgánicas.

55 El documento US 2002/0045698 A1 da a conocer una composición de resina resistente al desgaste que contiene (A) 100 partes en peso de una micromezcla modificada obtenida al unir un grupo de ácido orgánico a una micromezcla compuesta del 1 al 70% en peso de polipropileno y del 99 al 30% en peso de un copolímero aleatorio de propileno-etileno que se compone del 15 al 50% molar de una unidad de polímero de etileno y del 85 al 50% molar de una unidad de polímero de propileno, o una mezcla de la micromezcla y la micromezcla modificada, y (B) de 1 a 1.000 partes en peso de, como mínimo, una carga de una carga fibrosa o una carga laminar, la mezcla contiene del 10 al 90% en peso de un componente que se eluye a una temperatura de -40 a + 30°C, basado en el total de todos

los componentes que se eluyen fraccionados mediante fraccionamiento por elución por aumento de temperatura, utilizando o-dibromobenceno como disolvente.

El documento US 2008/0306198 A1 da a conocer una composición de poliolefina termoplástica que comprende el 30-70% en peso de un polímero de propileno heterofásico, el 20-60% en peso de un copolímero de etileno con un comonomero seleccionado del grupo que comprende ácidos carboxílicos α - β -insaturados C_{3-6} , ésteres alquílicos C_{1-8} de un ácido carboxílico α - β -insaturado C_{3-6} y mezclas de los mismos, y el 2-20% en peso de un compuesto metálico seleccionado del grupo que comprende acetatos, estearatos, hidróxidos y óxidos de zinc, magnesio, calcio, sodio y mezclas de los mismos.

El documento WO 2013/030795 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de una composición ignífuga que incluye un polímero matriz y, como mínimo, una carga inorgánica con propiedades ignífugas.

El documento US 2011/0253420 A1 da a conocer una composición polimérica retardante de las llamas que comprende (A) un copolímero de etileno que comprende unidades de comonomero polar, (B) un compuesto que contiene un grupo silicona, (C) una carga inorgánica y (D) un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con una o más unidades de comonomero de alfa-olefina, en el que la composición polimérica tiene una entalpía de fusión de, como mínimo, 78 J/g.

El documento US 2014/0080953 A1 da a conocer composiciones de poliolefina flexibles altamente cargadas con un equilibrio de propiedades mejorado, particularmente, para aplicaciones en las que se requieren suavidad y ductilidad a baja temperatura, que comprenden una composición de poliolefina heterofásica blanda, teniendo la fracción soluble en xileno a 25°C de dicha composición de poliolefina un gpc IV de menos de 2,5 dl/g, un Mw/Mn (GPC) igual o mayor que 4, un Mz/Mw (GPC) igual o mayor que 2,5. La composición de poliolefina comprende además una carga inorgánica (II) seleccionada entre cargas inorgánicas retardantes de las llamas y óxidos o sales inorgánicas y un polímero elastomérico adicional o un componente polimérico (c) que tiene un módulo de flexión de menos de 60 MPa, Shore A inferior a 90 y Tg inferior a -20°C.

El documento EP 1857502 da a conocer una composición retardante de las llamas que comprende polipropileno, un etileno polar y un hidróxido metálico. Las composiciones tienen una buena resistencia a la abrasión y un buen retardo de las llamas y son adecuadas para cables de automóviles de más de 0,7 mm². Sin embargo, para los alambres más delgados, más pequeños que 0,7 mm² o iguales a esta superficie, los exigentes requisitos de especificación ya no pueden satisfacerse con estas composiciones.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer composiciones que tengan buen retardo de las llamas y, al mismo tiempo, flexibilidad en frío, envejecimiento termooxidativo, envejecimiento en combinación con diferentes medios, resistencia a la abrasión. En particular, las composiciones deben satisfacer las nuevas especificaciones de GM (GM15626) y la norma alemana (LV112) que tienen resistencia a la abrasión de aguja como requisito obligatorio.

Ahora, se ha descubierto que el objetivo de la presente invención se puede conseguir mediante una composición que comprende:

a) una resina base que comprende un copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz de homopolímero o copolímero de polipropileno y un caucho de etileno propileno disperso en dicha matriz, y

b) un hidróxido metálico,

en el que el copolímero de propileno heterofásico tiene un MFR₂ por debajo de 0,8 g/10 min y un contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS) de entre el 1 y el 15% en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, y en el que la resina de base y el hidróxido metálico constituyen el 90% en peso de la composición total.

En general, un polipropileno heterofásico es un copolímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno o un componente matriz de copolímero de propileno aleatorio y un componente de copolímero de propileno elastomérico con uno o más de etileno y/o copolímeros de α -olefina C_4 - C_8 , en el que el copolímero elastomérico (amorfo) se dispersa en dicho polímero matriz homopolímero de propileno o copolímero aleatorio del mismo. La fase elastomérica contiene un caucho de copolímero de propileno, tal como un caucho de etileno propileno (EPR). En la presente invención, el componente de caucho es un copolímero de propileno y etileno y está principalmente en forma amorfa, medido como solubilidad en xileno frío (XCS).

La fracción XCS de dichos copolímeros de propileno heterofásicos comprende, además de la cantidad total de caucho disperso dentro de la matriz, también partes amorfas de la matriz de polipropileno. Sin embargo, en la práctica común, se utiliza la fracción XCS para indicar la cantidad total de caucho del copolímero de propileno heterofásico, ya que la cantidad de fracción XCS en el componente matriz es notablemente menor.

En el contexto de la presente invención, "caucho" y "copolímero/fracción/componente elastomérico" se utilizan como sinónimos.

En el presente documento, la expresión "resina base" pretende definir todos los componentes poliméricos de la composición de la presente invención.

De acuerdo con una realización, la resina base comprende el 90% en peso, preferentemente, el 95% en peso o el 98% en peso e incluso más preferentemente, el 99% en peso del copolímero de propileno heterofásico, basado en el peso total de la resina base. Preferentemente a continuación, la resina base no contiene ningún copolímero de etileno polar.

De acuerdo con una realización preferente, la resina de base comprende el copolímero de propileno heterofásico. Esto es específicamente ventajoso para cables más delgados, iguales o menores a 0,7 mm².

Según otra realización preferente, la resina de base comprende además un copolímero de etileno polar.

Preferentemente, la resina base, y por lo tanto también la composición total, está libre de cualquier componente de polipropileno injertado, dado que tener polipropileno injertado genera costes elevados.

Preferentemente, la composición está libre de compuestos que contienen halógeno y fósforo como auxiliares de retardo de las llamas. Más preferentemente, la composición está completamente libre de compuestos que contienen halógenos. Sin embargo, los compuestos que contienen fósforo pueden estar presentes en la composición como estabilizantes, generalmente en una cantidad inferior a 5000 ppm, más preferentemente, inferior a 2500 ppm.

Los componentes de la composición pueden comprender un solo compuesto o también pueden comprender una mezcla de diferentes compuestos de la misma categoría.

El copolímero de propileno heterofásico comprende un homopolímero o copolímero de polipropileno como polímero matriz y un caucho de etileno propileno disperso en dicha matriz o consiste en los mismos.

Según una realización preferente, la matriz en el copolímero heterofásico de propileno está producida de homopolímero de propileno.

El copolímero heterofásico, según la presente invención, tiene un contenido de fracción soluble en xileno frío del 1 al 15% en peso, más preferentemente, del 4 al 13% en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico.

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico tiene una cantidad total de etileno entre el 1 y el 8,5% en peso, preferentemente, entre el 1 y el 7% en peso, más preferentemente entre el 1 y el 5% en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico.

El caucho de etileno-propileno, aparte de las unidades de monómero de etileno y propileno, puede contener otras unidades de monómero de alfa-olefina. Sin embargo, es preferente que el caucho de etileno propileno consista en unidades de monómero de etileno y propileno.

Preferentemente, la temperatura de fusión del copolímero de propileno heterofásico es superior a 150°C, más preferentemente, superior a 160°C.

El copolímero de propileno heterofásico tiene un MFR₂ superior a 0,1 g/10 min y por debajo de 0,8 g/10 min, preferentemente, por debajo de 0,5 g/10 min.

El copolímero de propileno heterofásico se puede producir mediante un procedimiento en varias etapas de polimerización de propileno y etileno y, opcionalmente, alfa-olefina, tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en suspensión, polimerización en solución o combinaciones de las mismas utilizando catalizadores convencionales. El copolímero heterofásico puede fabricarse en reactores de bucle o en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa. Esos procedimientos son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Un procedimiento preferente es una combinación de un reactor o reactores de bucle de suspensión en masa y un reactor o reactores de fase gaseosa. En primer lugar, se produce la matriz de homopolímero o copolímero de propileno en uno o varios reactores de bucle o en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa.

El polímero producido de esta manera se transfiere a otro reactor y se produce la fase dispersa, el caucho de etileno-propileno, mediante la copolimerización de una mezcla de etileno y propileno con el mismo sistema catalítico, obteniendo un sistema heterofásico que consiste en una matriz semicristalina con un componente elastomérico

amorfo disperso dentro de la misma. Preferentemente, esta etapa de polimerización se realiza en una polimerización en fase gaseosa.

Un catalizador adecuado para la polimerización del copolímero heterofásico es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que sea capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40 a 110°C y a una presión de 10 a 100 bar. Los catalizadores de Ziegler-Natta, así como los catalizadores de metalloceno, son catalizadores adecuados.

De manera alternativa, para producir el copolímero heterofásico en un procedimiento secuencial de múltiples etapas, tal como se ha descrito anteriormente, se puede producir mediante la polimerización del polímero matriz y el caucho de etileno-propileno en etapas separadas y mezclando en fundido los dos polímeros.

Para mejorar aún más la procesabilidad y la resistencia en estado fundido, la composición retardante de las llamas puede comprender preferentemente un polipropileno que muestra un comportamiento de endurecimiento por deformación. Este polipropileno, por ejemplo, se describe en el documento EP 1301343. La definición de "comportamiento de endurecimiento por deformación" se da en los párrafos [0008] a [0010] de este documento. Tal como se mencionó en el documento mencionado, un polipropileno que muestra un comportamiento de endurecimiento por deformación se define como que tiene una fuerza de estiramiento superior a 15 cN y una capacidad de estiramiento con una velocidad de estiramiento superior a 150 mm/s en el ensayo, tal como se describe en detalle en el documento EP 1301343 y como se ilustra en las figuras 1 y 2 del mismo.

Un copolímero elastomérico de etileno propileno se puede producir mediante procedimientos de polimerización conocidos tales como polimerización en solución, en suspensión y en fase gaseosa utilizando catalizadores convencionales. Los catalizadores de Ziegler-Natta, así como los catalizadores de metalloceno, son catalizadores adecuados.

Un procedimiento ampliamente utilizado es la polimerización en solución. Los sistemas de etileno, propileno y catalizador se polimerizan en un exceso de disolvente de hidrocarburo. Los estabilizantes y los aceites, si se utilizan, se añaden directamente después de la polimerización. El disolvente y los monómeros que no han reaccionado se eliminan por evaporación con agua caliente o vapor, o con desvolatilización mecánica. El polímero, que está en forma de grumos, se seca con deshidratación en tamices, prensas mecánicas u hornos de secado. Los grumos se conforman en balas envueltas o se extruyen en gránulos.

El procedimiento de polimerización en suspensión es una modificación de la polimerización en masa. Los monómeros y el sistema catalítico se inyectan en el reactor lleno de propileno. La polimerización tiene lugar inmediatamente, formando grumos de polímero que no son solubles en el propileno. La evaporación súbita del propileno y el comonómero completa el procedimiento de polimerización.

La tecnología de polimerización en fase gaseosa consiste en uno o más lechos fluidizados verticales. Se alimentan al reactor los monómeros y el nitrógeno en forma gaseosa junto con el catalizador y el producto sólido se elimina periódicamente. El calor de reacción se elimina mediante la utilización del gas circulante que también sirve para fluidificar el lecho de polímero. No se utilizan disolventes, lo que elimina la necesidad de eliminar, lavar y secar los disolventes.

La producción de copolímeros elastoméricos de etileno propileno también se describe en detalle, por ejemplo, en los documentos US 3.300.459, US 5.919.877, EP 0060090 A1 y en una publicación de compañía por EniChem "DUTRAL, Elastómeros de Etileno-Propileno", páginas 1-4 (1991).

Alternativamente, se pueden utilizar copolímeros de etileno-propileno elastoméricos, que están disponibles comercialmente y que cumplen los requisitos indicados.

El copolímero heterofásico se produce a continuación combinando el polímero matriz en forma de polvo o gránulos y el copolímero elastomérico en un dispositivo de mezcla en estado fundido.

En el caso de que se utilice un copolímero aleatorio de polipropileno como polímero matriz para el copolímero heterofásico, los comonómeros son preferentemente alfa-olefinas lineales o alfa-olefinas ramificadas, tales como etileno, buteno, hexeno, etc. En la presente invención, el etileno es el más preferente. Preferentemente, el contenido de comonómero es del 10% en peso o menos, más preferentemente está entre el 4 y el 8% en peso, basado en el copolímero de polipropileno aleatorio total.

Sin embargo, preferentemente, el polímero matriz es un homopolímero de polipropileno.

Preferentemente, la resina base a) está presente en la composición en una cantidad del 30 al 52% en peso, más preferentemente, del 39 al 45% en peso o del 40 al 45% en peso, basado en el peso de la composición total.

La resina base puede comprender además un copolímero polar de etileno.

El copolímero de etileno polar se produce preferentemente mediante copolimerización de monómeros de etileno con comonómeros apropiados que tienen grupos polares.

Es preferente que el copolímero polar comprenda un copolímero de etileno, con uno o más comonómeros seleccionados entre acrilatos de alquilo de C1 a C6, metacrilatos de alquilo de C1 a C6, monómeros con función hidroxilo, por ejemplo, (met-)acrilato de 2-hidroxietilo, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acetato de vinilo y vinil silanos. Por ejemplo, el copolímero polar también puede ser un terpolímero de etileno, uno de los monómeros mencionados anteriormente y un vinilsilano. El copolímero puede contener también estructuras ionoméricas (como por ejemplo, en los tipos de Surlyn de DuPont).

De manera aún más preferente, el copolímero polar es un copolímero de etileno/acrilato y/o etileno/acetato.

Más preferentemente, el polímero polar comprende un copolímero de etileno con alquilo C1 a C4, tal como metilo, etilo, propilo, i-butilo o n-butilo, acrilatos o acetato de vinilo. En una realización particularmente preferente, el comonómero polar es acrilato de butilo. En una realización particularmente preferente, el polietileno polar es un copolímero de etileno acrilato de butilo (EBA).

Además del etileno y los comonómeros definidos, los copolímeros también pueden contener otros monómeros. Por ejemplo, se pueden utilizar terpolímeros entre los acrilatos y el ácido acrílico o el ácido metacrílico, o los acrilatos con vinilsilanos, o los acrilatos con siloxano, o el ácido acrílico con siloxano.

Estos copolímeros pueden reticularse después de la extrusión, por ejemplo, mediante irradiación. También se pueden utilizar polímeros reticulables con silano, es decir, polímeros preparados utilizando monómeros de silano insaturados que tienen grupos hidrolizables capaces de reticularse por hidrólisis y condensarse para formar grupos silanol en presencia de agua y, opcionalmente, un catalizador de condensación de silanol.

Preferentemente, la cantidad de unidades de comonómero con grupos polares en el copolímero de etileno polar es del 0,5% en peso o más, más preferentemente, es del 1,0% en peso o más y, de la manera más preferente, es del 2,0% en peso o más.

Además, la cantidad de unidades de comonómero con grupos polares en el copolímero de etileno polar es, preferentemente, del 30% en peso o menos, más preferentemente, es del 20% en peso o menos y, de la manera más preferente, es del 17% en peso o menos.

Preferentemente, el copolímero de etileno polar está presente en la composición en una cantidad del 1 al 30% en peso, más preferentemente, del 5 al 20% en peso, basado en el peso de la composición total.

El índice de fluidez MFR₂ del copolímero de etileno polar es, preferentemente, de 15 g/10 min o menos, más preferentemente, es de 10 g/10 min o menos, aún más preferentemente, es de 5 g/10 min o menos, aún más preferentemente, es de 2 g/10 min o menos y, de la manera más preferente, es de 1 g/10 min o menos.

En la composición de polipropileno retardante de las llamas, según la presente invención, el componente b) está presente, preferentemente, en una cantidad del 47 al 62% en peso, preferentemente, del 52 al 62% en peso, basado en el peso de la composición total.

En el caso de que la resina base consista en el copolímero de propileno heterofásico, entonces, más preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico está entre el 55 y el 60% en peso, basado en el peso de la composición total.

La composición polimérica, según la presente invención, puede comprender además un copolímero de etileno, preparado preferentemente mediante catalizador de sitio único, que tiene una densidad entre 0,860 y 0,910 g/cm³. Preferentemente, el copolímero de etileno (B) tiene una densidad entre 0,870 y 0,905 g/cm³, más preferentemente, entre 0,875 y 0,900 g/cm³.

El copolímero de etileno se puede preparar en un reactor de baja presión mediante la utilización de una clase de catalizadores de olefina altamente activos, conocidos como metallocenos, preferentemente, aquellos basados en metales de transición del grupo IV B, circonio, titanio y hafnio.

El copolímero de etileno comprende de manera adecuada unidades de comonómero derivadas de α -olefina C4 a C12, más preferentemente, α -olefina C8 a C12. Aún más preferentemente, las unidades de comonómero del copolímero de etileno consisten en unidades de comonómero derivadas de α -olefina C4 a C12, más preferentemente, de α -olefina C8 a C12. Más preferentemente, la α -olefina es octano. De manera adecuada, el copolímero de etileno tiene un punto de fusión de, como mínimo, 65°C y por debajo de 110°C.

El índice de fluidez, MFR₂, del copolímero de etileno es, preferentemente, de 15 g/10 min o menos, más preferentemente, es de 10 g/10 min o menos, aún más preferentemente, es de 5 g/10 min o menos, aún más preferentemente, es de 2 g/10 min o menos y, de la manera más preferente, es de 1 g/10 min o menos.

5 Preferentemente, el copolímero de etileno está presente en la composición polimérica en una cantidad entre el 2 y el 30% en peso de la composición polimérica total, preferentemente, entre el 5 y el 20% en peso.

10 Preferentemente, el componente b) comprende un hidróxido metálico, más preferentemente consiste en el mismo, más preferentemente, un hidróxido metálico de un metal de los grupos 1 a 13, más preferentemente, de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica de los elementos. La numeración de los grupos químicos, tal como se utiliza en el presente documento, está según el sistema IUPAC, en el que los grupos del sistema periódico de los elementos están numerados del 1 al 18.

15 Aún más preferentemente, el componente b) comprende un hidróxido seleccionado del grupo de magnesio, calcio, potasio, bario y aluminio o magnesio, calcio y potasio, más preferentemente consiste en los mismos, y el componente b) más preferente comprende hidróxido de magnesio, más preferentemente consiste en el mismo.

20 Preferentemente, el compuesto b) comprende un hidróxido metálico, más preferentemente consiste en el mismo, que se ha tratado superficialmente con un compuesto de organosilano, un polímero, un ácido carboxílico o sal, etc. para ayudar al procesamiento y proporcionar una mejor dispersión del hidróxido en el polímero orgánico. Dichos recubrimientos habitualmente no constituyen más del 3% en peso del hidróxido. Los ejemplos de Mg(OH)₂ revestido son Magnifin H5HV disponible en el mercado de Martinswerke, Alemania, o Kisuma 5AU disponible en Kisuma Chemicals BV.

25 La resina base a) y el hidróxido metálico b) constituyen el 90% en peso, preferentemente, el 95% en peso de la composición total.

30 Preferentemente, la resina base a) y el hidróxido metálico b) constituyen el 90% en peso, preferentemente, el 95% en peso de la composición total, y la resina base a) está presente en la composición en una cantidad entre el 35 y el 60% en peso, preferentemente entre el 38 y el 53% en peso o el 38 y el 48% en peso o del 40 al 45% en peso y el hidróxido metálico b) en una cantidad del 40 al 65% en peso o del 47 al 62% en peso, preferentemente del 52 al 62% en peso o del 55 al 60% en peso, basado en el peso de la composición total.

35 Según una realización preferente, la resina base a) consiste en el copolímero de propileno heterofásico, el copolímero de propileno heterofásico está presente en la composición, preferentemente, en una cantidad entre el 40 y el 45% en peso y el hidróxido metálico b) en una cantidad del 55 al 60% en peso, basado en el peso de la composición total.

40 Además de los componentes mencionados anteriormente, la composición puede contener ingredientes adicionales, tales como, por ejemplo, antioxidantes y/o estabilizantes UV, pigmentos, refuerzos de curado, ayudas de proceso, etc. en pequeñas cantidades.

45 La composición polimérica retardante de las llamas de la presente invención muestra una resistencia superior a la abrasión, por lo que resiste en el ensayo de abrasión según la norma ISO 6722 (diámetro de aguja de 0,45 mm) en un cable con una sección de conductor de 0,35 mm², 100 ciclos o más.

50 La presente invención se refiere además a un alambre o cable que comprende una capa hecha de la composición de polipropileno retardante de las llamas en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

Preferentemente, el alambre o cable es un cable de conducción, de electrodoméstico o de automóvil que consiste en un núcleo conductor interno rodeado por una capa retardante de las llamas fabricada de una composición de polipropileno en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente y, opcionalmente, una capa de revestimiento.

55 La capa ignífuga de dicho cable de conducción, de electrodoméstico o de automóvil tiene, preferentemente, un grosor de 0,1 a 4 mm.

60 En caso de que exista una capa exterior de revestimiento, preferentemente, esta tiene un grosor máximo de 0,6 mm.

Sin embargo, es preferente que no haya una capa de revestimiento presente en el cable final, es decir, que la capa de aislamiento sea la capa más externa.

65 Aún además, el área del conductor de dicho cable de conducción, electrodoméstico o automóvil es, preferentemente, de 0,1 a 400 mm².

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de una capa retardante de las llamas de un alambre o cable que comprende conformar en dicha capa una composición, en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, y a la utilización de la composición de polipropileno retardante de las llamas, en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, para la producción de la capa retardante de las llamas de un alambre o cable.

La composición polimérica retardante de las llamas que forma la capa del cable o alambre, según la presente invención se puede preparar mediante:

- i) la preparación de una mezcla madre que comprende aditivos y polímero seguida de
- ii) la mezcla con carga inorgánica y polímero matriz, o una etapa de mezcla de todos los componentes

Para mezclar, se puede utilizar un dispositivo de composición o mezcla convencional, por ejemplo, una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rollos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Preferentemente, la composición se preparará mezclándola a una temperatura que sea suficientemente elevada para ablandar y plastificar el polímero, típicamente una temperatura en el intervalo de 180 a 250°C.

La composición polimérica se extruye preferentemente para formar la capa retardante de las llamas. Esto se realiza, preferentemente, a una velocidad lineal de, como mínimo, 20 m/min, más preferentemente, como mínimo, 60 m/min y, de la manera más preferente, como mínimo, 100 m/min. Preferentemente, la presión utilizada para la extrusión es de 50 a 500 bar.

A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos.

1. Procedimientos de ensayo

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ de polipropileno se mide a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg.

b) Retardo de las llamas

El retardo de las llamas se mide, según la norma ISO 6722: 2006, párrafo 12 (resistencia a la propagación de la llama).

El propósito de dicho procedimiento de ensayo es determinar la resistencia a la propagación de las llamas para cables de automóviles. El cable (600 mm) está instalado en un ángulo 45 grados respecto a la línea vertical y una llama producida por un quemador Bunsen, alimentado con un gas apropiado, que tiene un tubo de combustión de 9 mm de diámetro interno y una altura de las llamas de 100 mm se aplica a la muestra del cable en un ángulo de 90 grados a 500 mm desde el extremo superior del aislamiento.

La muestra de ensayo debe exponerse a la punta del cono azul interior de la llama que tiene una longitud de 50 mm. Para cables que tienen un tamaño de conductor igual o menor a 2,5 mm², la llama se aplica durante 15 segundos. Para cumplir con el ensayo, la llama se debe extinguir dentro de los 70 segundos posteriores a retirar la llama del quemador con un mínimo de 50 mm de aislamiento desde su parte superior sin quemar. Un cable que cumpla con este criterio se marca "pasa", de lo contrario se marca "falla".

c) Abrasión por rayado

El ensayo de abrasión se realiza, según la norma ISO 6722: 2006, párrafo 9.3. La resistencia a la abrasión según se ha reportado se basa en el ensayo de una muestra de cable basada en un conductor de cobre trenzado de 0,35 mm² 18 AWG con un grosor de pared de capa nominal de 0,24 mm (0,4 mm real). Los diámetros de aguja utilizados son de 0,45 mm, la fuerza de 7 Newton y las muestras analizadas no están reticuladas. Los resultados se muestran en la tabla 3 y se reportan como ciclos que el material puede soportar. Para cada cable ensayado, se analizan doce muestras y se reporta el promedio y el número mínimo de golpes. Si alguna de las muestras resiste menos de 200 golpes, se informa como fallo en la tabla 3.

d) Contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS)

La cantidad de fracción soluble en xileno frío se determina según la norma ISO 16152. La cantidad de polímero que permanece disuelto a 25°C después del enfriamiento se da como la cantidad de polímero soluble en xileno. Se supone que el contenido de polímero soluble en xileno sigue la regla de mezcla:

$$XS_b = w_1 XS_1 + w_2 XS_2$$

En el que XCS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren, respectivamente, a la mezcla general, el componente 1 (componente matriz) y el componente 2 (componente elastomérico).

e) Contenido de etileno como cantidad total en el copolímero de propileno heterofásico y como cantidad sólo en la fase elastomérica.

El contenido de comonomero se determina mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) después de la asignación básica calibrada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C cuantitativa, de una manera bien conocida en la técnica.

Se preparan en la prensa películas delgadas hasta un espesor de entre 100 y 500 micrómetros y los espectros se registran en el modo de transmisión. Específicamente, se determina el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno utilizando el área del pico corregido en la línea de base de las bandas cuantitativas encontradas en 720-722 y 730-733 cm^{-1} . Específicamente, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polipropileno se determina utilizando el área del pico corregida en la línea de base de las bandas cuantitativas encontradas en 1377-1379 cm^{-1} . Los resultados cuantitativos se obtienen basados en la referencia al espesor de la película.

En el presente documento, se supone que el contenido de comonomero sigue la siguiente regla de mezcla:

$$C_b = w_1 C_1 + w_2 C_2$$

en el que C es el contenido de comonomero en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren, respectivamente, a la mezcla general, el componente 1 (componente matriz) y el componente 2 (componente elastomérico).

Como es bien conocido por los expertos en la técnica, el contenido de comonomero en peso en un copolímero binario se puede convertir en el contenido de comonomero molar utilizando la siguiente ecuación:

$$cm = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{cw} - 1\right) * \frac{MW_c}{MW_m}}$$

en la que cm es la fracción molar de las unidades de comonomero en el copolímero, cw es la fracción de peso de las unidades de comonomero en el copolímero, MW_c es el peso molecular del comonomero (como el etileno) y MW_m es el peso molecular del monómero principal (es decir, propileno).

f) Densidad

La densidad se mide, según la norma ISO 1183 en placas moldeadas por compresión.

g) Módulo de flexión

El módulo de flexión se determina, según la norma ISO 178.

Las muestras de ensayo que tienen una dimensión de 80 x 10 x 4,0 mm^3 (longitud x altura x grosor) se preparan mediante moldeo por inyección según la norma EN ISO 1873-2. La longitud del tramo entre los soportes es de 64 mm, la velocidad de ensayo es de 2 mm/min y la fuerza es de 100 N.

h) Resistencia al impacto Charpy con muesca

La resistencia al impacto Charpy con muesca se determina según la norma ISO 179-1eA : 2000 en muestras con muescas en V de 80 x 10 x 4 mm^3 a 23°C, 0°C y -23°C como se especifica en los ejemplos. Las muestras de ensayo se preparan mediante moldeo por inyección utilizando una maquinaria IM V60 TECH en línea con la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm^3). La temperatura de fusión es de 200°C y la temperatura del molde es de 40°C.

i) Flexibilidad en frío (ensayo de enrollado a baja temperatura)

La flexibilidad en frío se mide, según la norma ISO 6722: 2006, párrafo 8. El cable se fija en un mandril giratorio y se coloca en una cámara de congelación a 40°C durante 4 horas. Después de la exposición, se permite que la muestra de ensayo vuelva hasta temperatura ambiente y se realiza una inspección visual del aislamiento. Si no se ve ningún conductor expuesto, se realiza un ensayo de resistencia a una tensión de 1 kV durante 1 minuto. En el ensayo de voltaje anterior, la muestra se sumerge en un baño de agua salada durante 10 minutos. La muestra se marca como

"pasa" en la tabla 3 si no se observa ningún conductor expuesto ni un fallo durante el ensayo de resistencia a la tensión.

j) Sobrecarga térmica en estado enrollado

La sobrecarga térmica se controla, según la norma ISO6722:2006, párrafo 10.3. El alambre se coloca en un horno de calentamiento a 175°C durante seis horas, seguido de un acondicionamiento durante un mínimo de 16 horas a temperatura ambiente, según el párrafo 10.1.4. Posteriormente, el cable se coloca en un mandril definido en la tabla 8 de la norma ISO6722:2006. No se deberá observar ningún conductor y, durante el ensayo de tensión de resistencia, no se producirá ninguna avería.

2. Ejemplos

En la preparación de las composiciones de la presente invención (Ej 1-Ej 3) se utilizan copolímeros de propileno heterofásicos BA202E, BA212E, disponibles en Borealis AG y PP-EPR1. PP-EPR1 se prepara de la siguiente manera:

Preparación del catalizador

En primer lugar, se suspenden 0,1 mol de $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfría a una temperatura de -15°C. Se agregan 300 ml de TiCl_4 frío mientras se mantiene la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se aumenta lentamente a 20°C. A esta temperatura, se añaden 0,02 moles de dietilhexilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se eleva a 135°C durante 90 minutos y la suspensión se deja reposar durante 60 minutos. A continuación, se añaden otros 300 ml de TiCl_4 y la temperatura se mantiene a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtra del líquido y se lava seis veces con 300 ml de heptano a 80°C. A continuación, se filtra el componente catalítico sólido y se seca. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP 491566, EP 591224 y EP 586390.

A continuación, se añade trietilaluminio (TEAL), dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donante (Do), catalizador tal como se ha producido anteriormente y vinilciclohexano (VCH) en el aceite, tal como aceite mineral, por ejemplo, Technol 68 (viscosidad cinemática a 40°C 62-74 cSt), en cantidades de modo que Al/Ti sea 3-4 mol/mol, Al/Do sea también 3-4 mol/mol, y una relación en peso de VCH/catalizador sólido sea 1:1.

La mezcla se calienta a 60-65°C y se deja reaccionar hasta que el contenido de vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción sea inferior a 1000 ppm. La concentración de catalizador en la suspensión final de aceite-catalizador es del 10-20% en peso.

Polimerización

En el PP-EPR1, la matriz está fabricada de un homopolímero de propileno que se prepara en un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa (GPR1). El polímero obtenido se estabiliza con estabilizante convencional y antioxidante. En la siguiente tabla se muestra información adicional sobre el homopolímero de propileno que constituye la matriz.

Posteriormente, el homopolímero de propileno se transfiere a un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) en el que se prepara el polipropileno elastomérico. El polímero obtenido se estabiliza en una extrusora de doble husillo convencional con estabilizantes convencionales, es decir, estearato de calcio y antioxidante fenólico, en cantidades convencionales, y se granula para ensayos adicionales, tal como se indica en la tabla 1.

Para la preparación de composiciones comparativas (EC1-EC4), se utilizan polipropilenos HA507MO (homopolímero de propileno), RA130E (copolímero de propileno aleatorio) y copolímeros de propileno heterofásicos BA125MO y BA204E, disponibles en Borealis AG.

Tabla 1

Parámetros de proceso	HPC1
Alimentación de catalizador (g/h)	5,0
Contenido de Ti %	1,9
Alimentación de donantes (g/t de propileno)	80
Proporción de Al/Ti (mol/mol)	127
Proporción Al/donante (mol/mol)	5,0
Prepolimerización	
Temperatura (°C)	40
Alimentación de hidrógeno (g/h)	0,5
Reactor de bucle	
Temperatura (°C)	85
Presión (kPa)	5462
Proporción H ₂ /C ₃ (mol/kmol)	0,07
MFR ₁₀ (g/10 min)	1,1
Reactor en fase gaseosa 1	
Temperatura (°C)	95
Presión (kPa)	2301
Proporción H ₂ /C ₃ (mol/kmol)	214
MFR ₂ (g/10 min)	0,33
Reactor en fase gaseosa 2	
Temperatura (°C)	50
Presión (kPa)	2000
Proporción C ₂ /C ₃ (mol/kmol)	700
Proporción H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	14

Las propiedades de todos los polímeros se enumeran en la tabla 2.

5

Tabla 2

	BA 202E	BA 212E	PP-EPR1	BA 125MO	BA 204E	HA507 MO	RA 130E
MFR ₂ (g/10min)	0,3	0,3	0,3	1,3	0,8	0,8	0,25
Densidad (kg/m ³)	900	900	900	905	900	908	905
XCS (% en peso)	13	4,5	4,5	16	13	2,5	7
Etileno total (% en peso)	8,5	4,4	1,4	10	8,5	0	3,6
Etileno en EPR (% en peso)	65	45	30	60	65	-	-
Módulo de flexión (MPa)	1300	1700	2000	1200	1100	1500	800
Charpy con muesca 23°C/-23°C (kJ/m ²)	50/5	50/5	29/2	50/7	35/4	6/-	20/2

Las composiciones poliméricas de todos los ejemplos se producen combinando los polímeros enumerados en la tabla 2 con Magnifin H5HV (Mg(OH)₂) de Martinswerke, Alemania y con Irganox 1010, Irganox 1024 e Irganox PS 802 (antioxidantes).

10

La cantidad en % en peso de cada componente para los ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos se proporciona en la tabla 3.

Se utiliza un coamasador Buss tipo PR46B-11 D/H1 para la mezcla.

15

Tabla 3

	Ej 1	Ej 2	Ej 3	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4
BA202E	41,4						
BA212E		41,4					
PP-EPR1			41,4				
BA125MO				38,9			
BA204E					41,4		
HA507MO						41,4	
RA130E							41,4
Magnifin H5HV	57,5	57,5	57,5	60	57,5	57,5	57,5
Irganox 1010	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Irganox 1024	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox PS802	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Se producen cables de automóvil de 0,35 mm² (7 x cables únicos de 0,254 mm de diámetro) a partir de las composiciones en un extrusor Nokia-Maillefer, 45 mm/28D, con un perfil de temperatura de: 165-185-200-215-220 (Bride) -230 (Flansch) -235 (Bypass) -250 (Cabezal) -250°C (Hilera de presión).

El diámetro exterior del cable es de 1,28 mm y el grosor de la pared es de 0,24 mm.

La temperatura de fusión es de 220°C y una velocidad de línea de 100 m/min. El conductor se precalienta a una temperatura de ajuste de 90°C. El compuesto se seca previamente durante 18 horas a 80°C antes de la extrusión.

Las propiedades de los cables de 0,35 mm² se enumeran en la tabla 4. Los ensayos se realizan, según las normas LV112 e ISO6722 (17 de enero de 2014).

Tabla 4

	Ej 1	Ej 2	Ej 3	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4
Retardo de las llamas	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Falla	Pasa	Falla
Flexibilidad en frío 40°	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Falla	Pasa
Abrasión de aguja mín. 200 ciclos	Pasa	Pasa	Pasa	Falla	Falla	Pasa	Falla
N° mínimo de ciclos	200	530	985	16	135	260	49
N° promedio de ciclos	270	600	1300	19	250	530	55
Sobrecarga térmica en estado enrollado	Pasa	Pasa	Pasa	Falla	Pasa	Pasa	Falla

A partir de la tabla 4 se puede observar claramente que para los cables delgados los ciclos requeridos de 200 golpes en el ensayo de abrasión con aguja solo se cumplen con las composiciones de la presente invención y la composición comparativa 3, que, sin embargo, muestra propiedades inferiores a bajas temperaturas. Las otras propiedades son las mejores para los ejemplos inventivos 2 y 3.

Por lo tanto, se muestra que solo los tipos específicos de copolímeros heterofásicos son adecuados para cables de automóviles, de conducción y electrodomésticos.

REIVINDICACIONES

1. Composición ignífuga que comprende:

- 5 a) una resina base que comprende un copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz de homopolímero o copolímero de polipropileno y un caucho de etileno propileno disperso en dicha matriz, y
b) un hidróxido metálico,
- 10 en el que el copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidez, medido a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg, según la norma ISO1133, por debajo de 0,8 g/10 min y un contenido de fracción soluble en xileno en frío (XCS) entre el 1 y el 15% en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico y en el que la resina base y el hidróxido metálico constituyen el 90% en peso de la composición total.
- 15 2. Composición, según la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno heterofásico tiene una cantidad total de etileno entre el 1 y el 8,5% en peso, preferentemente entre el 1 y el 7% en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico.
- 20 3. Composición, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el índice de fluidez, medido a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg según la norma ISO1133, del copolímero de propileno heterofásico es inferior a 0,5 g/10 min.
4. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina base a) y el hidróxido metálico b) constituyen el 95% en peso de la composición total.
- 25 5. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina base a) está presente en la composición en una cantidad entre el 30 y el 52% en peso y el hidróxido metálico b) en una cantidad del 47 al 62% en peso, basado en peso de la composición total.
- 30 6. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina de base consiste en el copolímero de propileno heterofásico.
7. Composición, según la reivindicación 6, en la que el copolímero de propileno heterofásico está presente en la composición en una cantidad entre el 40 y el 45% en peso del hidróxido metálico b) en una cantidad del 55 al 60% en peso basado en el peso de la composición total.
- 35 8. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina base comprende además un copolímero de etileno polar.
9. Composición, según la reivindicación 8, en la que el copolímero de etileno polar es etileno acrilato de butilo (EBA).
- 40 10. Composición, según las reivindicaciones 8 ó 9, en la que el copolímero de etileno polar está presente en la composición en una cantidad entre el 2 y el 30% en peso basado en el peso de la composición total.
- 45 11. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 u 8 a 10, en la que la resina base comprende además un copolímero de etileno que tiene una densidad entre 0,860 y 0,910 g/cm³.
12. Composición, según la reivindicación 11, en la que el copolímero de etileno está presente en la composición en una cantidad entre el 2 y el 30% en peso, basado en el peso de la composición total.
- 50 13. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el hidróxido metálico b) comprende hidróxido de magnesio.