(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 340 823**

(51) Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08786480 .7**
(96) Fecha de presentación : **25.07.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2074166**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

(54) Título: **Retardante de la llama exento de halógeno.**

(30) Prioridad: **28.07.2007 DE 10 2007 035 417**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2010

(73) Titular/es: **Chemische Fabrik Budenheim KG.**
Rheinstrasse 27
55257 Budenheim, DE

(72) Inventor/es: **Futterer, Thomas;**
Nägerl, Hans-Dieter;
Fibla, Vincens Mans y
Mengel, Siegfried

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Retardante de la llama exento de halógeno.

Objeto de la invención

La invención se refiere a un retardante de llama sin halógeno para la incorporación en una matriz polimérica, así como a los polímeros que contienen retardantes de llama, en especial elastómeros termoplásticos.

Antecedentes de la invención

Los polímeros termoplásticos, incluyendo los elastómeros termoplásticos, se emplean en numerosas áreas, por ejemplo en el área de electricidad y electrónica, en la construcción, en la técnica de edificación, en la construcción de vehículos y en medios de transporte público. Tienen ventajosas propiedades mecánicas y poseen buena procesabilidad y resistencia química. Una posibilidad de hacer ignífugos a este tipo de polímeros es con la adición de retardantes de llama que contienen halógeno con trióxido de antimonio. Otra posibilidad es la adición de sustancias sin halógeno como hidróxidos de metal, fosfatos o fosfonatos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo polifosfatos de amonio junto con sustancias de acción sinérgica, como productores de carbono y propelentes.

En especial, los retardantes de llama sin halógeno obtienen cada vez más importancia, ya que, contrariamente a los retardantes de llama que contienen compuestos orgánicos clorados o bromados, producen en un incendio una menor producción de gases de humo y, por lo general, se clasifican como no contaminantes. Entre las sustancias que inhiben los incendios se emplean sobre todo los derivados del ácido fosfórico, el ácido pirofosfórico y los ácidos polifosfóricos en retardantes de llama sin halógeno. Derivados de amonio y melamina de las sustancias previamente mencionadas, así como el fosfato de piperazina y fosfato de etilendiamina, poseen la propiedad de expandirse a altas temperaturas en capas de protección voluminosas embutidos en masas moldeadas y actúan como capa aislante contra una fuente de calor. Esta propiedad se puede incrementar más aún por medio de sustancias de acción sinérgica. La expansión, llamada intumescencia, se produce, contrariamente a la forma de acción de los retardantes de llama con contenido de halógeno, sin producción de grandes cantidades de gases de humo.

El uso de los retardantes de llama antes mencionados en poliolefinas no otorga a menudo una protección suficiente, y se deben añadir adicionalmente sustancias de acción sinérgica, tales como, por ejemplo, productores de carbono y agentes de expansión. A fin de garantizar una suficiente eficacia de las composiciones de retardantes de llama de este tipo, se debe añadir con frecuencia al polímero una gran proporción de retardante de llama, lo cual lleva a una modificación especialmente de las propiedades mecánicas y eléctricas del polímero.

Hasta ahora, a los retardantes de llama de acción especial pertenecen mezclas de polifosfato de amonio con aminas tales como, por ejemplo, mezclas con compuestos de melamina y/o pentaeritrita. Otras mezclas intumescentes conocidas se basan en polifosfatos de amonio en combinación con THEIC (ácido 1,3,5-tris-hidroxietilisocianúrico).

Sin embargo, la desventaja de estas mezclas consiste en que también después de introducirlas en un polímero presentan una gran resistencia al agua, de modo que en parte se lavan y, en consecuencia, ya no pueden desplegar su acción. Además, tienen una baja temperatura de desintegración que, en parte, lleva a una descomposición del aditivo retardante de llama ya al formar los objetos de plástico a partir de los polímeros por proteger. Por otra parte, estas mezclas, a pesar de una mejor eficacia, se deben emplear en altas concentraciones en un polímero, con lo cual se reduce la procesabilidad y la flexibilidad del polímero.

Objeto de la invención

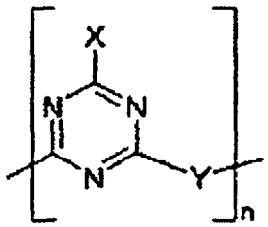
Antes estos antecedentes, el objeto de la invención consistía en poner a disposición un retardante de llama sin halógeno, que posea una acción mejorada ante las llamas en comparación con el estado de la técnica, se pueda aplicar en bajas concentraciones en un material polimérico simultáneamente con una buena acción resistente a las llamas, que presente una baja solubilidad en agua y se desintegre recién a mayores temperaturas que los retardantes de llama conocidos, preferentemente por encima de la temperatura de elaboración de los polímeros. Además, era objeto de la invención poner a disposición un material polimérico, en especial un material polimérico termoplástico y elastomérico, que presente buenas propiedades de material, buena resistencia a las llamas y al mismo tiempo una buena resistencia al agua.

Descripción de la invención

Según la invención, el problema se soluciona por medio de un retardante de llama sin halógeno, que contiene por lo menos los siguientes componentes A, B, y C y opcionalmente el componente D:

A: polifosfato(s) de amonio y/o sus derivados,

B: derivado de 1,3,5-triazina oligomérico o polimérico o mezclas de varios de ellos de la fórmula general



en la que

X es un radical morfolino, un radical piperidino o un grupo derivado de piperazina,

Y es un grupo divalente derivado de piperazina y

n es un número entero mayor que 1;

C: compuestos seleccionados de fosfato de monozinc, borato de zinc, fosfato de trizinc, pirofosfato de zinc, polifosfato de zinc, hidroxiestannato de zinc, estannato de zinc, fosfato de boro, fosfato de monoaluminio, fosfato de trialuminio, metafosfato de aluminio y mezclas de ellos,

D: derivados de melamina precondensados, sales y aductos de melamina, fosfato de etilendiamina, fosfato de piperazina, polifosfato de piperazina, isocianurato de 1,3,5-trihidroxietilo, isocianurato de 1,3,5-triglicidilo, isocianurato de trialilo,

en el que la relación en peso del componente A al componente B es de 10:1 a 1:1 y los componentes A y B son juntos 60 al 99% en peso y los componentes C y D son juntos 1 al 40% en peso del peso total de los componentes A, B, C y D.

Además, el problema se soluciona por medio de un polímero, en especial un elastómero termoplástico, que contiene el retardante de llama según la invención en una cantidad del 5 al 60% en peso, con preferencia en una cantidad del 10 al 40% en peso.

El componente A comprende tanto polifosfatos de amonio recubiertos como también no recubiertos y/o sus derivados.

En este caso, la expresión “polifosfatos de amonio recubiertos” comprende tanto polifosfato de amonio monorrecubierto como también polifosfato de amonio recubierto y reticulado. Un recubrimiento de este tipo produce, al añadir el retardante de llama a un polímero que, contrariamente al polifosfato de amonio no recubierto, se logre una mayor estabilidad térmica, una menor solubilidad en agua y una mayor compatibilidad con la matriz polimérica, en la que se emplea el retardante de llama. La forma recubierta del componente A se puede obtener por recubrimiento de un polvo o un granulado de polifosfato de amonio o un derivado de ellos.

El componente A se añade al retardante de llama como polvo o granulado y produce en caso de incendio claramente menor cantidad de gases de humo que los retardantes de llama que contienen halógeno.

El componente B es un oligómero o polímero de un derivado de 1,3,5-triazina o una mezcla de varios de ellos y una sustancia que también actúa retandando las llamas en combinación con fosfatos. El componente B se descompone por una gran acción del calor o por contacto con una llama generando gases no inflamables, incluyendo agua, dióxido de carbono, amoníaco y nitrógeno, formando un resto con contenido de carbono. El componente B actúa como productor de carbono en la mezcla intumescente según la invención.

La relación en peso de los componentes A y B de 10:1 a 1:1 produce una acción pirorretardante óptima. Una menor o una mayor proporción del componente B reduciría la eficacia del retardante de llama. Con preferencia, en esta relación, la relación en peso del componente A al componente B es de 6:1 a 2:1 y con especial preferencia, de 5:1 a 3:1. También se prefiere cuando los componentes A y B conforman juntos el 85 al 99% en peso y con preferencia especial, el 90 al 95% en peso y los componentes C y D conforman juntos el 1 al 15% en peso y con preferencia especial, el 5 al 10% en peso del peso total de los componentes A, B, C y D.

El componente C contiene sustancias, en especial sales que producen en un retardante de llama según la invención otra reducción de la producción de gases de humo. De esta manera, se reduce claramente en incendios la toxicidad mediada por el gas de humo y, al mismo tiempo, se mejora la acción del retardante de llama. Este componente produce, además, una mayor eficacia del retardante de llama y mejores propiedades mecánicas del polímero en el que se emplea el retardante de llama.

El componente D contiene derivados de melamina precondensados y/o sales y aductos de melamina, fosfato de etilendiamina, fosfato de piperazina, polifosfato de piperazina, isocianurato de 1,3,5-trihidroxietilo, isocianurato de 1,3,5-triglicidilo, isocianurato de trialilo o mezclas de ellos. Ejemplos de derivados de melamina precondensados son melem, melon, melam, cianurato de melamina, borato de melamina, ortofosfato de melamina, pirofosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina y polifosfato de melamina.

Los compuestos del componente D actúan como propelentes. Los derivados de melamina precondensados y/o las sales y los aductos de melamina son tan estables que, durante la elaboración de un plástico que contiene el retardante de llama, no tiene lugar una reacción de condensación o descomposición y, con ello, se mejora considerablemente la procesabilidad del plástico. Al mismo tiempo, se mantiene la acción pirorretardante.

Los compuestos del componente D poseen una temperatura de descomposición comparable con el polifosfato de amonio o mayor y, por ello, soportan la eficacia del polifosfato de amonio o sus derivados. Al usarlos en un plástico, se mantienen su estabilidad, procesabilidad y resistencia mecánica.

Los componentes del retardante de llama según la invención mencionados contribuyen en la composición según la invención también para mejorar las propiedades mecánicas de un polímero en el que se usa el retardante de llama.

Otra ventaja del retardante de llama según la invención consiste en que, en comparación con los retardantes de llama convencionales, se pueden usar con una acción igual de buena o mejor en menores cantidades y, así, también se reducen los costos de un plástico equipado de esta manera y sus propiedades mecánicas se influyen o se perjudican mucho menos. Los retardantes de llama según la invención también logran en una concentración inferior al 30% en un plástico de capa delgada, por ejemplo HDPE (High-Density-Polyethylen - polietileno de alta densidad), una muy buena protección antillama. Al usar el retardante de llama según la invención en polipropilenos (PP), ya pueden ser suficientes concentraciones inferiores al 25% o incluso inferiores al 20% del retardante de llama en un plástico para una buena protección antillama, sin que se perjudique la procesabilidad.

El componente A es o comprende preferentemente polifosfato de amonio y/o sus derivados. El recubrimiento del componente A produce no sólo una fuerte reducción de la solubilidad en agua, sino también una mayor estabilidad a las temperaturas del polifosfato de amonio, una menor actividad del polifosfato de amonio con otros componentes del retardante de llama, así como una mayor compatibilidad con el polímero en el cual se emplea el retardante de llama.

De acuerdo con una forma de realización, en un retardante de llama según la invención, el componente A se selecciona de entre polifosfatos de amonio recubiertos de las formas cristalinas I, II o V o mezclas de ellos.

Con preferencia especial, el componente A comprende polifosfato de amonio recubierto y/o no recubierto de la forma cristalina II que, en comparación con otras formas cristalinas, prácticamente es insoluble en agua. En este caso, se trata de una sustancia pulverulenta que ya sin recubrimiento presenta una buena acción pirorretardante con una simultánea baja solubilidad en agua. La ventaja de usar polifosfato de amonio recubierto de la forma cristalina II consiste en que éste presenta una mayor estabilidad térmica y una mayor compatibilidad con polímeros, de modo que, de esta forma, se logra una mejor dispersión del retardante de llama en el polímero, un mejor perfil de procesamiento del polímero y una protección contra incendios más eficaz.

Con preferencia, en este caso, se recubre el polifosfato de amonio y/o sus derivados con melamina, resina de melamina, derivados de melamina, silanos, siloxanos o poliestirenos. Se forma una unión iónica entre el polifosfato de amonio particulado y/o su derivado y el material de recubrimiento, en donde el amoníaco unido al polifosfato de amonio se reemplaza por el material de recubrimiento. Este compuesto es muy estable, de modo que, en la elaboración del plástico, el recubrimiento es muy resistente.

La producción de polifosfato de amonio recubierto con melamina se realiza a temperaturas superiores a 250ºC. En este caso, el tiempo de reacción se mide de forma tal que la melamina eventualmente excedente reacciona por completo con la superficie del polifosfato de amonio, se reemplaza el amoníaco y hay una mejor unión.

Por otra parte, se prefiere un recubrimiento de las partículas de polifosfato de amonio con melamina, resina de melamina, derivados de melamina, silanos, siloxanos o poliestirenos y posterior reticulación. La reticulación del recubrimiento de melamina produce una ulterior reducción de la solubilidad en agua del polifosfato de amonio y, por lo general, se realiza con formaldehído. El procedimiento es conocido por el especialista.

Con preferencia, la proporción del recubrimiento de los polifosfatos de amonio y/o de sus derivados es del 0,1 al 20% en peso, con preferencia del 1 al 10% en peso, respecto del peso total de los polifosfatos de amonio recubiertos y/o de sus derivados. En el caso de una relación tal de polifosfato de amonio a recubrimiento, se garantiza una protección óptima del polifosfato de amonio, que también lleva a una posibilidad de unión óptima del polifosfato de amonio con un polímero en el que se ha de emplear el retardante de llama. Al mismo tiempo, con esta relación, el recubrimiento no existe en este excedente, de modo que se produce un desprendimiento del material de recubrimiento libre que está unido con menor fuerza al polifosfato de amonio.

Con preferencia especial, el tamaño medio de partícula D50 de las partículas recubiertas de polifosfato de amonio o uno de sus derivados es de 5 μm a 30 μm, en especial de 5 μm a 20 μm, con preferencia de entre 7 μm y 18 μm, incluyendo el recubrimiento. Mayores partículas no se pueden dispersar de manera suficientemente homogénea en un polímero y, de esta forma, afectarían negativamente sus propiedades en ciertas circunstancias. Menores partículas también son menos preferidas, porque son difícilmente dosificables.

En el caso del polifosfato de amonio recubierto y/o su derivado, el tamaño medio de partícula D50 de las partículas de polifosfato de amonio y/o de sus derivados como núcleo de las partículas recubiertas es con preferencia de aproximadamente 7 μm. De esta manera, se logra en especial que los retardantes de llama según la invención presenten, en comparación con los retardantes de llama conocidos hasta ahora, altas temperaturas de descomposición y, con ello, una muy alta estabilidad a las temperaturas.

Con preferencia, como componente B se emplea un derivado oligomérico o polimérico de 1,3,5-triazina, en el que n es un número entero de 2 a 50, con preferencia de 2 a 30, y en especial de 3 a 9. En la preparación de tales oligómeros o polímeros, se producen usualmente mezclas con distintas longitudes de cadena. También se pueden emplear mezclas que se producen durante la polimerización, en donde más del 70%, con preferencia más del 80%, y con preferencia especial, más del 90% de los oligómeros y polímeros utilizados presentan una longitud de cadena de n = 2 a 50, con preferencia de n = 2 a 30 y con preferencia especial, de n = 3 a 9. En este caso, se pueden emplear tanto heteropolímeros como también homopolímeros.

Los monómeros preferidos del derivado de 1,3,5-triazina según el componente B son 2-piperazinilen-4-morfolino-1,3,5-triazina y 2-piperazinilen-4-piperidino-1,3,5-triazina. También se pueden emplear oligómeros o polímeros mixtos de las sustancias antes mencionadas. El efecto sinérgico de los polímeros u oligómeros mencionados con polifosfato de amonio recubierto y/o sus derivados produce en especial un aumento de la eficacia del retardante de llama.

Los compuestos según el componente C, que siguen mejorando la eficacia del retardante de llama y en especial permiten una menor cantidad agregada del retardante de llama, son sales metálicas seleccionadas de fosfato de monozinc $Zn(H_2PO_4)$, borato de zinc, fosfato de trizinc $Zn_3(PO_4)_2$, pirofosfato de zinc $Zn_2P_2O_7$, polifosfato de zinc de la fórmula general $oZnO\ pP_2O_3\ qH_2O$, en la que o y p son de 1 a 7 y q es de 0 a 7, hidroxiestannato de zinc $ZnSn(OH)_6$, estannato de zinc $ZnSnO_3$, fosfato de boro BPO_4, fosfato de monoaluminio $Al(H_2PO_4)_3$, fosfato de trialuminio $AlPO_4$, metafosfato de aluminio $[Al(PO_3)_3]$, octamolibdato de amonio (AOM) y mezclas de ellos. En el caso de estas sales, se mostró sorprendentemente que, por interacción con los componentes A y B, se logra una excelente acción del retardante de llama que también lleva con una menor cantidad agregada de polímeros a una clasificación en la máxima clase de protección contra incendios.

Entre los derivados de melamina precondensados, sales de melamina y aductos de melamina del componente D, se prefieren melem, melon, melam. Otros compuestos preferidos del componente D son cianurato de melamina, borato de melamina, ortofosfato de melamina, pirofosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina y polifosfato de melamina. La adición de estas sustancias produce otra mejora del retardante de llama, en donde estas sustancias también actúan como propelentes en bajas cantidades.

La invención también comprende un material polimérico, en especial un elastómero termoplástico que contiene el retardante de llama según la invención preferentemente en una cantidad del 5 al 60% en peso, con preferencia especial en una cantidad del 10 al 40% en peso. Estos polímeros protegidos de las llamas también cumplen con bajos espesores de capa de, por ejemplo, sólo 0,8 mm, los mayores requisitos de protección contra incendios incluso con plásticos altamente inflamables como PP o HDPE y otros copolímeros fácilmente inflamables. En este caso, mediante el retardante de llama según la invención respecto de los plásticos conocidos revestidos con retardantes de llama se mejoran la flexibilidad y la procesabilidad de los plásticos pirorretardantes.

Los materiales poliméricos preferidos se seleccionan de entre poliolefinas rellenas y no rellenas, polímeros de vinilo, copolímeros de olefina, elastómeros termoplásticos a base de olefina (TPO), elastómeros termoplásticos reticulados a base de olefina, uretanos (TPU), poliésteres y copoliésteres (WC), copolímeros de bloques de estireno (TPS), poliamidas y copoliamidas (TPA). En especial, al usar el retardante de llama según la invención con elastómeros termoplásticos a base de olefina, elastómeros termoplásticos reticulados a base de olefina y copolímeros de bloques de estireno se influye sobre las propiedades mecánicas de los plásticos, en especial la resistencia al desgaste de manera favorable. Por ello, los elastómeros termoplásticos pirorretardantes se pueden usar en especial como reemplazo de PVC en cables, sistemas de conducción, tubos para cables eléctricos y tuberías de sistemas de aguas residuales. En especial se prefiere elegir el elastómero termoplástico de entre copolímeros de bloques de estireno (TPS), con preferencia de entre los copolímeros de bloques de estireno SBS (estireno-butadieno-estireno), SEBS (estireno-etenbuteno-estireno), SEPS (estireno-etenpropeno-estireno), SEEPS (estireno-eteno-etenpropeno-estireno) y MBS (metacrilato-butadieno-estireno).

Los elastómeros termoplásticos, en especial los copolímeros de bloques de estireno, son en comparación fácilmente inflamables, por lo general, más fácilmente que muchos otros tipos de polímeros, por ejemplo porque contienen una gran proporción de aceites que potencian la inflamabilidad. Por ello, era particularmente sorprendente que los elastómeros termoplásticos se puedan proteger contra las llamas en general y en especial de manera efectiva con los retardantes de llama según la invención, tal como se logra por medio de la invención. La proporción

de retardante de llama, necesaria para logran una buena protección antillamas en la matriz polimérica, es, por lo general, algo mayor que en algunos otros tipos de polímeros, pero esta mayor proporción de retardantes de llama incluye desventajosamente en muchos tipos de elastómeros termoplásticos las propiedades mecánicas y otras propiedades.

También con preferencia, el material polimérico contiene, además del retardante de llama según la invención, otros rellenos, que se seleccionan de carbonato de calcio, silicatos como talco, arcilla o mica, tierras silícicas, sulfato de calcio y de bario, hidróxido de aluminio, fibras de vidrio y esferas de vidrio, así como harina de madera, celulosa en polvo y hollines y grafitos. Estos rellenos pueden producir otras propiedades deseadas de los plásticos. En especial, de esta manera se puede reducir el precio del plástico, colorear el plástico o mejorar las propiedades mecánicas deseadas del plástico, por ejemplo, por medio de un refuerzo con fibras de vidrio.

En otra forma de realización de la invención, en el retardante de llama sin halógeno, el componente B presenta un contenido de cloro de < 1% en peso, con preferencia < 0,8% en peso. Esto es particularmente ventajoso respecto del estado de la técnica, ya que, en el caso de los retardantes de llama conocidos, se incorpora mucho cloro de modo no deseado en forma de cloro ligado inorgánica y orgánicamente.

En otra forma de realización de la invención, el material polimérico contiene en total un contenido de cloro de < 1500 ppm en peso, con preferencia < 900 ppm en peso. Esto es particularmente ventajoso respecto del estado de la técnica, ya que, en el caso de los retardante de llama conocidos, se incorpora mucho cloro de modo no deseado en forma de cloro ligado inorgánica y orgánicamente.

La expresión “sin halógeno” en el sentido de la invención permite bajas impurezas de cloro en las cantidades máximas previamente mencionadas. El cloro o el halógeno en general se debe mantener bajo para evitar las repercusiones desventajosas de los halógenos.

En otra forma de realización de la invención, están contenidos en el retardante de llama sin halógeno auxiliares de dispersión en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, con preferencia en una cantidad del 0,1 al 5,0% en peso, en donde los auxiliares de dispersión se seleccionan preferentemente de entre amidas de ácidos grasos, incluyendo monoamidas de ácidos grasos, bisamidas de ácidos grasos y alcanolamidas de ácidos grasos, como oleamidas y erucamidas, entre ésteres de ácidos grasos, incluyendo ésteres de glicerol y ésteres de cera, entre ácidos grasos C_{16} a C_{18}; entre alcoholes de ácidos grasos, incluyendo alcoholes de ácidos cetil- y estearil-grasos, entre ceras naturales y sintéticas, ceras de polietileno y ceras de polietileno oxidadas y entre estearatos de metal, con preferencia estearatos de Ca, Zn, Mg, Ba, Al, Cd y Pb. La adición de los auxiliares de dispersión previamente mencionados mejora la posibilidad de dosificación del retardante de llama, la posibilidad de extrusión del material polimérico y la homogeneidad del retardante de llama disperso dentro de la matriz polimérica.

En otra forma de realización de la invención, el retardante de llama sin halógeno presenta un contenido de agua libre (contenido de humedad) de < 0,6% en peso, con preferencia de < 0,4% en peso. Un menor contenido de agua también mejora la posibilidad de dosificación del retardante de llama, la posibilidad de extrusión del material polimérico y la homogeneidad del retardante de llama disperso dentro de la matriz polimérica.

Ejemplos

A continuación, se enumeran algunos ejemplos que comprenden tanto los polímeros según la invención como los no conformes a la invención o que comprenden los retardantes de llama allí empleados.

Para los ejemplos, se prepararon cuerpos moldeados para distintos ensayos en una amasadora de plásticos Brabender. Para ello, se fundió primero un polímero sin adición de retardante de llama, con movimiento. Luego se añadieron los componentes A, B, C y/o D a la masa fundida en un paso como mezcla o sucesivamente. Después de una fase de homogeneización de 10 a 15 minutos, se extrajo el material plástico y se comprimió con ayuda de una prensa calentable para formar planchas de 0,8 mm y 1,6 mm de espesor. Las planchas comprimidas se recortaron con ayuda de una sierra en cuerpos de ensayo apropiados y se sometieron a las pruebas descritas a continuación.

La composición de los distintos cuerpos de ensayo o cuerpos de ensayo comparativos se indica en la tabla 1. El derivado de triazina utilizado es un polímero de 2-piperazinilen-4-morfolino-1,3,5-triazina. Además, se empleó un polifosfato de amonio sin recubrimiento (FR CROS 484), un polifosfato de amonio recubierto con melamina (FR CROS C40) o un polifosfato de amonio recubierto con melamina y reticulado (FR CROS 498) (fabricante en cada caso Chemische Fabrik Budenheim). Como polifosfato de melamina se emplearon Budit 3141 (fabricante: Budenheim Iberica) o Metapur 200 (fabricante CIBA). El fosfato de aluminio utilizado es Fabutit (fabricante: Chemische Fabrik Budenheim), el cianurato de melamina se puede obtener como Budit 315 de Budenheim Iberica. La abreviatura HDPE significa High-Density-Polyethylen, PP designa polipropileno.

Los ejemplos designados sólo con un número y sin V son ejemplos según la invención. Los ejemplos caracterizados con V y un número son ejemplos comparativos no conformes a la invención.

Ensayo vertical UL94

Para realizar el ensayo vertical UL94, a continuación denominado UL94 V, se tensó un juego de cinco cuerpos de ensayo de 1,6 mm ó 0,8 mm de espesor de un extremo en una posición vertical. En el extremo libre del cuerpo de ensayo se mantuvo dos veces durante 10 s una llama del mechero Bunsen. Luego se midió en cada caso el tiempo hasta que se apagó la llama o la incandescencia del cuerpo de ensayo. Al mismo tiempo, se comprobó si gotas inflamables del cuerpo de ensayo podían encender el algodón que estaba por debajo. Los resultados se reproducen en la tabla 2.

"TBT" significa en cada caso la suma de las duraciones del quemado de un total de 5 cuerpos de ensayo en segundos.

Los ensayos se realizaron según las especificaciones de los Underwriter Laboratories, Standard UL 94V. "UL94" significa la clasificación de protección contra incendios del cuerpo de ensayo, en donde VO significa que la duración total del quemado de 5 cuerpos de ensayo probados era inferior a 50 segundos y que el algodón no se quemó por medio de los componentes incandescentes o en llamas que goteaban del cuerpo de ensayo. La clasificación V2 significa que la duración total del quemado de 5 cuerpos de ensayo probados era en total inferior a 250 segundos, pero que se quemó un paño de algodón por los componentes que goteaban del cuerpo de ensayo.

Ensayo LOI

La menor concentración de oxígeno en una mezcla de N_2/O_2, en la que una muestra sigue ardiendo por sí misma después de encendida es el valor LOI (Limiting Oxygen Index - índice de oxígeno limitante). Cuanto mayor sea el valor LOI, tanto más resistente a las llamas será la muestra. En este caso, los valores LOI superiores al 30% son muy buenos. Un LOI alto es particularmente importante para cumplir las normas exigidas en la industria de los cables.

La prueba se realizó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4589 Parte 2. Los cuerpos de ensayo tenían las dimensiones de 1,25 mm x 3,0 x 6,5 mm.

Los resultados de estos ensayos también se enumeran en la tabla 2, en la que el LOI se indica en porcentaje.

Ensayo de la temperatura de descomposición del retardante de llama

Como otra prueba, se calentó el retardante de llama en sí sin incorporación en un polímero y se comprobó a partir de qué temperatura tenía lugar una descomposición. Usualmente, se indica la temperatura de descomposición como la temperatura a la que se produce una pérdida de peso del 2%.

Estos ensayos se realizaron con ayuda de termogravimetría. Para ello, se llenó en un crisol una cantidad de 10 mg de un retardante de llama y se calentó con una elevación de la temperatura de 10 Kelvin/min hasta temperaturas superiores a 350ºC. Durante el calentamiento, se midió la variación del peso de la muestra.

Los resultados de estos ensayos se reproducen en la tabla 3.

En total se ensayaron 14 distintas composiciones según la invención (ejemplos Nºs. 1 a 14) y cuatro composiciones comparativas (ejemplos Nºs. V1 a V4).

En especial en caso de cuerpos de ensayo de 0,8 mm de espesor, queda claro que los retardantes de llama según la invención o los polímeros que contienen los retardantes de llama según la invención logran una neta mejora en comparación con similares retardantes de llaman utilizados hasta ahora. Los polímeros según la invención logran casi todos la máxima clase de quemadura en el ensayo UL94 de VO con un espesor de capa de 0,8 mm, mientras que este no es el caso en los ejemplos comparativos.

Incluso con una proporción de únicamente el 20% del retardante de llama en el plástico, como es el caso en los ejemplos 3 y 4, se logra en el ensayo UL 94 siempre una clasificación de V2.

En especial, el hecho de alcanzar la máxima clase de protección contra incendios con espesores de capa muy bajos y una proporción del retardante de llama inferior al 30% o inferior al 25% y una buena clasificación de protección contra incendios incluso inferior al 20% en un plástico, abre la posibilidad de revestir con las combinaciones de retardantes de llama aquí descritos también los plásticos, en especial poliolefinas termoplásticos y elastómeros con espesores de capa muy pequeños de manera pirorretardante y, así, abrir nuevas posibilidades de aplicación de retardantes de llama intumescentes sin halógeno. Aquí pertenecen revestimientos de cables, cablecanales, láminas, componentes electrónicos, carcasas de equipos eléctricos y electrónicos, etc. Al fabricar tales materiales, también es ventajoso el hecho de que los retardantes de llama según la invención logren una excelente acción en los termoplásticos utilizados y, así, conserven las propiedades mecánicas de los polímeros así revestidos debido a la baja dosificación y la acción conjunta particular de los componentes A y B con los componentes C y eventualmente D. Los retardantes de llama según la invención también se caracterizan por una escasa producción de gases de humo.

Los ejemplos 5, 6, 7 y 8 muestran en especial que, por adición del componente D, se prolonga escasamente la duración total del quemado, pero, por el contrario, se eleva la temperatura de descomposición o el índice de oxígeno (LOI), es decir, que sólo con mayores concentraciones de oxígeno es posible que siga ardiendo el cuerpo de ensayo o el polímero según la invención.

En este caso, el ejemplo Nº 5 contiene en total sólo el 25% del retardante de llama que se compone del 76% de polifosfato de amonio recubierto con melamina, 16% del compuesto de triazina y 4% de pirofosfato de zinc y 4% de cianurato de melamina. Este componente tiene propiedades particularmente compensadas que comprenden una buena acción pirorretardante, un muy alto índice de oxígeno y una temperatura de descomposición también muy alta.

La adición del componente D está en condiciones, tal como se muestra por medio de los ejemplos, de aumentar la temperatura de descomposición de un retardante de llama según la invención. Según la aplicación, se puede reforzar por ello por adición o no utilización del componente D una determinada propiedad deseada.

Todos los retardantes de llama según la invención o bien los polímeros revestidos con los retardantes de llama según la invención y, por ello, los polímeros según la invención, tienen tanto una breve duración de quemado, como también un índice de oxígeno muy alto y una temperatura de descomposición muy alta. Además de ello, los polímeros son procesables, de modo que es posible un reemplazo de PVC dañino para el medio ambiente por medio de polímeros según la invención.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1: Composiciones

Ejemplo N.º		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	V1	V2	V3	V4
Componente																			
A	FR CROS 489	19	19	15,2	15,2								19	19					
A	FR CROS C 40					19	19	19	19	19	19				19	20	19	19	19
A	FR CROS 484											19							
B	Compuesto de triazina	4	4	3,2	3,2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4
C	pirofosfato de zinc					1	1	1	1	1	1	2			2				
C	borato de zinc	2	2	1	1														
C	fosfato de aluminio										1		1	1					
D	Cianurato de melamina			0,6		1							1				2		
D	Melem						1											2	
D	Melon							1											2
D	polifosfato de melamina				0,6				1										
Adición	Hidróxido de magnesio									1									
Plástico	HDPE	75													75				
Plástico	PP		75	80	80	75	75	75	75	75	75	75	75	75		75	75	75	75

Tabla 2: Resultados de ensayos de protección antillamas

Ejemplo N.º		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	V1	V2	V3	V4
Ensayo	Espesor de capa																		
TBT	1,6 mm	9	5	17	13	12	11	10	13	13	17	7	12	13		25	23	20	19
UL 94	1,6 mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
TBT	0,8 mm	25	17	>50	>50	17	15	17	18	15	20	8	>50	>50	9	>50	>50	>50	>50
UL 94	0,8 mm	V0	V0	V2	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V2	V0	V2	V2	V2	V2
LOI	1,25 mm	31	33	33	23	37	37	37	31	34	33	28	31	32	35	32	30	28	29

Tabla 3: Pérdida de peso del retardante de llama (sin plástico) del 2%

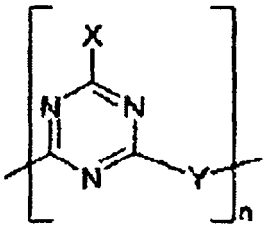
Ejemplo N.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	V1	V2	V3	V4
Temperatura en ºC	312	312	309	308	322	322	317	326	310	290	286	313	329	314	319	325	330	319

REIVINDICACIONES

1. Retardante de llama sin halógeno para la incorporación en una matriz polimérica, en donde el retardante de llama contiene por lo menos los siguientes componentes A, B, y C y opcionalmente el componente D:

A: polifosfato(s) de amonio y/o sus derivados,

B: derivado de 1,3,5-triazina oligomérico o polimérico o mezclas de varios de ellos de la fórmula general



en la que

X es un radical morfolino, un radical piperidino o un grupo derivado de piperazina,

Y es un grupo divalente derivado de piperazina y

n es un número entero mayor que 1;

C: compuestos seleccionados de fosfato de monozinc, borato de zinc, fosfato de trizinc, pirofosfato de zinc, polifosfato de zinc, hidroxiestannato de zinc, estannato de zinc, fosfato de boro, fosfato de monoaluminio, fosfato de trialuminio, metafosfato de aluminio y mezclas de ellos,

D: derivados de melamina precondensados, sales y aductos de melamina, fosfato de etilendiamina, fosfato de piperazina, polifosfato de piperazina, isocianurato de 1,3,5-trihidroxietilo, isocianurato de 1,3,5-triglicidilo, isocianurato de trialilo,

en la que la relación en peso del componente A al componente B es de 10:1 a 1:1 y los componentes A y B son juntos 60 al 99% en peso y los componentes C y D son juntos 1 al 40% en peso del peso total de los componentes A, B, C y D.

2. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el componente A es o comprende polifosfatos de amonio recubiertos y/o sus derivados.

3. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el componente A es o comprende polifosfato de amonio recubierto y/o no recubierto de la forma cristalina II.

4. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los polifosfatos de amonio y/o sus derivados según el componente A son partículas recubiertas con melamina, resina de melamina, derivados de melamina, silanos, siloxanos o poliestirenos y/o partículas reticuladas y recubiertas con melamina, resina de melamina, derivados de melamina, silanos, siloxanos o poliestirenos.

5. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la proporción del recubrimiento de los polifosfatos de amonio y/o sus derivados según el componente A es del 0,1 al 20% en peso, con preferencia, del 1 al 10% en peso, respecto del peso total de los polifosfatos de amonio recubiertos y/o sus derivados.

6. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los polifosfatos de amonio recubiertos y/o sus derivados según el componente A presentan incluido el recubrimiento un tamaño medio de partícula D50 de 5 a 30 μm, con preferencia de 5 a 20 μm.

7. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en el componente B n es un número entero de 2 a 50.

8. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el derivado de 1,3,5-triazina según el componente B está seleccionado de entre oligómeros y polímeros de 2-piperazinilen-4-morfolino-1,3,5-triazina y 2-piperazinilen-4-piperidino-1,3,5-triazina y combinaciones de los compuestos previamente mencionados.

9. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el componente D está seleccionado de entre melem, melon, melam, cianurato de melamina, borato de melamina, ortofosfato de melamina, pirofosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina y polifosfato de melamina.

10. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el componente B presenta un contenido de cloro < 1% en peso, con preferencia < 0,8% en peso.

11. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque también contiene auxiliares de dispersión en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, con preferencia en una cantidad del 0,1 al 5,0% en peso, en donde los auxiliares de dispersión están seleccionados con preferencia de entre amidas de ácidos grasos, incluyendo monoamidas de ácidos grasos, bisamidas de ácidos grasos y alcanolamidas de ácidos grasos, como oleamidas y erucamidas, entre ésteres de ácidos grasos, incluyendo ésteres de glicerol y ésteres de cera, entre ácidos grasos C_{16} a C_{18}, entre alcoholes de ácidos grasos, incluyendo alcoholes de ácidos cetil- y estearil-grasos, entre ceras naturales y sintéticas, ceras de polietileno y ceras de polietileno oxidadas y entre estearatos de metales, con preferencia estearatos de Ca, Zn, Mg, Ba, Al, Cd y Pb.

12. Retardante de llama sin halógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque presenta un contenido de agua libre (contenido de humedad) de < 0,6% en peso, con preferencia < 0,4% en peso.

13. Material polimérico, en especial elastómero termoplástico (TPE), que contiene el retardante de llama de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en una cantidad del 5 al 60% en peso, con preferencia en una cantidad del 10 al 40% en peso.

14. Material polimérico, en especial elastómero termoplástico (TPO), de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque el material polimérico está seleccionado de poliolefinas rellenas y no rellenas, polímeros de vinilo, copolímeros de olefina, elastómeros termoplásticos a base de olefina (TPO), elastómeros termoplásticos reticulados a base de olefina, uretanos (TPU), poliésteres y copoliésteres (TPC), copolímeros de bloques de estireno (TPS), poliamidas y copoliamidas (TPA).

15. Material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado** porque el material polimérico es un elastómero termoplástico que está seleccionado de entre copolímeros de bloques de estireno (TPS), con preferencia de entre copolímeros de bloques de estireno SBS (estireno-butadieno-estireno), SEBS (estireno-etenbuteno-estireno), SEPS (estireno-etenpropeno-estireno), SEEPS (estireno-eteno-etenpropeno-estireno) y MBS (metacrilato-butadieno-estireno).

16. Material polimérico, en especial elastómero termoplástico, de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 ó 12, **caracterizado** porque el material polimérico contiene rellenos que están seleccionados de entre carbonato de calcio, silicato, talco, arcilla, mica, tierra silícica, sulfato de calcio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, fibras y esferas de vidrio, harina de madera, celulosa en polvo, hollín y grafito.