

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 404**

51 Int. Cl.:

C08L 101/00	(2006.01)	C08G 59/30	(2006.01)
C08K 3/00	(2008.01)	C08G 59/50	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)	C08J 9/00	(2006.01)
C08L 27/06	(2006.01)	C08K 3/22	(2006.01)
C08L 27/24	(2006.01)	C08L 33/12	(2006.01)
C08K 3/013	(2008.01)		
C08L 23/28	(2006.01)		
C08K 3/26	(2006.01)		
C08K 3/32	(2006.01)		
C08G 59/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2015 PCT/JP2015/074216**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16031910**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2015 E 15835504 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3187549**

54 Título: **Composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible**

30 Prioridad:

27.08.2014 JP 2014173016

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

18.12.2019

73 Titular/es:

**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
4-4, Nishitemma 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi
Osaka 530-8565, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMAMOTO, MICHIO y
YANO, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 735 404 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 resistente al fuego térmicamente expandible

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible.

5 Antecedentes de la técnica

Se usan resinas sintéticas de manera amplia como materiales de construcción porque tienen buena moldeabilidad y permiten la producción en masa de productos uniformes. Sin embargo, puesto que las resinas sintéticas arden o se funden fácilmente, generando gas o humo, se han deseado materiales con un bajo nivel de emisión de humo y excelente resistencia al fuego por seguridad en caso de fuego. En particular, los cercos de puertas y ventanas requieren un material que sea retardante de la llama, y que también pueda conservar las formas de los cercos de puertas y ventanas incluso durante el fuego e impedir que el fuego alcance el exterior (parte trasera) de las puertas o ventanas.

Como material que cumple con una demanda de este tipo, el documento de patente 1 da a conocer una composición de resina de poli(cloruro de vinilo) clorado capaz de moldeado por extrusión estable a largo plazo de un producto moldeado de perfil que tiene una forma de sección transversal complicada tal como un cerco. La composición de resina de poli(cloruro de vinilo) clorado comprende 100 partes en peso de una resina de poli(cloruro de vinilo) clorado, de 3 a 300 partes en peso de grafito térmicamente expandible, de 3 a 300 partes en peso de una carga inorgánica y de 20 a 200 partes en peso de un plastificante, y no contiene un compuesto de fósforo (excluyendo un plastificante de fosfato).

20 Lista de menciones

Bibliografía de patentes

PTL 1: patente japonesa n.º 53522017

Sumario de la invención

Problema técnico

Se considera generalmente que las composiciones de resina térmicamente expandibles tienen dificultad en conseguir tanto alta expansión como alta dureza del residuo tras la combustión de las composiciones de resina, porque la dureza del residuo se redujo de manera notable cuando la expansión era alta. Sin embargo, este problema no se comentó en la bibliografía anterior.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible que consiga tanto alta expansión como alta dureza del residuo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible que consiga alta expansión, alta dureza del residuo y retención de la forma.

Solución al problema

Para superar los problemas anteriores, los inventores realizaron una extensa investigación. Como resultado, los inventores encontraron sorprendentemente que la alta expansión y alta dureza del residuo tras la combustión pueden obtenerse en consecuencia porque aumenta el número de trozos de grafito en la composición de resina, aumentando su densidad, cuando la razón de aspecto promedio del grafito térmicamente expandible es alta. La presente invención se ha llevado a cabo así.

La presente invención proporciona una composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible descrita a continuación.

1. Una composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible que comprende un componente de resina en una cantidad de 100 partes en peso, grafito térmicamente expandible en una cantidad de 3 a 300 partes en peso y una carga inorgánica en una cantidad de 2 a 200 partes en peso, en la que el grafito térmicamente expandible tiene una razón de aspecto promedio de 20 o más.

2. La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según el punto 1, en la que el grafito térmicamente expandible tiene un diámetro de partícula promedio dentro del intervalo de 100 a 1000 μm y un grosor promedio de 50 μm o menos.

3. La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según el punto 1 ó 2, en la que el componente de resina comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en poli(cloruro de

vinilo), cloruro de vinilo clorado y elastómeros termoplásticos.

4. La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, que no comprende compuesto de fósforo (excluyendo un plastificante de fosfato).

5. Un elemento resistente al fuego que comprende la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según uno cualquiera de los puntos 1 a 4.

6. Un accesorio que comprende el elemento resistente al fuego según el punto 5.

Efectos ventajosos de la invención

10 La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención tienen excelente resistencia al fuego porque el producto moldeado resultante tiene alta expansión y alta dureza del residuo. La composición de resina de la presente invención consigue además una excelente retención de la forma. En una realización específica, la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención permite el moldeo por extrusión estable a largo plazo, en particular, moldeo por extrusión estable a largo plazo de un producto moldeado de perfil que tiene una forma de sección transversal complicada tal como un cerco.

Breve descripción de los dibujos

15 La figura 1 explica el grafito térmicamente expandible en la presente invención.

La figura 2 es una vista esquemática en alzado que muestra una ventana resistente al fuego en la que los productos moldeados de la composición de resina de la presente invención se proporcionan en un marco del cerco.

La figura 3 es un gráfico que muestra la tasa de expansión y dureza del residuo de cada muestra.

Descripción de realizaciones

20 La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención comprende un componente de resina en una cantidad de 100 partes en peso, grafito térmicamente expandible en una cantidad de 3 a 300 partes en peso y una carga inorgánica en una cantidad de 2 a 200 partes en peso, en la que el grafito térmicamente expandible tiene una razón de aspecto promedio de 20 o más.

25 Los ejemplos del componente de resina usado en la presente invención incluyen resinas sintéticas tales como resinas termoplásticas y resinas termoendurecibles, elastómeros, cauchos y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen resinas de poliolefina tales como resinas de polipropileno, resinas de polietileno, resinas de poli(1-)buteno y resinas de polipenteno; resinas de poliestireno; resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); resinas de policarbonato; resinas de éter de polifenileno; resinas acrílicas; resinas de poliamida; resinas de poli(cloruro de vinilo); resinas de poliisobutileno; y similares.

30 Los ejemplos de la resina termoendurecible incluyen resinas de uretano, resinas de isocianurato, resinas epoxídicas, resinas de fenol, resinas de urea, resinas de poliéster insaturado, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas de ftalato de dialilo, resinas de silicona, y similares.

Los ejemplos del elastómero incluyen elastómeros termoplásticos tales como elastómeros de olefina, elastómeros de estireno, elastómeros de éster, elastómeros de amida y elastómeros de cloruro de vinilo.

35 Los ejemplos del caucho incluyen resinas de cauchos tales como caucho natural, caucho de butilo, caucho que contiene flúor, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de policloropreno, caucho de polibutadieno, caucho de poliisopreno, caucho de poliisobutileno, caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno-acrilonitrilo, caucho de nitrilo, caucho de copolímero de etileno- α olefina, por ejemplo, un copolímero de etileno-propileno-dieno, y similares.

40 Estas resinas sintéticas y/o cauchos pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más. Para ajustar la pegajosidad, flexibilidad, viscosidad, etc. en estado fundido del componente de resina, pueden mezclarse dos o más componentes de resina y usarse como una resina base.

45 El componente de resina puede reticularse o modificarse hasta tal punto que no se altere la propiedad de resistencia al fuego. Para realizar la reticulación o modificación del componente de resina, el componente de resina puede reticularse o modificarse de antemano, o el componente de resina puede reticularse o modificarse cuando se incorporan otros componentes tales como un compuesto de fósforo o una carga inorgánica descritos a continuación, o después.

50 El método para reticular el componente de resina no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen métodos de reticulación generalmente empleados para el componente de resina, por ejemplo, métodos de reticulación que usan diversos peróxidos o agentes de reticulación, y métodos de reticulación que usan irradiación con haz de electrones.

En una realización, el componente de resina comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en poli(cloruro de vinilo), cloruro de vinilo clorado y elastómeros termoplásticos. En otra realización, el componente de resina comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en EPDM, polibuteno y polibutadieno.

- 5 La resina de cloruro de vinilo clorado es un producto clorado de resina de cloruro de vinilo, y está contenido preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo del 60 al 72% en peso porque una disminución en el contenido de cloro reduce la resistencia al calor, y un aumento en el contenido de cloro hace difícil el moldeo por extrusión del fundido.

10 La resina de cloruro de vinilo no está particularmente limitada siempre que sea una resina de cloruro de vinilo conocida de manera convencional. Los ejemplos de la misma incluyen un homopolímero de cloruro de vinilo; un copolímero de un monómero de cloruro de vinilo y un monómero que tiene un enlace insaturado copolimerizable con el monómero de cloruro de vinilo; un copolímero de injerto obtenido mediante copolimerización de injerto de cloruro de vinilo con un (co)polímero distinto de cloruro de vinilo; y similares. Estas resinas pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

15 El monómero que tiene un enlace insaturado copolimerizable con el monómero de cloruro de vinilo no se está particularmente limitado siempre que sea copolimerizable con un monómero de cloruro de vinilo. Los ejemplos de los mismos incluyen α -olefinas tales como etileno, propileno y butileno; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; vinil éteres tales como butil vinil éter y cetil vinil éter; ésteres de ácido (met)acrilico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y acrilato de butilo; vinilos aromáticos tales como estireno y α -metilestireno; maleimidias N-sustituidas tales como N-fenilmaleimida y N-ciclohexilmaleimida; y similares. Estos monómeros pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

20 El (co)polímero que va a copolimerizarse mediante injerto con el cloruro de vinilo no está particularmente limitado siempre que pueda (co)polimerizarse mediante injerto con cloruro de vinilo. Los ejemplos del mismo incluyen un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-acetato de vinilo-monóxido de carbono, un copolímero de etileno-acrilato de etilo, un copolímero de etileno-acrilato de butilo-monóxido de carbono, un copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un copolímero de etileno-propileno, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno, poliuretano, polietileno clorado, polipropileno clorado, y similares. Estos (co)polímeros pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

25 El grado promedio de polimerización de la resina de cloruro de vinilo no está particularmente limitado, y es preferiblemente de 600 a 1500 porque una disminución en el grado promedio de polimerización reduce las propiedades fisicomecánicas del producto moldeado, y un aumento en el grado promedio de polimerización aumenta la viscosidad del fundido, haciendo difícil el moldeo por extrusión del fundido.

El EPDM usado en la presente invención es por ejemplo, un copolímero ternario de etileno, propileno y un monómero de dieno de reticulación.

35 Los ejemplos del monómero de dieno de reticulación usado en el EPDM incluyen, pero no se limitan particularmente a, dienos cíclicos tales como 5-etilideno-2-norborneno, 5-propilideno-5-norborneno, dicitropentadieno, 5-vinil-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno y norbornadieno; dienos no conjugados de cadena tales como 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,5-heptadieno, 6-metil-1,5-heptadieno y 6-metil-1,7-octadieno; y similares.

40 El EPDM tiene preferiblemente un contenido de monómero de dieno de reticulación del 2,0 al 20% en peso, y más preferiblemente del 5,0 al 15% en peso.

Un contenido de monómero de dieno de reticulación del 2,0% en peso o más proporciona una excelente flexibilidad debido a una reacción de reticulación de promoción entre moléculas, y un contenido de monómero de dieno de reticulación del 20% en peso o menos proporciona una excelente resistencia a la intemperie.

45 Como polibutadieno, pueden seleccionarse y usarse de manera adecuada productos comercialmente disponibles. Los ejemplos del mismo incluyen butadienos de tipo homopolímero tales como Kuraprene LBR-305 (producido por Kuraray Co., Ltd.), copolímeros de butadieno de tipo enlace 1,2 y butadieno de tipo enlace 1,4 tales como Poly bd (producido por Idemitsu Kosan Co., Ltd.), copolímeros de etileno, butadieno de tipo enlace 1,4 y butadieno de tipo enlace 1,2 tales como Kuraprene L-SBR-820 (producido por Kuraray Co., Ltd.).

50 El polibuteno tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 300 a 2000, que se mide según la norma ASTM D 2503. El polibuteno que tiene un peso molecular promedio en peso de 300 a 2000 garantiza una excelente moldeabilidad por extrusión.

55 Los ejemplos del polibuteno usado en la presente invención incluyen "100R" y "300R" (peso molecular promedio en peso: 940 y 1450) producido por Idemitsu Sekiyu Kagaku Co., Ltd., "HV-100" (peso molecular promedio en peso: 970) producido por Japan Oil Chemistry Co., Ltd., "H-100" (peso molecular promedio en peso: 940) producido por Amoco Corporation, y similares.

Respecto al componente de resina usado en la presente invención, el obtenido añadiendo al menos cualquiera de polibuteno o polibutadieno al EPDM es preferible para mejorar la moldeabilidad.

5 La cantidad del al menos cualquiera de polibuteno o polibutadieno que va a añadirse está preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 partes en peso, y más preferiblemente de 3 a 25 partes en peso en relación con 100 partes en peso de componente de resina.

10 El grafito térmicamente expandible es una sustancia conocida de manera convencional que se produce como un compuesto de intercalación de grafito tratando un polvo de grafito en escamas natural, grafito por descomposición térmica, grafito de espuma, o similares, con un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido selénico concentrados, y un oxidante fuerte tal como ácido nítrico, ácido perclórico, perclorato, permanganato, dicromato y peróxido de hidrógeno concentrados. El grafito térmicamente expandible es un compuesto cristalino en el que se mantiene una estructura de capas de carbono.

Como grafito térmicamente expandible, el grafito térmicamente expandible obtenido mediante tratamiento con ácido puede neutralizarse con amoníaco, amina alifática inferior, un compuesto de metal alcalino, un compuesto de metal alcalinotérreo, o similares.

15 Los ejemplos de la amina alifática inferior incluyen monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, propilamina, butilamina, y similares. Los ejemplos del compuesto de metal alcalino y el compuesto de metal alcalinotérreo incluyen un hidróxido, un óxido, un carbonato, un sulfato, una sal de ácido orgánico, etc., de potasio, sodio, calcio, bario, magnesio, etc. Los ejemplos específicos del grafito térmicamente expandible pueden incluir "CA-60S" producido por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd., y similares.

20 El grafito térmicamente expandible usado en la presente invención tiene una razón de aspecto promedio de 20 o más, y preferiblemente de 25 o más. Cuando la razón de aspecto del grafito térmicamente expandible es demasiado alta, puede producirse craqueo; por consiguiente, la razón de aspecto es preferiblemente de 1000 o menos. El grafito térmicamente expandible que tiene una razón de aspecto promedio de 20 o más contribuye a una alta expansión de la composición de resina y una alta dureza del residuo tras la combustión.

25 La razón de aspecto promedio es la proporción del diámetro promedio en la dirección horizontal con respecto al grosor en la dirección perpendicular. El grafito térmicamente expandible usado en la presente invención tiene una forma sustancialmente de lámina; por consiguiente, la dirección perpendicular puede considerarse que corresponde a la dirección del grosor, y la dirección horizontal puede considerarse que corresponden a la dirección del diámetro. Por consiguiente, el valor obtenido dividiendo el tamaño máximo en la dirección horizontal entre el grosor en la
30 dirección perpendicular se considera como la razón de aspecto.

Se miden las razones de aspecto de un número suficientemente grande de trozos de grafito, es decir, la razón de aspecto de al menos diez trozos de grafito, y el valor promedio de los mismos se considera como la razón de aspecto promedio. El diámetro de partícula promedio del grafito térmicamente expandible también puede obtenerse como valor promedio del tamaño máximo en la dirección horizontal.

35 El tamaño máximo del grafito térmicamente expandible en la dirección horizontal y el grosor del grafito en escamas pueden medirse usando, por ejemplo, a microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

En una realización, el grafito térmicamente expandible tiene un diámetro de partícula promedio dentro del intervalo de 1 a 100 μm y un grosor promedio de 50 μm o menos.

40 El motivo por el que la resistencia al fuego de la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible mejora estableciendo la razón de aspecto promedio del grafito térmicamente expandible a 20 o más no está aclarada por completo. Según la figura 1, la figura 1(A) muestra grafito térmicamente expandible conocido de manera convencional y la figura 1(B) muestra el grafito térmicamente expandible de la presente invención. En comparación con el grafito térmicamente expandible conocido de manera convencional de la figura 1(A), el grafito térmicamente expandible de la figura 1(B) puede presentarse en gran número en el mismo espacio, y la eficiencia de
45 expansión de la composición es grande cuando la razón de aspecto es alta. Sin embargo, cuando se proporciona el grafito térmicamente expandible que tiene una razón de aspecto demasiado pequeña como en la figura 1(C), aunque puede presentarse en un gran número en el mismo espacio, la eficiencia de expansión de la composición se confirma que es pequeña (datos no mostrados). Por consiguiente, es un hallazgo sorprendente que el grafito térmicamente expandible de la figura 1(B) contribuye a mejorar la resistencia al fuego.

50 Cuando la cantidad del grafito térmicamente expandible que va a añadirse es pequeña, se reducen el rendimiento de resistencia al fuego y la espumabilidad; mientras que cuando es grande, el moldeo por extrusión se vuelve difícil y se deteriora la propiedad de superficie del producto moldeado resultante, lo que reduce las propiedades fisicomecánicas. Por consiguiente, la cantidad del grafito térmicamente expandible que va a añadirse es de 3 a 300 partes en peso en relación con 100 partes en peso del componente de resina.

55 La cantidad del grafito térmicamente expandible que va a añadirse está preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 200 partes en peso en relación con 100 partes en peso del componente de resina.

La carga inorgánica no está particularmente limitada siempre que sea una carga inorgánica generalmente usada para producir productos moldeados de resina de cloruro de vinilo. Los ejemplos de la misma incluyen sílice, diatomita, alúmina, óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de antimonio, ferrita, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio básico, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de cinc, carbonato de bario, dawsonita, hidrotalcita, sulfato de calcio, sulfato de bario, fibras de yeso, silicato de calcio, talco, arcilla, mica, montmorillonita, bentonita, arcilla activada, sepiolita, imogolita, sericita, fibras de vidrio, perlas de vidrio, globos de sílice, nitruro de aluminio, nitruro de boro, nitruro de silicio, negro de carbono, grafito, fibras de carbono, globos de carbono, polvo de carbón, diversos polvos de metales, titanato de potasio, sulfato de magnesio, circonato-titanato de plomo, borato de aluminio, sulfuro de molibdeno, carburo de silicio, fibras inoxidables, borato de cinc, diversos polvos magnéticos, fibras de escoria, ceniza volante, lodo deshidratado, y similares. Son preferibles carbonato de calcio y compuestos inorgánicos hidratados tales como hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, que se deshidratan durante el calentamiento y tienen un efecto endotérmico. Además, es preferible óxido de antimonio ya que tiene un efecto de mejora de la retardancia de la llama. Estas cargas inorgánicas pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

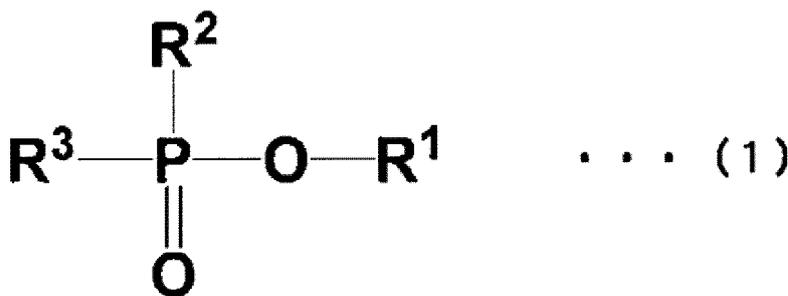
Cuando la cantidad de la carga inorgánica que va a añadirse es pequeña, se reduce el rendimiento de resistencia al fuego; mientras que cuando es grande, se vuelve difícil el moldeo por extrusión y se deteriora la propiedad de superficie del producto moldeado resultante, lo que reduce las propiedades fisicomecánicas. Por consiguiente, la cantidad de la carga inorgánica que va a añadirse es de 3 a 200 partes en peso en relación con 100 partes en peso del componente de resina.

La cantidad de la carga inorgánica que va a añadirse está preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 150 partes en peso en relación con 100 partes en peso del componente de resina.

Tal como se describió anteriormente, la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención contiene un componente de resina, grafito térmicamente expandible y una carga inorgánica; sin embargo, cuando está contenido un compuesto de fósforo (excluyendo un plastificante de fosfato), se reduce la moldeabilidad por extrusión. Por tanto, no está contenido un compuesto de fósforo (excluyendo plastificante de fosfato) preferiblemente. Puede estar contenido un plastificante de fosfato, que es un plastificante descrito a continuación.

Un compuesto de fósforo que inhibe la moldeabilidad por extrusión es de la siguiente manera.

Fósforo rojo; diversos fosfatos tales como fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixileno, difenilfosfato de cresilo y difenilfosfato de xilenilo; sales de metal de ácidos fosfóricos tales como fosfato de sodio, fosfato de potasio y fosfato de magnesio; polifosfatos de amonio; compuestos representados por la fórmula (1) a continuación; y similares.



En la fórmula, R¹ y R³ representan hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 16 átomos de carbono. R² representa un grupo hidroxilo, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, un grupo alcoxilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 16 átomos de carbono o un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 16 átomos de carbono.

Los ejemplos del compuesto representado por la fórmula (1) incluyen ácido metilfosfónico, metilfosfato de dimetilo, metilfosfato de dietilo, ácido etilfosfónico, ácido propilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido 2-metilpropilfosfónico, ácido t-butilfosfónico, ácido 2,3-dimetil-butilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido fenilfosfónico, fosfonato de dioctilfenilo, ácido dimetilfosfínico, ácido metiletilfosfínico, ácido metilpropilfosfínico, ácido dietilfosfínico, ácido dioctilfosfínico, ácido fenilfosfínico, ácido dietilfenilfosfínico, ácido difenilfosfínico, ácido bis(4-metoxifenil)fosfínico, y similares.

Los ejemplos del polifosfato de amonio incluyen, pero no se limitan particularmente a, polifosfato de amonio, polifosfato de amonio modificado con melamina, y similares.

En la presente invención, no se usan estos compuestos de fósforo que inhiben la moldeabilidad por extrusión.

La composición de resina de la presente invención puede comprender además un plastificante. En una realización, cuando se usa una resina de cloruro de vinilo como componente de resina, la composición de resina de la presente invención comprende un plastificante.

5 El plastificante no está particularmente limitado siempre pueda usarse generalmente para la producción de productos moldeados de resina de cloruro de vinilo. Los ejemplos del mismo incluyen plastificantes de ftalato tales como ftalato de di-2-etilhexilo (DOP), ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de diheptilo (DHP) y ftalato de diisodécilo (DIDP); plastificantes de ésteres de ácidos grasos tales como adipato de di-2-etilhexilo (DOA), adipato de diisobutilo (DIBA) y adipato de dibutilo (DBA); plastificantes de ésteres epoxidizados tales como aceite de soja epoxidizado; plastificantes de poliésteres tales como éster de ácido adipico y poliéster de ácido adipico; plastificantes de trimelitato tales como trimelitato de tri-2-etilhexilo (TOTM) y trimelitato de triisononilo (TINTM); y plastificantes de fosfato tales como fosfato de trimetilo (TMP) y fosfato de trietilo (TEP). Estos plastificantes pueden usarse por separado, o en una combinación de dos o más.

15 Cuando la cantidad del plastificante que va añadirse es pequeña, se reduce la moldeabilidad por extrusión; mientras que cuando es grande, el producto moldeado resultante se vuelve demasiado blando. Por consiguiente, la cantidad del plastificante que va a añadirse es de 20 a 200 partes en peso en relación con 100 partes en peso del componente de resina.

20 La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención puede incluir opcionalmente, dentro de un intervalo que no altera sus propiedades físicas, un estabilizador térmico, un lubricante, a adyuvante de proceso, un agente espumante de descomposición térmica, un antioxidante, un agente antiestático, un pigmento, y similares, que se usan generalmente durante el moldeo térmico de una composición de resina de cloruro de vinilo, distintos de un compuesto de fósforo.

25 Los ejemplos del estabilizador térmico incluyen estabilizadores térmicos de plomo tales como sulfato de plomo tribásico, sulfito de plomo tribásico, fosfito de plomo dibásico, estearato de plomo y estearato de plomo dibásico; estabilizadores térmicos de estaño orgánico tales como estaño-mercapto orgánico, malato de estaño orgánico, laurato de estaño orgánico y malato de dibutiloestaño; estabilizadores térmicos de jabón de metal tales como estearato de cinc y estearato de calcio; y similares. Estos estabilizadores térmicos pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

30 Los ejemplos del lubricante incluyen ceras tales como polietileno, parafina y ácido montánico; diversas ceras de ésteres; ácidos orgánicos tales como ácido esteárico y ácido ricinoleico; alcoholes orgánicos tales como alcohol estearílico; compuestos de amido tales como dimetilbisamida; y similares. Estos lubricantes pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

Los ejemplos del adyuvante de proceso incluyen polietileno clorado, copolímero de metacrilato de metilo-acrilato de etilo, poli(metacrilato de metilo) de alto peso molecular, y similares.

35 Los ejemplos del agente espumante de descomposición térmica incluyen azodicarbonamida (ADCA), dinitrosopentametenotetramina (DPT), p,p-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSh), azobisisobutironitrilo (AIBN), y similares.

40 La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención puede producir un producto moldeado largo mediante extrusión en estado fundido a de 130 a 170°C usando una prensa extrusora tal como una prensa extrusora de un solo husillo o un prensa extrusora de doble husillo, según un método convencional. La composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención se usa para conferir resistencia al fuego a accesorios tales como ventanas, "shoji" [puertas correderas de papel], puertas, puertas correderas, "fusuma" [mamparas correderas japonesas] y "ramma" [travesaños]; barcos; estructuras elevadoras; y similares. En particular, ya que la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención tiene una excelente moldeabilidad, puede obtenerse fácilmente un producto moldeado de perfil largo que tiene una forma de sección transversal complicada.

45 Por consiguiente, la presente invención incluye un elemento resistente al fuego tal como un producto moldeado que comprende la composición de resina de la presente invención, y un accesorio que comprende el elemento resistente al fuego. Por ejemplo, la figura 2 es una vista esquemática que muestra el marco del cerco de la ventana 1, que es un accesorio, en el que se proporcionan los productos moldeados 4 formados por la composición de resina de la presente invención. En este ejemplo, el marco del cerco comprende dos marcos interiores 2 y un marco exterior 3 que rodea los dos marcos interiores 2, y se proporcionan productos moldeados 4 dentro de los marcos interiores 2 y el marco exterior 3 a lo largo de cada lado de los marcos interiores 2 y el marco exterior 3. Proporcionando productos moldeados 4 de esta manera, puede conferirse resistencia al fuego a la ventana 1.

55 En una realización, la tasa de expansión tras el calentamiento de la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible de la presente invención a 600°C durante 30 minutos y la dureza del residuo superaron 10 y 0,24 kgf/cm², respectivamente. Puesto que el grafito térmicamente expandible tiene una razón de aspecto promedio de 20 o más, y la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible tiene la tasa de expansión y dureza del residuo anteriormente mencionados, tiene una excelente retención de la forma.

Ejemplos

Con referencia a las figuras, la presente invención se explica en detalle mediante los ejemplos. La presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplos 1 y 2 y ejemplo comparativo 1

5 Razón de aspecto

Como grafito térmicamente expandible, se usaron respectivamente "ADT501" producido por ADT Co., Limited, "EXP50T" producido por Nippon Grafito Industries Co., Ltd. y "GREP-EG" (temperatura de comienzo de la expansión: 220°C) producido por Tosoh Corporation en los ejemplos 1 y 2 y ejemplo comparativo 1. Se añadió cada grafito térmicamente expandible que tiene una razón de aspecto mostrada en la tabla 1 en una cantidad mostrada en la tabla 1.

10

Medición de la tasa de expansión y dureza del residuo

Moldeabilidad

En todos los ejemplos 1 y 2 y ejemplo comparativo 1, se obtuvo un producto moldeado de perfil largo que tenía una superficie fina mediante molde por extrusión de 2 horas. Tras el molde por extrusión de 2 horas, la mezcla no se adhería ni al husillo ni al molde, consiguiendo una excelente moldeabilidad.

15

Tasa de expansión

Se colocó una muestra (longitud: 100 mm, anchura: 100 mm, grosor: 2,0 mm) preparada a partir del producto moldeado resultante en un horno eléctrico, y se calentó a 600°C durante 30 minutos. Se midió el grosor de la muestra, y se calculó (el grosor de la muestra después del calentamiento)/(el grosor de la muestra antes del calentamiento) como la tasa de expansión.

20

Dureza del residuo

Se colocó la muestra calentada tras la medición de la tasa de expansión en un medidor de compresión ("medidor Finger-Feeling" producido por Kato Tech Co., Ltd.), y se comprimió con un penetrador de 0,25 cm² a una velocidad de 0,1 cm/s para medir la tensión en un punto de rotura.

25

Retención de la forma del residuo

La dureza del residuo es un indicador de la dureza del residuo tras la expansión. Sin embargo, la medición se realiza sólo en la parte de superficie delantera del residuo; por tanto, puede no ser un indicador de la dureza del residuo completo. Por consiguiente, se midió la retención de la forma del residuo como indicador de la dureza del residuo completo. Para la retención de la forma del residuo, se levantaron a mano ambos extremos de la muestra tras la medición de la tasa de expansión y se midió visualmente la fragilidad del residuo durante el levantamiento. Se evaluó un caso en el que se levantó la muestra sin colapso como PASA, y se evaluó un caso en el que la muestra colapsó y no se levantó como NO PASA.

30

Los resultados de la medición de la tasa de expansión, dureza del residuo y retención de la forma del residuo del producto moldeado resultante son tal como se muestran en la tabla 1 y la figura 3. En los ejemplos 1 y 2, se mantuvieron una tasa de expansión relativamente alta y alta dureza del residuo; sin embargo, en el ejemplo comparativo 1, se redujo la dureza del residuo y también la retención de la forma del residuo fue mala.

35

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	
Mezcla	CPVC	100	100	100	
	Grafito térmicamente expandible	ADT501 EXP50T GREP-EG	100	100	100
	Carbonato de calcio	27	27	27	
	Trióxido de antimonio	10	10	10	
	DIDP	97	97	97	
	Estabilizador de material compuesto de Ca-Zn	3	3	3	
	Estearato de calcio	4,5	4,5	4,5	
	Polietileno clorado	10	10	10	
	Poli(metacrilato de metilo)	20	20	20	
Razón de aspecto		25,2	30,6	18,2	

ES 2 735 404 T3

Tasa de expansión	23,88	25,12	26,13
Dureza del residuo	0,74	0,45	0,08
Retención de la forma del residuo	PASA	PASA	NO PASA

Ejemplos 3 a 22

Se introdujo cada una de las mezclas que contenían los componentes mostrados en la tabla 2 en una prensa extrusora de un solo husillo de la misma que se describió en los ejemplos 1 y 2 y ejemplo comparativo 1, y se obtuvo un producto moldeado de perfil largo que tenía una forma de sección transversal en E mediante moldeo por extrusión de 2 horas a 150°C a una velocidad de 1 m/h.

El grafito térmicamente expandible “ADT351” producido por ADT Co., Limited tenía una razón de aspecto de 21,3.

Se usaron resinas epoxídicas obtenidas de la siguiente manera. Se usaron, como componente de resina, CPVC en los ejemplos 3 a 6, una resina de poli(cloruro de vinilo) (grado de polimerización de 1000, denominada “PVC”) en los ejemplos 7 a 10, una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Evaflex EV360 producida por Mitsui du Pont Chemical Co., Ltd., denominada “EVA”) en los ejemplos 11 a 15, caucho de etileno-propileno-dieno (Mitsui EPT 3092M producido por Mitsui Chemicals Inc., denominado “EPDM”) en los ejemplos 16 a 20 y un monómero epoxídico de bisfenol F (“E807” producido por Yuka Shell K.K. ()) en los ejemplos 21 y 22; y se mezclaron cada componente de resina y un agente de curado de diamina (“EKFL052” producido por Yuka Shell K.K.) en una razón de 3:2 junto con otros materiales de partida, seguido por endurecimiento térmico, obteniendo de ese modo las resinas epoxídicas.

Se usaron “AP422” producido por Clariant y “Diana Process Oil PW-90” producido por Idemitsu Kosan Co., Ltd. como polifosfato de amonio y ablandador, respectivamente.

Moldeabilidad

En todos los ejemplos 3 a 22, se obtuvo un producto moldeado de perfil largo que tenía una superficie fina mediante moldeo por extrusión de 2 horas. Tras el moldeo por extrusión de 2 horas, la mezcla no se adhería ni al husillo ni al molde, consiguiendo una excelente moldeabilidad.

Tasa de expansión

Se colocó una muestra (longitud: 100 mm, anchura: 100 mm, grosor: 2,0 mm) preparada a partir del producto moldeado resultante en un horno eléctrico, y se calentó a 600°C durante 30 minutos. Se midió el grosor de la muestra, y se calculó (el grosor de la muestra después del calentamiento)/(el grosor de la muestra antes del calentamiento) como la tasa de expansión.

Dureza del residuo

Se colocó la muestra calentada tras la medición de la tasa de expansión en un medidor de compresión (“medidor Finger-Feeling” producido por Kato Tech Co., Ltd.), y se comprimió con un penetrador de 0,25 cm² a una velocidad de 0,1 cm/s para medir la tensión en un punto de rotura.

Todos los productos moldeados de los ejemplos 3 a 22 mantuvieron una tasa de expansión relativamente alta y una dureza del residuo alta, como en los ejemplos 1 y 2 (datos no mostrados).

Retención de la forma del residuo

La dureza del residuo es un indicador de la dureza del residuo tras la expansión. Sin embargo, la medición se realiza sólo en la parte de superficie delantera del residuo; por tanto, puede no ser un indicador de la dureza del residuo completo. Por consiguiente, se midió la retención de la forma del residuo como indicador de la dureza del residuo completo. Para la retención de la forma del residuo, se levantaron a mano ambos extremos de la muestra calentada tras la medición de la tasa de expansión y se midió visualmente la fragilidad del residuo durante el levantamiento. Se evaluó un caso en el que se levantó la muestra sin colapso como PASA, y se evaluó un caso en el que la muestra colapsó y no se levantó como NO PASA.

Tabla 2

		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	
Mezcla	CPVC	100	100	100	100	
	Grafito térmicamente expandido	ADT501	150		150	
		ADR351		150		150
	Polifosfato de amonio	0	100	0	0	
	Carbonato de calcio	5	100	5	5	
Trióxido de antimonio	5	0	0	0		

ES 2 735 404 T3

	DIDP	100	100	100	100
	Polietileno clorado	10	10	10	10
	Poli(metacrilato de metilo)	20	20	20	20
Retención de la forma del residuo		PASA	PASA	PASA	PASA

			Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Mezcla	PVC		100	100	100	100
	Grafito térmicamente expandido	ADT501	100		150	150
		ADR351		100		
	Polifosfato de amonio		50	50	25	0
	Polifosfato de melamina		0	0	0	25
	Carbonato de calcio		50	50	25	25
	DIDP		100	100	100	100
	Polietileno clorado		10	10	10	10
	Poli(metacrilato de metilo)		20	20	20	20
Retención de la forma del residuo			PASA	PASA	PASA	PASA

			Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Mezcla	EVA		100	100	100	100	100
	Grafito térmicamente expandido	ADT501	100		150	150	
		ADR351		100			
	Polifosfato de amonio		50	50	25	0	0
	Carbonato de calcio		50	50	25	25	25
Retención de la forma del residuo			PASA	PASA	PASA	PASA	PASA

			Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	
Mezcla	EPDM		100	100	100	100	100	
	Grafito térmicamente expandido	ADT501	100					
		ADR351		100				150
		GREP-EG				100	150	
	Ablandador		30	30	30	30	30	
	Polifosfato de amonio		50	50	50	0	0	
Carbonato de calcio		50	50	50	30	30		
Retención de la forma del residuo			PASA	PASA	PASA	PASA	PASA	

			Ejemplo 21	Ejemplo 22
Mezcla	Epoxi		100	100
	Grafito térmicamente expandido	ADT501	100	
		ADR351		100
	Polifosfato de amonio		100	100
Carbonato de calcio		100	100	
Retención de la forma del residuo			PASA	PASA

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible que comprende un componente de resina en una cantidad de 100 partes en peso, grafito térmicamente expandible en una cantidad de 3 a 300 partes en peso y una carga inorgánica en una cantidad de 2 a 200 partes en peso, en la que el grafito térmicamente expandible tiene una razón de aspecto promedio de 20 o más.
2. Composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según la reivindicación 1, en la que el grafito térmicamente expandible tiene un diámetro de partícula promedio dentro del intervalo de 100 a 1000 μm y un grosor promedio de 50 μm o menos.
- 10 3. Composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente de resina comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en poli(cloruro de vinilo), cloruro de vinilo clorado y elastómeros termoplásticos.
4. Composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que no comprende compuesto de fósforo (excluyendo un plastificante de fosfato).
- 15 5. Elemento resistente al fuego que comprende la composición de resina resistente al fuego térmicamente expandible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Accesorio que comprende el elemento resistente al fuego según la reivindicación 5.

Fig. 1

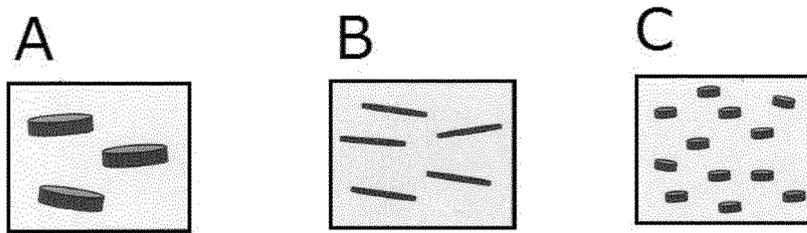


Fig. 2

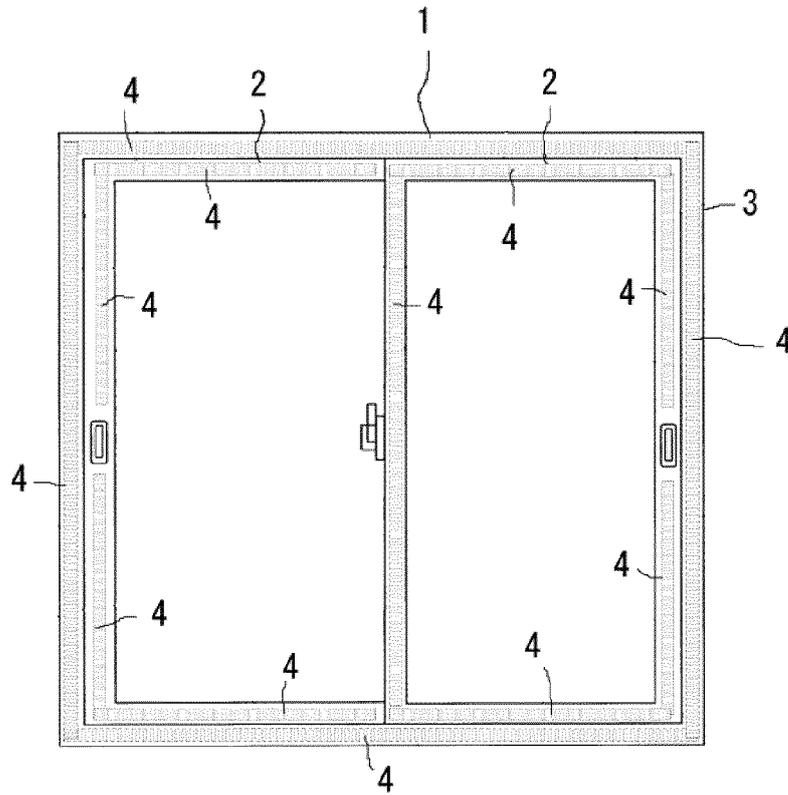


Fig. 3

