

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902046737A1

Publication Date

20120802

Applicant

CONSORZIO PROPLAST

Title

COMPOSIZIONE IGNIFUGA SPECIFICA

Descrizione dell'Invenzione Industriale avente per
titolo:

"Composizione ignifuga specifica"

a nome: Consorzio Proplast, di nazionalità
5 italiana, con sede in Strada Comunale Savonesa 9 -
15057 Rivalta Scrivia Tortona (AL).

Inventori designati: CONTARDI Maria Rosa - LUCIANI
Mirko

Depositata il al n.

10 DESCRIZIONE

L'invenzione riguarda una composizione
composita ignifuga comprendente un'associazione
originale di almeno un polimero termoplastico
specifico, di almeno una carica particellare
15 specifica e di almeno un agente ignifugo specifico,
questa composizione caratterizzata da proprietà
meccaniche molto favorevoli unite a delle
eccellenti proprietà ignifughe.

Le composizioni composite a base di almeno un
20 polimero termoplastico sono utilizzate attualmente
nell'industria elettrica grazie alle proprietà
inerenti a questo tipo di polimeri in termini di
facilità di messa in opera e di messa in forma, di

proprietà meccaniche, di bassa densità e di costi moderati, rispetto in particolare a dei materiali più tradizionali come il metallo, la lana, il legno o il vetro.

5 Tuttavia, i polimeri termoplastici, a causa della loro natura organica, presentano un carattere altamente infiammabile, cosa che richiede l'utilizzo di agenti ignifughi, affinché possano essere utilizzati in ambienti sottoposti a
10 temperature elevate, come nel caso degli apparecchi elettrici.

Difatti, le composizioni composite utilizzate negli apparecchi elettrici devono soddisfare norme severe in materia di resistenza al fuoco, le quali
15 norme sono in particolare regolate dalle norme del CEI applicabili in Europa, e in particolare in Francia, come:

- la norma CEI 60695-2-11 per prodotti finiti che definisce la prestazione di infiammabilità
20 richiesta GWFI (corrispondente alla terminologia inglese "Glow Wire Flamability Index"), che si

effettua a 850°C o a 960°C a seconda del tipo di
utilizzo previsto per il materiale; o

- la norma CEI 60695-2-13, che definisce la
prestazione di infiammabilità GWIT (corrispondente
5 alla terminologia inglese "Glow Wire Ignition
Temperature") che deve essere almeno 775°C.

Alcuni tra gli agenti ignifughi attualmente
utilizzati e più efficaci sono gli agenti ignifughi
alogenati. Tuttavia, questi agenti rischiano di
10 essere vietati a breve, perché presentano degli
inconvenienti nei confronti dell'ambiente, a causa
del loro carattere altamente tossico, in
particolare quando sono sottoposti ad una
combustione.

15 Alcuni agenti ignifughi non alogenati
utilizzati frequentemente sono gli agenti ignifughi
che appartengono alla famiglia degli idrossidi
metallici (come l'idrossido di alluminio e
l'idrossido di magnesio), come nel caso dei
20 materiali compositi esemplificati nel documento US
2008/0093107. Rispetto agli agenti ignifughi
alogenati, gli idrossidi metallici liberano pochi

fumi, quando sono sottoposti ad una combustione e sono poco tossici. In compenso, le composizioni composite comprendenti questi agenti presentano delle proprietà meccaniche insufficienti, in particolare una resistenza meccanica ed un modulo a flessione bassi, cosa che li rende poco affidabili per un utilizzo nel campo elettrico.

Infine, gli agenti ignifughi, per adempiere alla loro funzione, sono molto spesso incorporati a tenori molto elevati nelle composizioni composite, cosa che contribuisce a degradare le proprietà meccaniche di quest'ultime e che può anche generare dei problemi di inquinamento indotti dall'essudazione dell'agente ignifugo, al momento dell'utilizzo dell'apparecchio nel quale le composizioni sono incorporate.

I problemi incontrati in termini ambientali dagli agenti ignifughi alogenati possono ritrovarsi anche con i polimeri termoplastici che entrano nella costituzione delle composizioni composite.

Questo è il caso in particolare che si incontra quando i polimeri appartengono alla

famiglia dei polistireni, dei polivinilcloruri che, da una parte, sono legati, per la loro sintesi, alla chimica del petrolio relativamente inquinante e, dall'altra parte, presentano delle difficoltà di
5 riciclaggio, una volta arrivato a termine il loro utilizzo.

Di fronte ai problemi sopra menzionati, gli autori della presente invenzione si sono prefissati lo scopo di mettere a punto una composizione che
10 risponde alle specificità seguenti:

- delle proprietà ignifughe senza ricorrere a degli agenti ignifughi alogenati o a degli agenti che appartengono alla famiglia degli idrossidi metallici;
- 15 - delle proprietà meccaniche che non siano degradate a vantaggio delle proprietà ignifughe;
- l'assenza di inquinamento collegato all'essudazione dell'agente ignifugo al momento dell'utilizzo della composizione o del pezzo.

20 Questo scopo è stato raggiunto con una composizione composita ignifuga comprendente

un'associazione originale di almeno un polimero termoplastico specifico, di almeno una carica particellare specifica e di almeno un agente ignifugo specifico.

5 Di conseguenza, l'invenzione riguarda una composizione composita comprendente una matrice polimerica comprendente almeno un polimero scelto tra le poliammidi, i polietilentereftalati ed i polipropileni nella quale è dispersa una carica di
10 tipo sepiolite presente in un tenore inferiore al 10% in peso rispetto al peso totale della composizione ed un composto appartenente alla famiglia dei cianurati di melamina, quest'ultimo essendo compreso nella composizione ad un tenore
15 che va dall'1% al 5% in peso rispetto al peso totale della composizione.

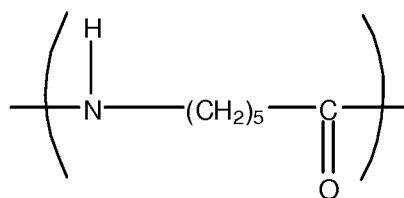
Per poliammide, si intende un polimero del tipo policondensato nel quale le unità ripetitive sono legate attraverso gruppi ammidici, questo tipo
20 di polimero potendo essere degli omopolimeri (cioè dei polimeri comprendenti un solo e stesso tipo di unità ripetitive) o dei copolimeri (cioè dei

polimeri comprendenti parecchi tipi di unità ripetitive).

Tra i poliammidi particolarmente adatti all'invenzione, si possono citare le poliammidi lineari che risultano classicamente da una policondensazione di un acido dicarbossilico comprendente da 4 a 12 atomi di carbonio con una diammina comprendente da 4 a 14 atomi di carbonio o anche risultante da una policondensazione per apertura di anello di composti lattamici.

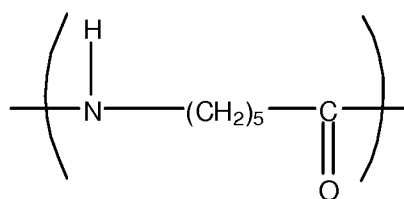
Poliammidi rispondenti a questa definizione possono essere, in particolare:

- delle poliammidi 6, cioè delle poliammidi comprendenti una concatenazione di unità ripetitive della formula (I) seguente:



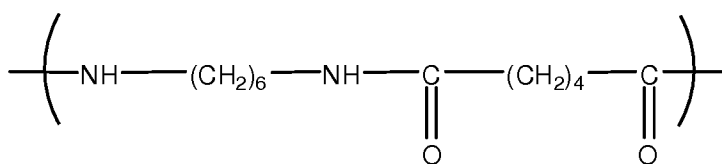
(I)

- dei poliammidi 6/66, cioè delle poliammidi comprendenti una concatenazione di unità ripetitive della formula (I) seguente:



(I)

e di unità ripetitive della formula (II) seguente:



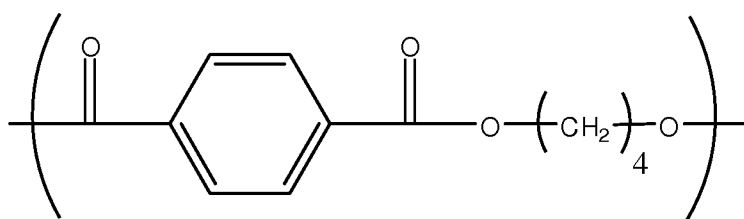
5

(II)

Per polietilentereftalato, si intende un polimero del tipo policondensato risultante classicamente da una policondensazione dell'acido tereftalico e di un composto poliolo.

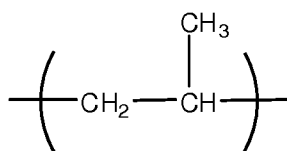
In particolare, si possono citare i polietilentereftalati risultanti classicamente da una policondensazione dell'acido tereftalico con un diolo comprendente da 2 a 10 atomi di carbonio.

Polietilentereftalati rispondenti a questa definizione possono essere, in particolare, un poli(butilentereftalato) (noto con l'abbreviazione PBT) caratterizzato da una concatenazione di unità ripetitive della formula (III) seguente:



(III)

Per polipropilene, si intende un polimero
 5 caratterizzato da una concatenazione di unità
 ripetitive della formula (IV) seguente:



(IV)

10 Che essi siano poliammidi,
 polietilentereftalati o polipropileni, questi
 polimeri sono particolarmente interessanti per
 entrare nella composizione dell'invenzione, nella
 misura in cui presentano le caratteristiche
 15 seguenti:

- sono termoplastici, cosa che rende la
 composizione che li comprende particolarmente
 versatile ed in grado di potere costituire dei
 pezzi di forme varie;

20 - sono privi di atomi di alogeni, cosa che è
 compatibile con le regole ambientali in vigore, e
 in particolare con la direttiva europea Reach;

- presentano delle buone proprietà meccaniche ad alte temperature ed a sollecitazioni elevate;

- sono facilmente disponibili, perché sono prodotti con tonnellaggi molto importanti, cosa che li rende particolarmente interessanti in termini di costi contrariamente ai polimeri del tipo polistirene o policloruro di vinile.

Come menzionato sopra, il o i polimeri presenti nella composizione costituiscono una matrice polimerica, cosa che significa, in altri termini, che essi sono presenti in proporzione in peso maggioritaria rispetto agli altri costituenti della composizione che sono la sepiolite ed il composto appartenente alla famiglia dei cianurati di melamina.

Vantaggiosamente, la matrice rappresenta dall'80% al 85% in peso rispetto al peso totale della composizione.

La sepiolite utilizzata come carica della suddetta matrice polimerica è un minerale appartenente alla famiglia delle argille di struttura fibrosa, e da un punto di vista della composizione, alla famiglia dei silicati di magnesio idrato (di formula ideale $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) presentandosi sotto forma

di particelle a forma aciculare. Essa è caratterizzata anche da una superficie attiva particolarmente elevata, per esempio, superiore a 300 m²/g ed una densità molto elevata di gruppi silanici (-SiOH), da cui risulta il carattere molto idrofilo di questo tipo di argille. Le particelle si associano per formare degli aggregati porosi che presentano un reticolo capillare esteso, cosa che spiega al tempo stesso la notevole porosità e la bassa densità della sepiolite. Infine, a contatto con l'acqua o altri liquidi, le particelle non si disgregano e formano una sospensione comprendente una struttura composta da dette particelle secondo un reticolo interpenetrato aleatorio, che contribuisce ad intrappolare i liquidi, cosa che conduce all'aumento della viscosità della sospensione.

Tutte le sue proprietà contribuiscono a conferire alle composizioni dell'invenzione comprendenti della sepiolite, dal momento che questa è presente ad un tenore inferiore al 10% in peso, le caratteristiche seguenti:

- delle proprietà ignifughe tramite soppressione della fiamma per viscosità;

- un miglioramento delle proprietà barriera della matrice polimerica, in particolare grazie alla capacità delle sepioliti di costituire una soluzione ai problemi di igroscopicità.

5 La sepiolite, nell'ambito dell'invenzione, si presenta, vantaggiosamente, sotto forma di nanoparticelle che presentano, preferibilmente, un diametro medio di particelle che va da 0,1 a 0,2 micrometri ed una lunghezza delle fibre che va da 3
10 a 30 micrometri.

Più specificamente, la sepiolite utilizzata nell'ambito dell'invenzione può essere una sepiolite commercializzata con la denominazione CD1 dalla società Tolsa.

15 Come menzionato in precedenza, la sepiolite è presente in un tenore inferiore al 10% in peso rispetto al peso totale della composizione e, preferibilmente, è presente in un tenore che va dall'1% al 9%, ancora preferibilmente, dal 3% al 7%
20 in peso rispetto al peso totale della composizione, per esempio, il 5% in peso rispetto al peso totale della composizione.

Oltre alla matrice polimerica ed alla sepiolite, la composizione comprende un composto
25 appartenente alla famiglia dei cianurati di

melamina ad un tenore in peso che va dall'1% al 5% in peso rispetto al peso totale della composizione, per esempio, il 1,5%, il 2%, il 3%, il 4% o il 5% in peso rispetto al peso totale della composizione.

5 A tali tenori, gli autori hanno potuto mettere in evidenza, che questo tipo di composti incorporati in una composizione comprendente una matrice polimerica specifica (come definita sopra) e della sepiolite (come definita sopra), permette
10 di ottenere in termini di proprietà di ignifugazione delle proprietà analoghe a quelle ottenute con altre composizioni nelle quali questo tipo di composto è incorporato a livelli molto più elevati (per esempio, nell'ordine del 20% in peso o
15 più).

Di conseguenza, l'aggiunta di questo tipo di composti ai tenori sopra specificati non va a scapito delle proprietà meccaniche della composizione, cosa che permette di evitare
20 l'incorporazione di fibre di vetro nella medesima per rimediare alla degradazione delle proprietà meccaniche a causa dell'introduzione di questo stesso tipo di composti in tenori più elevati. Il fatto di non avere bisogno di ricorrere alle fibre
25 di vetro per inasprire aumentare le proprietà

meccaniche permette anche di accedere ad ottenere una composizione isotropa che, al momento dello stampaggio, presenterà un ritiro omogeneo, cosa che facilita la concezione di stampi destinati a questo
5 tipo di composizione.

Inoltre, questo tipo di composti non comprende atomi di alogeni, cosa che è importante per essere in sintonia con le direttive europee REACH che proscrivono l'utilizzo di composti
10 alogenati.

Una composizione specifica conforme all'invenzione è una composizione comprendente:

- una matrice polimerica a base di una poliammide, più specificamente una poliammide 6;
- 15 - una sepiolite presente in un tenore del 5% in peso rispetto al peso totale della composizione;
- un composto del tipo cianurato di melamina presente in un tenore del 3% in peso rispetto al peso totale della composizione.

20 Le composizioni dell'invenzione possono essere fabbricate per semplice incorporazione in una matrice polimerica conforme all'invenzione della sepiolite e del composto del tipo cianurato di melamina nelle proporzioni desiderate.

Le composizioni sono originali per il fatto di associare i tre suddetti ingredienti specifici, in particolare in proporzioni specifiche, cosa che conferisce a quest'ultime le proprietà seguenti:

5 - delle proprietà di resistenza al fuoco in intervalli di temperature conformi alle norme severe delle applicazioni elettrotecniche (le composizioni dell'invenzione superano il test "Glow Wire Test" per delle temperature che vanno da 750°C
10 a 960°C);

- delle proprietà meccaniche che non sono ridotte a causa dell'aggiunta di un composto del tipo cianurato di melamina e che non richiedono l'aggiunta di fibre di vetro;

15 - una densità bassa;

- delle proprietà chimiche che soddisfanno i criteri imposti dalla direttiva europea Reach, in particolare grazie al fatto che gli ingredienti non comprendono atomi di alogeni e non generano di
20 conseguenza gas tossici.

Grazie a queste proprietà, è dunque naturale che queste composizioni possano essere messe a profitto per la fabbricazione di pezzi con proprietà ignifughe.

I pezzi dell'invenzione possono essere fabbricati mediante diversi procedimenti di trasformazione di composizioni plastiche tra cui, preferibilmente, i procedimenti di stampaggio a
5 iniezione.

Difatti, come già menzionato, le composizioni dell'invenzione, grazie all'assenza di fibre di vetro, sono delle composizioni che presentano una grande isotropia, perfettamente adatta ad una messa
10 in forma per stampaggio, essendo il ritiro della composizione perfettamente omogeneo. Inoltre, questo procedimento di trasformazione è semplice da mettere in opera, poiché comprende una sola fase, cosa che presenta anche un interesse non
15 trascurabile in termini di costi di fabbricazione.

Altre caratteristiche e vantaggi dell'invenzione risulteranno dal supplemento di descrizione che segue.

Va da sé, tuttavia, che questo supplemento di
20 descrizione è fornito solamente a titolo di illustrazione dell'oggetto dell'invenzione e non costituisce in alcun caso una limitazione di questo oggetto.

ESEMPIO

In questo esempio, il cui scopo è descrivere le proprietà intrinseche delle composizioni dell'invenzione in termini di comportamento al fuoco, sono state realizzate delle prove a filo
5 incandescente (queste prove essendo anche denominate con la terminologia inglese "Glow wire test") elaborate a partire da una composizione comprendente una matrice polimerica in poliammide 6 omopolimero a viscosità standard (130 - 140 ml/g
10 circa secondo la norma ISO 307, misurata in acido formico al 90% di concentrazione), fornita dalla società Rhodia, della sepiolite fornita la società Tolsa (al 5% in peso rispetto al peso totale della composizione) e del cianurato di melamina con
15 granulometria tipica 2-3 micron, fornito dalla società Budenheim (al 3% in peso rispetto al peso totale della composizione).

Queste prove consistono nell'applicare sulla composizione un filo incandescente che presenta
20 rispettivamente una temperatura di 750°C, 850°C e 960°C per 30 secondi. Se, dopo il ritiro del filo, le fiamme si spengono in meno di 30 secondi, la composizione sarà considerata come resistente al fuoco.

Le prove al filo incandescente vengono superate alle temperature rispettivamente di 750°C, 850°C e 960°C.

A titolo comparativo, per un provino della stessa dimensione realizzato con una composizione comprendente unicamente, come matrice polimerica, del poliammide 6 e della sepiolite (al 5% in peso rispetto al peso totale della composizione), le prove a filo incandescente non vengono superate già alla temperatura di 750°C.

Questo contribuisce a dimostrare che l'aggiunta di cianurato di melamina in un tenore limitato (all'occorrenza, 3% in peso, nel nostro caso esemplificativo), contribuisce a migliorare grandemente le proprietà ignifughe della composizione.

I provini realizzati a partire dalla composizione dell'invenzione sono stati sottoposti anche a test meccanici dai quali sono risultate le proprietà seguenti:

- un modulo di Young (in MPa) di 4450 ± 76 ; e
- un allungamento a rottura (in %) di $6,6 \pm 0,4$.

A titolo comparativo, dei provini delle stesse dimensioni realizzati a partire da una

composizione comprendente unicamente, come matrice polimerica, della poliammide 6 e della sepiolite (al 7% in peso rispetto al peso totale della composizione), presentano un modulo di Young (in 5 MPa) di 4714 ± 123 ed un allungamento a rottura (in %) di $5,4 \pm 0,14$.

Ne consegue dunque che l'aggiunta di cianurato di melamina nelle proporzioni rivendicate non nuoce alle proprietà meccaniche della 10 composizione ma addirittura le migliora, cosa che può essere assimilata ad un effetto sinergico.

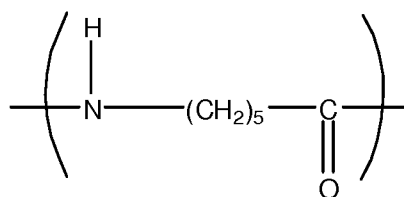
RIVENDICAZIONI

1. Composizione composita comprendente una matrice polimerica contenente almeno un polimero scelto tra le poliammidi, i polietilentereftalati ed i polipropileni, nella quale sono dispersi una carica del tipo sepiolite presente in un tenore inferiore al 10% in peso rispetto al peso totale della composizione ed un composto appartenente alla famiglia dei cianurati di melamina, quest'ultimo essendo compreso nella composizione ad un tenore che va dall'1% al 5% in peso rispetto al peso totale della composizione.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1, nella quale le poliammidi sono delle poliammidi lineari risultanti dalla policondensazione di un acido dicarbossilico comprendente da 4 a 12 atomi di carbonio con una diammina comprendente da 4 a 14 atomi di carbonio o anche risultante da una policondensazione per apertura d'anello di composti lattamici.

3. Composizione secondo la rivendicazione 1 o 2, nella quale le poliammidi sono scelte tra:

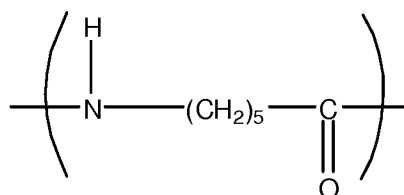
- delle poliammidi 6, cioè delle poliammidi comprendenti una concatenazione di unità ripetitive della formula (I) seguente:



(I)

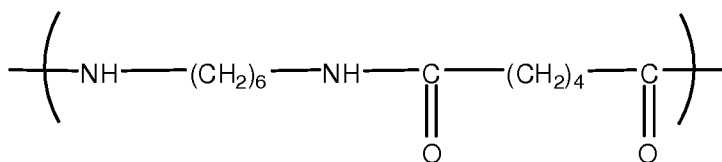
e

5 - delle poliammidi 6/66, cioè delle poliammidi comprendenti una concatenazione di unità ripetitive della formula (I) seguente:



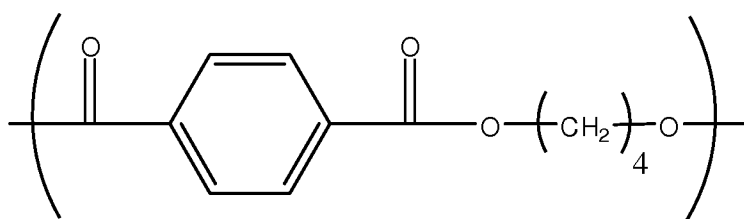
(I)

10 e di unità ripetitive della formula (II) seguente:



(II)

4. Composizione secondo la rivendicazione 1,
 15 nella quale i polietilentereftalati sono scelti tra i poli(butilentereftalati) caratterizzati da una concatenazione di unità ripetitive della formula (III) seguente:



(III)

5. Composizione secondo una qualsiasi delle
 5 rivendicazioni precedenti, nella quale la sepiolite è presente in un tenore che va dal 3% al 9% in peso rispetto al peso totale della composizione.

6. Composizione secondo una qualsiasi delle
 10 rivendicazioni precedenti, nella quale la sepiolite è presente in un tenore del 5% in peso rispetto al peso totale della composizione.

7. Composizione secondo una qualsiasi delle
 15 rivendicazioni precedenti, nella quale il composto appartenente alla famiglia dei cianurati di melamina è presente in un tenore in peso che va dal 2 al 4% in peso rispetto al peso totale della composizione.

8. Composizione secondo una qualsiasi delle
 20 rivendicazioni precedenti, nella quale il composto appartenente alla famiglia dei cianurati di melamina è presente in un tenore in peso del 3% in peso rispetto al peso totale della composizione.

9. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, che è una composizione comprendente:

- una matrice polimerica a base di un poliammide, più specificamente una poliammide 6;
- una sepiolite presente in un tenore del 5% in peso rispetto al peso totale della composizione;
- un composto del tipo cianurato di melamina presente in un tenore del 3% in peso rispetto al peso totale della composizione.

CLAIMS

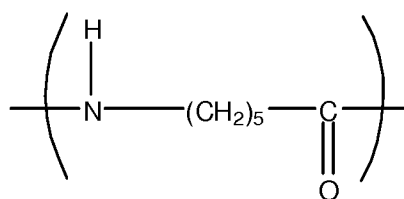
1. Composite composition comprising a polymeric matrix containing at least one polymer chosen among polyamides, polyethyleneterephthalates
5 and polypropylenes, in which the following are dispersed: a charge of the sepiolite type present in an amount lower than 10% in weight with respect to the total composition weight, and a compound belonging to the family of melamine cianurates,
10 this latter one being included in the composition in an amount ranging from 1% to 5% in weight with respect to the total composition weight.

2. Composition according to claim 1, wherein the polyamides are linear polyamides resulting from
15 a polycondensation of a dicarboxylic acid comprising from 4 to 12 carbon atoms with a diamine comprising from 4 to 14 carbon atoms or even resulting from a polycondensation by ring opening of lactamic compounds.

20 3. Composition according to claim 1 or 2, wherein the polyamides are chosen among:

- polyamides 6, namely polyamides comprising a concatenation of repetitive units of the following formula (I):

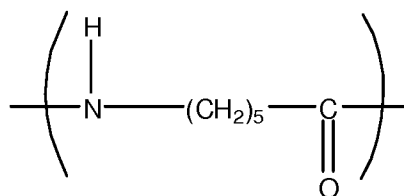
25



(I)

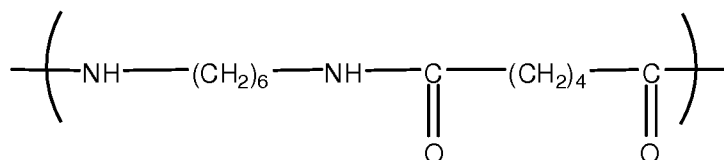
and

- polyamides 6/66, namely polyamides
5 comprising a concatenation of repetitive units of
the following formula (I):



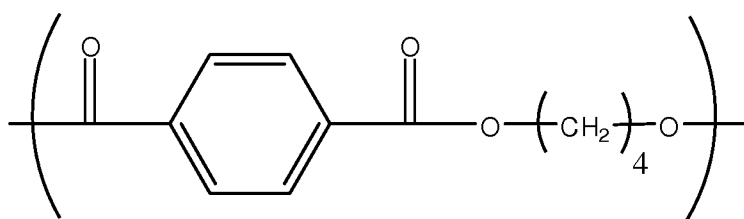
(I)

and of repetitive units of the following
10 formula (II):



(II)

4. Composition according to claim 1, wherein
the polyethyleneterephthalates are chosen among
15 poly(butyleneterephthalate) characterised by a
concatenation of repetitive units of the following
formula (III):



(III)

5. Composition according to any one of the
 5 previous claims, wherein the sepiolite is present
 in an amount ranging from 3% to 9% in weight with
 respect to the total composition weight.

6. Composition according to any one of the
 previous claims, wherein the sepiolite is present
 10 in an amount equal to 5% in weight with respect to
 the total composition weight.

7. Composition according to any one of the
 previous claims, wherein the compound belonging to
 the family of melamine cianurates is present in a
 15 weight amount ranging from 2% to 4% in weight with
 respect to the total composition weight.

8. Composition according to any one of the
 previous claims, wherein the compound belonging to
 the family of melamine cianurates is present in a
 20 weight amount equal to 3% in weight with respect to
 the total composition weight.

9. Composition according to any one of the
 previous claims, that is a composition comprising:

- a polymeric matrix based on a polyamide,
more specifically a polyamide 6;

- a sepiolite present in an amount equal to
5% in weight with respect to the total composition
5 weight;

- a compound of the melamine cyanurate type
present in an amount equal to 3% in weight with
respect to the total composition weight.