

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 124**

51 Int. Cl.:

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2014 PCT/IB2014/000672**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15170130**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2014 E 14727046 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3140346**

54 Título: **Composiciones de moldeo retardantes de la llama respetuosas con el medio ambiente basadas en polímeros estirénicos termoplásticos modificados por impacto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZUCHELLI, UGO y
ROSICHETTI, MASSIMILIANO**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 755 124 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de moldeo retardantes de la llama respetuosas con el medio ambiente basadas en polímeros estirénicos termoplásticos modificados por impacto

- 5 Antecedentes de la invención
- La composición química de polímeros orgánicos los hace fácilmente combustibles. Una amplia variedad de aditivos retardantes de la llama se combina por tanto habitualmente en los polímeros, para lograr estándares rigurosos retardantes de la llama, demandados por los procesadores e incluso por las legislaciones nacionales / internacionales.
- 10 Recientemente, a pesar del hecho de que los aditivos/agentes retardantes de la llama libres de halógenos (FR) representan, en términos generales, soluciones que son más caras en comparación con los agentes retardantes de la llama bromados tradicionales, se ha dado cierta preferencia a los aditivos retardantes de la llama libres de halógenos debido a motivos medioambientales así como de seguridad. Por tanto, los agentes retardantes de la llama libres de halógenos (FR) son de creciente interés en el mercado de polímeros termoplásticos. Los requisitos básicos para estos productos son buenos rendimientos de procesamiento en condiciones de composición y moldeo, buenas propiedades mecánicas y eléctricas en estado sólido, sin floración o decoloración durante el moldeo o, más adelante, buenas propiedades retardantes de la llama tanto en polímeros reforzados como no reforzados.
- 15 El poliestireno puro es bastante duro, pero quebradizo. Pueden obtenerse productos de mayor rendimiento de impacto modificándolos con cauchos, tales como, por ejemplo, caucho de polibutadieno. Por consiguiente, se obtienen polímeros estirénicos modificados por impacto.
- 25 Los polímeros de estireno modificados por impacto pueden describirse como una fase continua termoplástica estirénica rígida continua que contiene partículas de caucho dispersadas como fase adicional. La fase de caucho puede ser difícil de dispersar finamente en la fase termoplástica continua mediante mezclado en estado fundido en prensas extrusoras, debido a la diferente tensión superficial interfacial de los dos polímeros. Las propiedades de impacto de los productos que contienen caucho bien dispersado son generalmente mucho mejores que las propiedades de impacto de los productos que contienen caucho no bien dispersado.
- 30 Añadir caucho durante la polimerización en fase de estireno puede formar algunos copolímeros de injerto, que al unirse químicamente a la fase de poliestireno, pueden actuar como homogeneización para el propio caucho. La polimerización puede realizarse en la masa monomérica, emulsión o suspensión.
- 35 Los polímeros estirénicos modificados por impacto también se conocen como polímeros estirénicos modificados con caucho y algunos ejemplos bien conocidos incluyen poliestireno de alto impacto (HIPS) y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).
- 40 Los polímeros de estireno modificados por impacto se usan ampliamente en productos electrónicos y de consumo tales como consolas de ordenador, televisores, teléfonos móviles, ordenadores, equipos de música, juguetes y muchos otros.
- 45 HIPS y ABS están disponibles comercialmente y se producen por métodos bien conocidos.
- Se logran HIPS y ABS retardantes de la llama usando compuestos bromados como agentes retardantes de la llama, debido a su capacidad para mantener buenas propiedades mecánicas de los polímeros, tales como resistencia al impacto. Entre los agentes retardantes de la llama más comúnmente usados para ABS y HIPS, están etileno-bis(tetrabromoftalimida), decabromo-di-feniletano, oligómeros epoxídicos bromados y tetrabromo-bisfenol A. Puede usarse óxido de antimonio como sinergista. Sin embargo, es necesario reemplazar los compuestos bromados, debido a restricciones progresivas en el uso de retardantes de la llama halogenados.
- 50 Algunas alternativas comerciales retardantes de la llama sin halógenos en HIPS son, por ejemplo, compuestos orgánicos de arilfósforo tales como:
- Resorcinol-bis(bifenilfosfato)
- Bisfenol A-bis(bifenilfosfato)
- 60 Bifenilfosfato polimérico
- Difenilcresilfosfato
- 65 Trifenilfosfato.

Sin embargo, estos agentes retardadores de llama orgánicos de arilfósforo no pueden cumplir con los criterios más rigurosos en cuanto a rendimientos retardantes de la llama, es decir, UL-94 V0, que de hecho resultan exitosos solo como UL-94 V2.

5 Hasta ahora, los productores de polímeros no han tenido éxito en tratar de obtener agentes retardantes de la llama de HIPS y ABS libres de halógenos que cumplan con los más altos estándares de retardo de la llama, es decir, UL-94 V0.

10 Los agentes libres de halógenos retardantes de la llama de HIPS, que cumplen con los estándares más altos de retardo de la llama, están hechos de combinaciones de polímeros de estireno de alto impacto con polímeros de fenil éter, y están disponibles comercialmente. Los polímeros de fenil éter se caracterizan por un alto nivel de retardo de la llama inherente. Estas composiciones de polímeros se denominan simplemente "HIPS" o más correctamente "HIPS/PPO". Los polímeros de fenil éter comerciales pertenecen a dos clases químicas diferentes: polifenil éteres (PPE) y poli(óxidos de fenileno) (PPO). El PPE y el PPO son similares en composición química, generalmente se
15 tratan como materiales equivalentes y, en general, ambos se denominan PPO. Son polímeros difíciles de procesar y, a pesar de que la combinación con poliestireno o HIPS hace que la composición de polímeros sea más fácil de procesar, aún se enfrentan a muchas dificultades en las operaciones de moldeo, en comparación con resinas de HIPS puras. Además, PPO es generalmente más costoso que las propias resinas de HIPS. Las combinaciones de HIPS/PPO no son objetivos de la presente invención.

20 Los productos libres de halógenos retardantes de la llama de ABS que cumplen con los más altos estándares de retardo de la llama se fabrican combinando polímeros de ABS con policarbonato, y están disponibles de productores importantes. El policarbonato se caracteriza por un alto nivel de retardo de la llama inherente. Estas composiciones se denominan "PC/ABS". El policarbonato es un polímero difícil de procesar, y a pesar de que su combinación con
25 ABS hace que la composición sea más fácil de procesar, aún se enfrentan a algunas dificultades durante las operaciones de moldeo, en comparación con resinas de ABS puras. Además, el policarbonato es generalmente más caro que las resinas de ABS. Las combinaciones de PC/ABS no son según la presente invención.

30 El documento CN 102746608A da a conocer una resina de ABS retardante de la llama respetuosa con el medio ambiente compuesta por un hipofosfito de aluminio y al menos un retardante de la llama auxiliar elegido de cera de polietileno, estearato de calcio, pentaeritritol, cianurato de melamina y polifosfato de amonio. Sin embargo, estas composiciones carecen de suficientes propiedades retardantes de la llama, particularmente no alcanzan la clasificación V0 según la norma UL-94 en 1,6 mm de grosor.

35 El documento CN 103113708A da a conocer una resina retardante de la llama de ABS donde el agente retardante de la llama es una sal de fosfinato orgánica o sal de hipofosfito y una sal de amonio sinérgica. Sin embargo, también en este caso, estas composiciones carecen de procesabilidad suficiente, dando lugar a llamas y humo durante la etapa de composición.

40 De hecho, existe la necesidad de composiciones altamente retardantes de la llama basadas en polímeros de poliestireno, caracterizadas por altas propiedades retardantes de la llama y una estabilidad satisfactoria del proceso.

Objeto de la invención

45 El objeto de la presente invención es proporcionar polímeros modificados por impacto de estireno altamente retardantes de la llama libres de halógenos, no reforzados o reforzados.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar polímeros modificados por impacto de estireno altamente retardantes de la llama libres de halógenos capaces de cumplir la clasificación V0 sobre artículos finos, según la
50 norma internacional UL-94.

De nuevo otro objeto de la presente invención es proporcionar polímeros modificados por impacto de estireno altamente retardantes de la llama libres de halógenos capaces de cumplir la clasificación V0 sobre especímenes de muestra preferiblemente inferiores a 3,2 mm, y más preferiblemente iguales a 1,6 mm.

55 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos y composiciones de moldeo retardantes de la llama libres de halógenos, basados en polímeros modificados por impacto de estireno altamente retardantes de la llama libres de halógenos, con buenas propiedades estéticas y mecánicas.

60 Descripción de la invención

Estos y otros objetos según la presente invención se logran mediante una composición de polímeros tal como se define en la reivindicación 1.

65 Según la presente invención, dicho polímero estirénico termoplástico modificado por impacto se selecciona como ABS y/o HIPS.

El objeto de la presente invención son por tanto composiciones retardantes de la llama basadas en polímeros de estireno modificados por impacto seleccionados de ABS y HIPS, una sal de metal de ácido hipofosforoso, un éster de fósforo aromático, un aditivo antigoteo y otros aditivos convencionales.

- 5 Las sales de metal de ácido hipofosforoso, también denominadas fosfinatos o hipofosfitos inorgánicos, se caracterizan por un estado de valencia del fósforo igual a +1. Las sales de metal de ácido hipofosforoso o hipofosfitos tienen la siguiente fórmula química:



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

- 15 Los hipofosfitos de sodio y calcio están ampliamente disponibles comercialmente y se producen normalmente haciendo reaccionar el correspondiente hidróxido de metal sobre fósforo amarillo, por ejemplo según el siguiente esquema de reacción, en donde Me podría seleccionarse como Ca:



- 20 Los hipofosfitos de metales distintos de calcio y sodio se producen normalmente a través de la reacción de ácido hipofosforoso sobre el correspondiente hidróxido de metal o mediante reacción de intercambio con las correspondientes sales de metal solubles (véase por ejemplo "Hipofosforus Acid and its sales, Russian Chemical Review, 44 (12), 1975"). Por tanto, la presente invención se refiere a composiciones retardantes de la llama libres de halógenos, que comprenden esencialmente polímeros de estireno modificados por impacto, al menos una sal metálica de ácido hipofosforoso, al menos un éster de fósforo aromático como agente retardante de la llama, al menos un aditivo antigoteo y otros aditivos convencionales específicos.

Tales composiciones son altamente retardantes de la llama y fácilmente moldeables.

- 30 Se prefieren particularmente las composiciones en las que dicha sal metálica de ácido hipofosforoso se selecciona como hipofosfito de aluminio, dicho éster de fósforo aromático se selecciona como resorcinol-bis(2,6-dixilenilfosfato), dicho aditivo antigoteo y otros aditivos convencionales tales como cargas, pigmentos, estabilizadores térmicos y del proceso.

- 35 Siempre según la presente invención, dichos otros aditivos convencionales se seleccionan como adyuvantes de procesamiento, estabilizadores térmicos y del proceso, estabilizadores UV, agentes de dispersión, aditivos de desmoldeo, agentes de nucleación y sus mezclas. Siempre según la presente invención, dicha sal de metal de ácido hipofosforoso, también denominada hipofosfito o fosfinato inorgánico donde el estado de valencia del fósforo es igual a +1, es preferiblemente hipofosfito de aluminio.

- 40 De nuevo, según la presente invención, dicho agente retardante de la llama basado en éster de fósforo aromático es preferiblemente resorcinol-bis(2,6-dixilenilfosfato). Se describen aspectos adicionales de la presente invención a continuación en el presente documento en más detalles.

- 45 a) Resina estirénica termoplástica modificada por impacto que es ABS o HIPS

- 50 Se prepara HIPS dispersando una fase de caucho polimérico en monómero de estireno, se polimeriza el estireno en una fase termoplástica en presencia del caucho y un agente de injerto. El caucho puede estar parcialmente reticulado, y se separa de la mezcla a medida que el peso molecular aumenta. En algunas realizaciones, el caucho puede contener un monómero estirénico injertado, como SBR (caucho de estireno-butadieno). La cantidad de injerto entre el caucho y la fase termoplástica puede variar y depende de la aplicación.

- 55 Se prepara ABS dispersando una fase de caucho polimérico en monómero de estireno y acrilonitrilo, luego se copolimerizan estireno y acrilonitrilo en presencia del caucho y un agente de injerto. El caucho puede estar parcialmente reticulado, y se separa a medida que aumenta el peso molecular del copolímero de estireno/acrilonitrilo. El caucho es normalmente caucho de tipo butadieno, pero puede seleccionarse de copolímeros de estireno y acrilonitrilo, acrilato de alquilo, copolímero de butadieno y estireno, caucho de tipo isopreno. En algunas realizaciones, el caucho puede contener un monómero estirénico y un monómero injertado con acrilonitrilo, como SAN (caucho de estireno-acrilonitrilo). La cantidad de injerto entre el caucho y la fase termoplástica puede variar y depender de la aplicación.

- b) Hipofosfitos también denominados sales de metal de ácido hipofosforoso también denominados fosfinatos inorgánicos

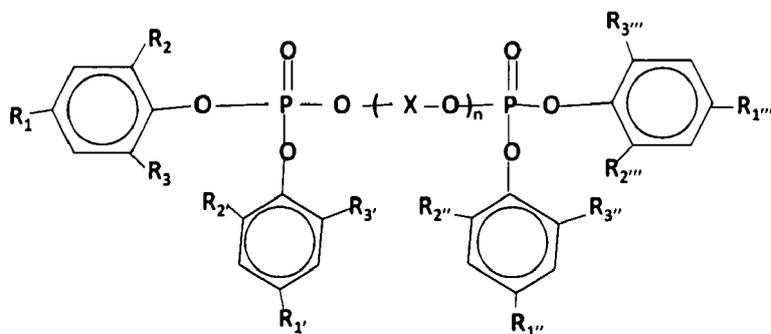
- 65 La selección del hipofosfito más apropiado se ve sometida a varios factores críticos. Particularmente, los hipofosfitos adecuados deben tener suficiente estabilidad térmica para superar el procesamiento en estado fundido a una

temperatura superior a aproximadamente 200°C. Si forman hidratos, deben usarse en la correspondiente forma anhidra y no deben ser higroscópicos cuando se exponen posteriormente a la humedad ambiental. Ejemplos de tales hipofosfitos son hipofosfito de aluminio (CAS 7784-22-7), hipofosfito de calcio (CAS 7789-79-9), hipofosfito de manganeso (10043-84-2), hipofosfito de magnesio (CAS 10377-57-8), hipofosfito de zinc (CAS 15060-64-7), hipofosfito de bario (CAS 171258-64-3). Los más preferidos según la presente invención son hipofosfitos de aluminio y calcio. El hipofosfito de aluminio, correspondiente a la fórmula química $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$, lo produce actualmente, por ejemplo, Italmatch Chemicals Spa (con el nombre comercial "Phoslite IP-A") en una forma de polvo blanco con un bajo nivel de humedad, alta pureza y diferente distribución de tamaño de partícula (PSD) adecuada para procesamiento termoplástico. El hipofosfito de calcio, correspondiente a la fórmula química $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, también lo produce actualmente por ejemplo Italmatch Chemicals Spa (con el nombre comercial "Phoslite IP-C"). Este compuesto muestra menores rendimientos retardantes de la llama en poliéster en comparación con hipofosfito de aluminio. Sin embargo, puede usarse ventajosamente en aquellas aplicaciones en las que la resistencia térmica del hipofosfito de aluminio sería crítica.

Los hipofosfitos de aluminio y calcio, que son polvos inflamables como la mayoría de los hipofosfitos anhidros, se comercializan a menudo como un polvo de combinación seco con otros retardantes de la llama sólidos o incluso en forma de lote maestro, para una manipulación y transporte más fácil.

c) Éster de fósforo aromático

El éster de fósforo aromático puede representarse en la siguiente estructura química general:



en la que cada R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' , R_3' , R_1'' , R_2'' , R_3'' , R_1''' , R_2''' , R_3''' se elige independientemente como H o alquilo C1 a C4, y X se selecciona como arilo C6 o derivados de difenilmetano, y "n" es un número entero que oscila entre 0 y 7.

Por ejemplo, cuando $n = 0$, los ejemplos pueden incluir fosfato de trifenilo, fosfato de tri(2,6-dimetilo) y combinaciones.

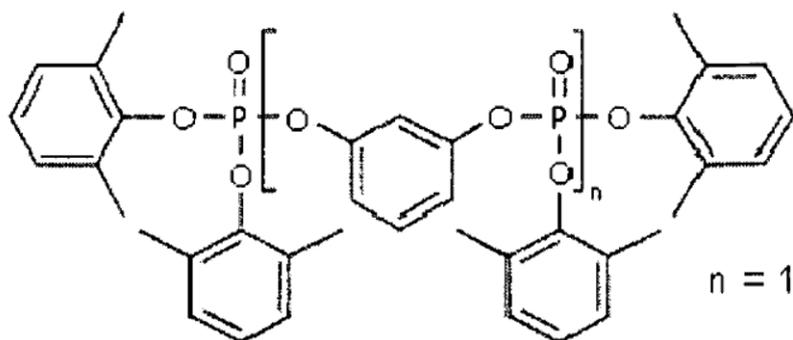
Por ejemplo, cuando $n = 1$ a 7 y X = arilo, los ejemplos pueden incluir resorcinol-bis(difenilfosfato) o resorcinol-bis(2,6-dixilencilfosfato).

Por ejemplo, cuando $n = 1-2$ y X = $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, los ejemplos pueden incluir bis-fenol A-bis(difenilfosfato).

Los ésteres de fósforo aromáticos preferidos, que actúan como agentes retardantes de la llama según la presente invención, son sólidos a temperatura ambiente, es decir con un punto de fusión superior a aproximadamente 40°C y más preferiblemente un punto de fusión superior a aproximadamente 80°C.

Un ejemplo de éster de fósforo aromático según la presente invención es resorcinol-bis(2,6-dixilencilfosfato) (RDX) que tiene la siguiente estructura química:

Resorcinol-bis(2,6-dixilencilfosfato) (RDX)



Los fosfatos sólidos, en comparación con los líquidos, muestran ventajas para el fin de la presente invención porque pueden mezclarse en forma de polvo con el hipofosfito, que es un sólido inflamable, suprimiendo la inflamabilidad de la propia mezcla de polvo. La manipulación de polvo no inflamable tiene de hecho ventajas en cuanto a la seguridad, el equipo y la complejidad de las operaciones. Por tanto, el uso combinado de ésteres de fósforo aromáticos e hipofosfitos también denominados sales de metal de ácido hipofosforoso, hace más fácil la manipulación de dichos compuestos, su procesabilidad y el proceso industrial para la preparación de la composición de la invención de polímero de estireno modificado por impacto libre de halógenos retardante de la llama.

d) Agentes antigoteo

Se usa ampliamente PTFE como antigoteo en formulaciones de polímero retardantes de la llama por su contribución para lograr UL-94 V0 o estándares similares requeridos. Los componentes de PTFE de alto peso molecular forman microfibrillas en condiciones de cizalladura durante el moldeo de plástico. Las fibrillas sometidas a tensión crean una red congelada física en la matriz de plástico. La relajación de las fibrillas durante el quemado del plástico provoca contracción y suprime el goteo en una amplia gama de plásticos.

Aunque es eficaz en la suspensión del goteo, algunas veces el PTFE de alto peso molecular es difícil de manipular debido a su tendencia a aglomerarse, lo que dificulta su dosificación a escala industrial.

Calidades modificadas especiales pueden garantizar una alta eficacia de dispersión con un excelente flujo del polvo, como politetrafluoroetileno (PTFE) modificado con compuesto acrílico o PTFE recubierto con estireno-acrilonitrilo (SAN), algunas veces denominado "TSAN". Tales productos se describen individualmente, por ejemplo, en el documento EP0758010A1 o en el documento WO03062291A1. Habitualmente, se usan aditivos antigoteo en el intervalo del 0,1-0,6% en peso en la composición de polímeros final.

e) Cargas y/o fibras de refuerzo

Ejemplos de fibras de refuerzo preferidas según la presente invención son fibras de carbono, fibras de aramida y preferiblemente fibras de vidrio que van a usarse en la forma disponible comercialmente de vidrio cortado. Con el fin de mejorar la compatibilidad con resinas termoplásticas, las fibras de refuerzo pueden haberse tratado en la superficie con un compuesto de silano. Se usan fibras de refuerzo en el intervalo de desde el 10% hasta el 50%, preferiblemente desde el 20% hasta el 35% en peso con respecto al peso de la composición de polímeros final: si la cantidad es inferior, no se observa ventaja en las propiedades mecánicas y si la cantidad es superior al 50% en peso, la viscosidad de la masa fundida es demasiado alta.

Ejemplos de cargas según la invención son perlas de vidrio, esferas de vidrio huecas, sílice amorfa, caliza, mica, caolín calcinado, wollastonita, talco, carbonato de magnesio, sulfato de bario o productos similares y pueden haberse tratado en la superficie con ácidos grasos o similares o pueden haberse molido en presencia de ácidos grasos o similares. Cualquier sustancia particulada disponible actualmente en el mercado como carga para resinas termoplásticas puede usarse en las composiciones según la presente invención, siempre que el tamaño de partícula promedio del polvo, medido mediante un instrumento láser, esté en el intervalo de aproximadamente 2 micrómetros a 20 micrómetros.

f) Otros aditivos convencionales

Las composiciones retardantes de la llama novedosas basadas en polímeros de estireno modificados por impacto según la invención, pueden contener también uno o más de los siguientes compuestos: adyuvantes de procesamiento, estabilizadores térmicos y del proceso, estabilizadores UV, agentes de dispersión, aditivos de desmoldeo, agentes de nucleación, polímeros elásticos parcialmente reticulados usados como modificadores de impacto, y sus mezclas.

Los siguientes ejemplos experimentales se facilitan de un modo no limitativo.

Parte experimental

5 En los siguientes ejemplos, se usaron los componentes enumerados a continuación:

Polímeros:

10 ABS (Magnum ABS 3904, de STYRON), a continuación en el presente documento también indicado como "ABS".

10 HIPS (Edistir SR 550, de Enichem Versalis), a continuación en el presente documento también indicado como "HIPS".

Agentes de refuerzo:

15 Fibra de vidrio (PPG3786, de PPG), a continuación en el presente documento también indicada como "GF".

Estabilizadores:

20 Estabilizador térmico de fenol impedido (Irganox 1010, de BASF), a continuación en el presente documento también indicado como "Irg. 1010".

Estabilizador del proceso de fosfito (Irgaphos 168, de BASF), a continuación en el presente documento también indicado como "Irg. 168".

25 Hipofosfito:

30 Hipofosfito de aluminio (Phoslite IP-A, de Italmatch Chemicals), a continuación en el presente documento también indicado como "IP-A".

Éster de fósforo aromático:

35 Resorcinol-bis(2,6-dixilencilfosfato) (Daihachi PX200, de Daihachi Chemicals), a continuación en el presente documento también indicado como "RDX".

Antigoteo:

40 Copolímero fluorado (Dyneon MM 3595, de 3M), a continuación en el presente documento también indicado como "PTFE".

Agentes retardantes de la llama no según la presente invención pero tenidos en cuenta para los ejemplos comparativos:

45 Cianurato de melamina (Melagard MC25, de Italmatch Chemicals), a continuación en el presente documento también indicado como "MC".

Poli(fosfato de amonio) (Exolit AP 422, de Clariant), a continuación en el presente documento también indicado como "APP".

50 Lubricantes considerados para los ejemplos comparativos:

Cera de polietileno (Kemfluid 201, de Undesa), a continuación en el presente documento también indicado como "cera de PE".

55 Estearato de calcio (Kemistab EC, de Undesa), a continuación en el presente documento también indicado como "CaStear".

Otros aditivos para los ejemplos comparativos:

60 Pentaeritritol (Charmor PM40, de Perstorp), a continuación en el presente documento también indicado como "PERT".

Sulfato de amonio (calidad de reactivo), a continuación en el presente documento también indicado como "(NH₄)₂SO₄".

65 Cloruro de amonio (calidad para reactivo), a continuación en el presente documento también indicado como "NH₄Cl".

ES 2 755 124 T3

Ejemplos según la presente invención (Ej.6 a Ej.9) y ejemplos comparativos (C.1 a C.5, C.9 a C.16)

5 Se mezclaron todos los componentes indicados según la tabla 1 en una prensa extrusora de doble husillo de 20 mm con un perfil de temperatura en el intervalo de 220-230°C. Se moldearon por inyección los gránulos a diferentes grosores, y se acondicionaron 5 especímenes durante 24 horas a 23°C y una humedad del 50%. La inflamabilidad se ha notificado según el procedimiento UL-94. Cuando las pruebas no cumplen con V0, V1, V2, se le ha dado una clasificación NC. Cuando no era posible extruir o inyectar muestras, se atribuyó una clasificación NP.

Tabla 1 (ejemplos y ejemplos comparativos)

	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9	C.10	C.11	C.12	C.13	C.14	C.15	C.16
ABS	64,6%	74,6%	79,6%	64,6%	64,3%	64,3%	49,3%	74,3%	-	-	-	-	-	-	-	-
HIPS	-	-	-	-	-	-	-	-	64,3%	-	-	-	-	-	-	-
IP-A	35%	-	-	24,5%	35%	24,5%	17,5%	17,5%	24,5%	15%	17%	17%	15%	20%	15%	15%
RDX	-	25%	20%	10,5%	-	10,5%	7,5%	7,5%	10,5%	-	-	-	-	-	-	-
PTFE	-	-	-	-	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	-	-	-	-	-	-	-
MC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5%	5%	-	7%	-	-	-
APP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5%	-	-	-	-
Cera de PE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2%	-	-	-	5%	-	-
CaStear	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3%	-	-	-
PERT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3%	3%	3%	-	-	-	-
UL-94 (3,2mm)	V0	-	NC	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V2	-	V2	V2	-	-
UL-94 (1,6mm)	NC	-	-	V2	NC	V0	V0	NC	V0	NC	NC	-	NC	NC	-	-

*OK = buena procesabilidad; NP = no procesable

Comentarios a la tabla 1, ejemplos según la invención (Ej.6 a Ej.9) y ejemplos comparativos (C.1 a C.5)

En el ejemplo comparativo C.1 se muestra cómo IP-A solo al 35% de carga no es capaz de alcanzar UL-94 V0 a 1,6 mm. En el ejemplo comparativo C.2 se muestra que la composición donde RDX se incluye solo al 25% no es procesable. En el ejemplo comparativo C.3 se muestra que la composición que incluye RDX solo al 20% no es eficaz en UL-94. En el ejemplo comparativo C.4 se muestra que la combinación de IP-A y RDX da como resultado una composición que no alcanza UL-94 V0 en 1,6 mm sino solo la calidad V2. En el ejemplo comparativo C.5 se muestra que la composición de polímeros que comprende IP-A, incluso en presencia de PTFE, no es capaz de alcanzar UL-94 V0 en 1,6 mm.

En el ejemplo 6 y 9, según la presente invención, se muestra que la combinación de IP-A, RDX y PTFE en la misma composición, es capaz de permitir que el polímero resultante, basado en tanto ABS como HIPS, alcance UL-94 V0 a 1,6 mm.

En el ejemplo 7 según la presente invención se muestra que incluso en presencia de fibra de vidrio, la combinación de IP-A, RDX y PTFE es capaz de dar una composición de polímeros capaz de alcanzar UL-94 V0.

En el ejemplo 8, siempre según la presente invención, se muestra que incluso al 25,3% de carga, la combinación de IP-A, RDX y PTFE es eficaz y da una composición de polímeros que alcanza UL-94 V0 a 3,2 mm.

Comentarios a la tabla 1, ejemplos comparativos C.10 a C.14 (según el documento CN 102746608A)

Los ejemplos comparativos C.10 a C.14 muestran cómo combinaciones de hipofosfito de aluminio (IP-A) con los diferentes elementos descritos como sinérgicos en el documento CN 102746608A, no son capaces de alcanzar UL-94 V0 o no pueden procesarse.

Comentarios a la tabla 1, ejemplos comparativos C.15 y C.16 (según el documento CN 103113708A)

Los ejemplos comparativos C.15 y C.16 muestran cómo combinaciones de hipofosfito de aluminio (IP-A) con sales de amonio tal como se describe en el documento CN 102746608A, no son procesables.

En vista de lo anterior, tal como ya se dijo, las composiciones de polímeros tal como se describe en los documentos CN 102746608A y CN 103113708A no funcionan satisfactoriamente según los objetivos de la presente invención, porque nunca alcanzan la clasificación V0 en especímenes de 3,2 mm, ni en especímenes de 1,6 mm.

Por el contrario, las diferencias en la composición según la técnica anterior con respecto a las composiciones según la presente invención son tales que la composición de polímeros retardantes de la llama según la presente invención cumple siempre con la clasificación V0, al menos en un grosor de 3,2 mm de los especímenes, según la prueba UL-94.

Ejemplos C.17-E.20

Los componentes tal como se indica en la tabla 2 se mezclaron íntimamente en una mezcladora de laboratorio de alta velocidad y se formaron para dar una tira sin romper o tren de polvo de aproximadamente 250 mm de largo por 20 mm de ancho por 10 mm de alto sobre una placa de base poco conductora del calor, no porosa y no combustible. Se cargan de manera suelta sustancias granulares o en polvo en un molde de 250 mm de largo con una sección transversal triangular de altura interna de 10 mm y anchura de 20 mm. El molde se deja caer entonces tres veces desde una altura de 2 cm sobre una superficie sólida. Si es necesario, el molde se llena entonces de nuevo. Las limitaciones laterales se eliminan entonces y se elimina por raspado la sustancia en exceso. Se coloca una placa de base poco conductora del calor, no porosa, no combustible sobre la parte superior del molde, se invierte el aparato y se retira el molde. Se aplica una llama caliente a partir de un quemador de gas (diámetro de 5 mm) a un extremo del tren de polvo hasta que el polvo se inflama o durante un máximo de 2 minutos. Si el polvo no se inflama y no propaga la combustión o bien quemándose con llama o ardiendo a lo largo de 200 mm del tren de polvo en el plazo de un periodo de prueba de 4 minutos (o 40 minutos), entonces la sustancia no debe considerarse inflamable. Si el polvo se quema, se notifica el tiempo de quemado de la tira.

Tabla 2

C.17	C.18	E.19	E.20	
IP-A (%)	100	95%	85%	70%
RDX (%)	-	5%	15%	30%
Inflamable/no inflamable	Inflamable	Inflamable	No inflamable	No inflamable
Tiempo de quemado	2'	1'20"	-	-

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición termoplástica estirénica modificada por impacto retardante de la llama libre de halógenos que consiste en:
- 10 a) al menos un polímero estirénico termoplástico modificado por impacto seleccionado de: copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno ABS, poliestireno de alto impacto HIPS
- 15 b) al menos una sal de metal de ácido hipofosforoso, también denominada fosfinato o hipofosfito, donde el estado de valencia del fósforo es igual a +1, que es un primer componente retardante de la llama (FR)
- 20 c) al menos un éster de fósforo aromático, que es un segundo componente retardante de la llama (FR)
- 25 d) al menos un agente antigoteo
- 30 e) cargas y/o fibras de refuerzo
- f) aditivos convencionales seleccionados de: adyuvantes de procesamiento, estabilizadores térmicos y del proceso, estabilizadores UV, agentes de dispersión, aditivos de desmoldeo, agentes de nucleación y sus mezclas.
2. Composición termoplástica según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha sal de metal de ácido hipofosforoso es hipofosfito de aluminio.
3. Composición termoplástica según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho éster de fósforo aromático es resorcinol-bis(2,6-dixilenilfosfato).
4. Composición termoplástica según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho agente antigoteo se basa en politetrafluoroetileno PTFE.
5. Uso de la composición termoplástica según la reivindicación 1 para la fabricación de artículos y composiciones de moldeo retardantes de la llama con buenas propiedades estéticas y mecánicas.