



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 984**

51 Int. Cl.:
C08K 5/523 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04751041 .7**
86 Fecha de presentación : **30.04.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1633812**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Mezclas de plastificantes de bisfosfato de puente alquileo y de poliéster para resinas de cloruro de vinilo.**

30 Prioridad: **02.05.2003 US 467412 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Supresta L.L.C.**
Ardsley Park, 420 Saw Mill River Road
Ardsley, New York 10502, US

72 Inventor/es: **Moy, Paul, Y. y**
De Kleine, Lambertus, A.

74 Agente: **No consta**

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).

ES 2 280 984 T3

DESCRIPCIÓN

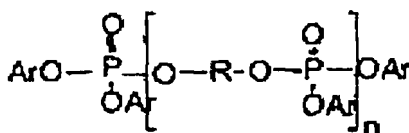
Mezclas de plastificantes de bisfosfato de puente alquileo y de poliéster para resinas de cloruro de vinilo.

5 Las mezclas de determinados plastificantes poliméricos con composiciones a base de un aril bisfosfato de puente alquileo han mostrado unos niveles bajos de generación de humo y una baja tasa de liberación de calor, tal como se ha medido en estudios de combustión.

10 Los aditivos que actúan como retardadores de la llama pueden contribuir de forma significativa a la generación de humo porque reducen la eficacia de la fuente de combustible, dando como resultado una combustión pobre. Se ha observado que las mezclas de un aril bisfosfato de puente alquileo y un plastificante polimérico contribuyen de modo significativo a retardar la llama mientras mantienen un nivel muy bajo de desarrollo de humo.

15 Una serie de plastificantes se mezclaron juntos en la fórmula de un compuesto de vinilo y se midió su inflamabilidad y la generación de humo utilizando la calorimetría de cono, el protocolo FR [retardador de llamas] de UL [Underwriters Laboratories] (UL-94) y el índice de oxígeno limitado.

20 Se constató que determinadas mezclas mostraron unos niveles únicos de reducción de llama y humo. Se observaron propiedades superiores utilizando mezclas de un plastificante de base polimérica y un bisfosfato de puente alquileo. El retardador de llama de fosfato orgánico tiene la siguiente fórmula: (1):



25 donde Ar es un grupo arilo o acarilo, R representa un grupo de puente alquileo (preferiblemente neopentileno), y n puede variar entre 1 y aproximadamente 10. En términos generales, este componente puede estar presente en el polímero en una proporción de entre una y 120 partes en peso, aproximadamente, de este componente por 100 partes en peso de la resina vinílica, y más habitualmente entre 5 y 70 partes en peso aproximadamente.

30 El plastificante es un plastificante de poliéster del tipo descrito en la patente US 5.576.367, que se incorpora aquí en su totalidad (especialmente la descripción de la col. 2, línea 65 a la col. 3, línea 10). Este tipo de plastificante es el producto de reacción de un diol alifático, como 1,4-butanodiol, y un ácido dicarboxílico, como el(los) ácido(s) glutárico y/o azelaico. Un plastificante preferido de este tipo, disponible en el comercio, se puede obtener como EDENOL 9779, que está formado por una mezcla de reacción que comprende aproximadamente el 41,4 por ciento molar de 1,4 butanodiol y aproximadamente el 41,4 por ciento molar de una mezcla equimolar de ácidos glutárico y azelaico.

35 En términos generales este componente puede estar presente en el polímero en un porcentaje de entre aproximadamente 5 partes en peso y 120 partes en peso por cada 100 partes en peso de resina de vinilo. La proporción en peso del componente retardador de llama respecto del plastificante puede variar, en general, entre 5:1 y 1:5 aproximadamente.

40 Cuando se evaluaron a niveles del plastificante de cincuenta partes por cien de resina de vinilo (phr [partes por cien de resina]), las mezclas simples de 1:1 y 2:1 de éster de fosfato respecto del componente polimérico (azelato), respectivamente, tuvieron un comportamiento excepcional en comparación con las combinaciones de otros ésteres de fosfato, otros compuestos poliméricos y plastificantes de trimelitato en compuestos de vinilo FR similares.

50 Experimental

Las siguientes fórmulas se prepararon en el recipiente mezclador Haake, se procesaron a 165°C durante cinco minutos y se moldearon por compresión siguiendo las especificaciones de la prueba (1,6 mm de grosor). Se midió la inflamabilidad utilizando tres protocolos diferentes: UL-94-V0; ASTM-2863 - Índice de oxígeno limitado (LOI); y ASTM-1354-90, calorimetría de cono. Se midieron también las propiedades físicas de acuerdo con procedimientos estandarizados, ASTM-638, Propiedades elásticas de los plásticos.

60 Con estas formulaciones se estudiaron los efectos de las mezclas plastificantes. Los compuestos de vinilo variaban en las proporciones de mezcla del bisfosfato de puente neopentileno ("NDP") con un "plastificante mezclado". Los compuestos contienen un "plastificante" (neto), una proporción en peso de 1:1 ó 2:1 (NDP: plastificante secundario). Todos los compuestos se procesaron fácilmente en el recipiente mezclador de Haake y se liberaron también fácilmente de los cilindros de moldeo (1,6 mm de grosor - moldeado a 375°F). Se extrajeron ejemplares de muestra para probar las especificaciones, se acondicionaron en un local de temperatura y humedad constantes y se evaluaron en cada diseño del protocolo.

ES 2 280 984 T3

TABLA 1

Composiciones														
Composición*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CaCO ₃	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ATH (Hydral 710)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Borato de zinc		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		6
AOM		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		6
NDP	50	50	25	37.5	25	37.5	25	37.5	25	37.5	25	37.5		
TOTM			25	12.5										
XP-1891					25	12.5								
Santicizer 2148							25	12.5						
Santicizer 148									25	12.5				
Edenol9779											25	12.5	50	50
ESO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Halthal	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
BZ-4975	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Composiciones														
Composición	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Totales:	205	217	217	217	217	217	217	217	217	217	217	217	205	217
PVC - Geon 103EP (Geon) ATH – Trihidrato de alúmina (ALCOA, Hydral 710) Borato de zinc - (U.S. Borax, Firebrake 2335) AOM - amonio octilmolibdato, (PAG) NDP - neopentileno bis-difenilfosfato TOTM - tri-octil trimelitato (Velsicol) XP-1891 –														

Mediante mediciones de inflamabilidad sencillas estos compuestos de vinilo se sometieron a los ensayos LOI y UL-94 de inflamabilidad vertical (V0). Como cabía esperar, los compuestos que contenían sólo el éster de fosfato ("NDP") como agente plastificante presentaron el mejor comportamiento general de inflamabilidad (como se puede ver por el LOI elevado y los excelentes resultados del UL-94). Inversamente, el plastificante polimérico EDENOL 9779, que no contiene fósforo ni halógeno para hacer efectiva la resistencia a la llama, mostró las peores características de inflamabilidad en ambos protocolos de prueba, con el valor LOI más bajo (porcentaje mínimo de O₂ necesario para mantener la ignición) y también el mayor tiempo después de llama en el UL-94 (AFT - tiempo de combustión sostenida después de retirada la fuente de ignición). El ensayo UL-94 mostró asimismo una ligera pérdida de capacidad de FR cuando el plastificante EDENOL 9779 (composición # 14) estaba mezclado con supresores de humo y formadores de carbón (AOM & borato de zinc). Debido a los tiempos de llama prolongados este compuesto se clasifica en el UL-94 como V1 (uno o varios tiempos de ignición superiores a diez segundos).

ES 2 280 984 T3

TABLA 2

Composiciones: Evaluaciones UL-94 & LOI														
Composición #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PVC	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CaCO ₃	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ATH (Hydral 710)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Borato de zinc		6		6	6	6	6	6	6	6	6	6		6
AOM		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		6
NDP	50	50	25	37.5	25	37.5	25	37.5	25	37.5	25	37.5		
TOTM			25	12.5										
VCCXP-1891					25	12.5								
Santicizer 2148							25	12.5						
Sanficer 148									25	12.5				
Edenol 9779											25	12.5	50	50
ESO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Halthal	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
BZ-4975	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Totales:	20	217	217	217	217	217	217	217	217	217	217	217	205	217
LOI: (1.6 mm)	33	34	30	30.5	30.5	30.5	30	30.5	30.5	31	31.5	32	27.5	30
UL-94 (1.6 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
(AFT)	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	3.9

Calorimetría de cono

Por otra parte la calorimetría de cono describe la inflamabilidad de estos compuestos. La fuente de ignición varía respecto de las otras pruebas de inflamabilidad en el sentido de que el cono descompone la muestra mediante calor radiante (campana de humos en forma de cono), y la ignición de los gases combustibles desprendidos la efectúa un encendedor piezoeléctrico (los dos protocolos UL-94 y LOI utilizan una llama abierta en lugar del calor radiante). La prueba de estas mezclas muestra una sinergia significativa entre el plastificante EDENOL 9779 y el NDP. Las pruebas de cono se efectuaron en un calorímetro de cono Atlas bajo un flujo de calor de 50 kW/m².

En proporciones equivalentes de NDP con el plastificante de mezcla, los compuestos que contenían tanto NDP como el plastificante EDENOL 9779 mostraron una reducción significativa en la generación de humo (superior a los valores de humo de los compuestos con los componentes individuales - referencia tabla 3). Estos valores de humo bajos se consiguieron a la vez que se mantenían unos valores de combustión bajos (como se ve en la supresión del pico máximo de liberación de calor). De forma similar, el NDP y el plastificante EDENOL 9779, netos y con supresores de humo, no redujeron los valores de humo con el mismo grado de eficacia.

ES 2 280 984 T3

TABLA 3

Mezclas poliméricas/NDP									
Referencia de la composición:	1	2	11	12	13	14	5	6	
Plastificante	NDP	NDP, FRs	NDP	NDP	9779	9779; FR	NDP	NDP, FR	
2º plastificante	Neto	Neto	9779	9779	Neto	Neto	XP1891	XP1891	
Proporción	-	-	1/1	2/1	-	-	1/1	2/1	
Pico de HRR [tasa de liberación de calor]	kW/m²	172.7	130.3	194.1	158.1	224	208.9	189.4	199
HRR media	kW/m²	83.9	69.7	98.9	96.9	72	76.9	83.7	91.3
HRR media - T60	kW/m²	114.3	94.5	136.6	111	138.2	138.9	127.7	132
HRR media - T180	kW/m²	99.4	90.4	-	-	106.3	99.5	99	104
HRR media - T300	kW/m²	0	-	-	-	76.3	-	-	-
Calor total:	kW/m²	20.5	21.23	14	10.7	23.5	21.3	20.4	21.3
HOC [calor de combustión] efectivo medio:	MJ/m²	17.23	19.5	14.4	11.6	19.5	19.7	19.1	19.8
Humo	m²/kg	806.2	582	556	487	719	500	693	671
Tasa media de % de pérdida:	g/s*m2	9.89	7.76	12.8	14.4	8	8.73	9.85	10.2
% de pérdida medio:	%	82.2	69.1	60.2	56	80	70.2	69	68.5
Producción de CO media:	kg/kg	0.112	0.058	0.0837	0.0648	0.09	0.0795	0.062	0.078
Producción de CO₂ media:	kg/kg	0.833	1.056	0.6751	0.475	0.946	1.034	1.015	1.023
Tiempo hasta la ignición:	Segundos	24.6	21.8	21	21.7	21.2	20.3	19.2	20.5

Mezclas poliméricas/NDP									
Referencia de la composición:	1	2	11	12	13	14	5	6	
Datos del cono: flujo de calor de 50kW/m²									
HRR – Tasa de liberación de calor HRR media -T60 – Tasa media de liberación de calor después de 60 segundos HRR media -T180 Tasa media de liberación de calor después de 180 segundos HRR media –T300 Tasa media de liberación de									

Mezclas de NDP con otros ésteres de fosfato

ES 2 280 984 T3

Las posteriores pruebas de cono de las mezclas de plastificante mostraron la eficacia del NDP mezclado con el producto EDENOL 9779 en comparación con las mezclas con otros ésteres de fosfato: incluyendo SANTICIZER 148 éster de fosfato de isodecilo y difenilo, que se utiliza habitualmente para aplicaciones de bajo humo; y SANTICIZER 2148 fosfato de alquilo difenilo, otro plastificante FR de bajo humo, parecido al SANTICIZER - 148, pero con un grupo alquilo alifático de cadena lineal. Las combinaciones de estos ésteres de fosfato con NDP mostraron valores de humo bajos, pero no tan bajos como las mezclas de NDP/plastificante EDENOL 9779. Se observó que ambas proporciones de 1:1 y 2:1 de NDP/plastificante EDENOL 9779 generaban unos valores de humo significativamente inferiores que las muestras de vinilo de composición similar que contenían los plastificantes de la marca SANTICIZER. A pesar de los bajos valores de humo de los compuestos de NDP/EDENOL 9779, las evaluaciones de cono demostraron también la superioridad de las propiedades de baja inflamabilidad de estas combinaciones.

TABLA 4

Mezclas de ésteres de fosfato/NDP						
Composición #		11	12	9	10	7
	Plastificante	NDP	NDP	NDP	NDP	NDP
	2º plastificante	C-9779	C-9779	148	148	2148
	Proporción	1/1	2/1	1/1	2/1	1/1
Pico de HRR	kW/m ²	194.1	158.1	226.8	199.6	223.7
HRR media	kW/m ²	98.9	96.9	105.6	104	105.1
HRR media - T60	kW/m ²	136.6	111	149.5	138.8	150.4
HRR media - T180	kW/m ²	-	-	114.6	109.5	113.2
HRR media - T300	kW/m ²	-	-	-	-	-
Calor total:	kW/m ²	14	10.7	21.7	20.7	21.4
HOC efectivo medio:	MJ/m ²	14.4	11.6	20.4	20.2	20.7
Humo	m ² /kg	556	487	839	754	760
Tasa media de % de pérdida:	g/s*m2	12.8	14.4	11.35	10.8	11.3
% de pérdida medio:	%	60.2	56	69.5	66.6	68.8
Producción de CO media:	kg/kg	0.0837	0.0648	0.0808	0.0777	0.0834
Producción de CO ₂ media:	kg/kg	0.6751	0.475	0.987	1.069	6
Tiempo hasta la ignición:	Segundos	21	21,7	17,8	20,5	18,1
Datos del cono: 50 kW/m ² de flujo de calor						

NDP Mezclas con trimelitados

Se efectuaron otras comparaciones con plastificantes utilizados en aplicaciones con alambres y cables, como por ejemplo los trimelitados.

Un grado habitual de este tipo de plastificante es el tri-octil trimelitato (TOTM). Se evaluaron mezclas de NDP/TOTM en el calorímetro de cono y los resultados muestran que la mezcla de NDP/plastificante EDENOL 9779 es superior tanto en la poca generación de humo como en la mejor resistencia a las llamas (véase tabla #5, abajo).

ES 2 280 984 T3

TABLA 5

Mezclas de NDP / TOTM					
Composición #		11	12	3	4
	Plastificante	NDP	NDP	NDP	NDP
	2º plastificante	C-9779	C-9779	TOTM	TOTM
	Proporción	1/1	2/1	1/1	2/1
Pico de HRR	kW/m ²	194.1	158.1	201	169
HRR media	kW/m ²	98.9	96.9	96.3	78.6
HRR media - T60	kW/m ²	136.6	111	134	121.6
HRR media - T180	kW/m ²	-	-	104.8	97.7
HRR media - T300	kW/m ²	-	-	-	-
Calor total:	kW/m ²	14	10.7	20.5	21.1
HOC efectivo medio:	MJ/m ²	14.4	11.6	20.1	19.8
Humo	m ² /kg	556	487	748	734
Tasa media de % de pérdida:	g/s*m2	12.8	14.4	10.11	8.71
% de pérdida medio:	%	60.2	56	68.4	68.5
Producción de CO media:	kg/kg	0.0837	0.0648	0.07	0.0725
Producción de CO ₂ media:	kg/kg	0.6751	0.475	0.99	1.0735
Tiempo hasta la ignición:	Segundos	21	21.7	19.1	19.3
Datos del cono: 50kW/m ² de flujo de calor					

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de polímero de cloruro de vinilo que comprende una mezcla de una composición a base de bisfosfato de puente alquileno, como retardador del fuego, y un plastificante de poliéster, que es el producto de reacción de un diol alifático y un ácido dicarboxílico.

10 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que la composición a base de bisfosfato de puente alquileno comprende neopentileno bis(difenil fosfato).

3. Una composición según la reivindicación 1, en la que el plastificante de poliéster es el producto de reacción de 1,4-butanodiol y una mezcla de ácido glutárico y ácido azelaico.

15 4. Una composición según la reivindicación 1, en la que la composición a base de bisfosfato de puente alquileno comprende neopentileno bis(difenil fosfato) y el plastificante de poliéster, que es el producto de reacción de 1,4-butanodiol y de una mezcla de ácido glutárico y ácido azelaico.

20 5. Una composición según la reivindicación 1, en la que la composición a base de bisfosfato de puente alquileno comprende neopentileno bis(difenil fosfato) y el plastificante de poliéster, que es el producto de reacción de 1,4-butanodiol y de una mezcla equimolar de ácido glutárico y ácido azelaico.

25 6. Una composición de polímero de cloruro de vinilo que comprende una mezcla de entre 5 y 70 partes en peso de una composición a base de bisfosfato de puente alquileno, como retardador del fuego, y de entre 5 y 120 partes de un plastificante de poliéster, que es el producto de reacción de un diol alifático y un ácido dicarboxílico, estando todas las cantidades en peso referidas a las 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.

7. Una composición según la reivindicación 6, en la que la composición a base de bisfosfato de puente alquileno comprende neopentileno bis(difenil fosfato).

30 8. Una composición según la reivindicación 6, en la que el plastificante de poliéster es el producto de reacción de 1,4-butanodiol y de una mezcla de ácido glutárico y de ácido azelaico.

35 9. Una composición según la reivindicación 6, en la que la composición a base de bisfosfato de puente alquileno comprende neopentileno bis(difenil fosfato) y el plastificante de poliéster, que es el producto de reacción de 1,4-butanodiol y de una mezcla de ácido glutárico y ácido azelaico.

40 10. Una composición según la reivindicación 6, en la que la composición a base de bisfosfato de puente alquileno comprende neopentileno bis(difenil fosfato) y el plastificante de poliéster, que es el producto de reacción de 1,4-butanodiol y de una mezcla equimolar de ácido glutárico y ácido azelaico.

45

50

55

60

65