

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 970**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

B32B 5/00 (2006.01)

C09D 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2019 PCT/EP2019/065728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2019 WO19238943**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2019 E 19730361 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2023 EP 3807359**

54 Título: **Composición de poliolefina retardante de llama**

30 Prioridad:

15.06.2018 EP 18178131

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

11.07.2023

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**KULSHRESHTA, BHAWNA y
DEFOER, JOHAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 945 970 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefina retardante de llama

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica retardante de llama, en particular una composición que comprende una mezcla de dos plastómeros y un retardante de llama. La presente invención también se refiere a sustratos y artículos recubiertos con dicha composición de poliolefina y al uso de dicha composición para recubrir un sustrato.

10 Antecedentes

Los materiales textiles recubiertos con polímeros se utilizan en una amplia gama de aplicaciones tales como alfombras, colchones, almohadas y tapicería de asientos para muebles de oficina, interiores de automóviles, etc. Es deseable que estos materiales tengan un buen grado de suavidad, así como propiedades atractivas de resistencia a la abrasión y a los rayos UV. También es importante que los materiales cumplan con la legislación de seguridad relativa al retardo de llama. Con las crecientes demandas de los consumidores y las nuevas legislaciones, el desarrollo de nuevos sistemas es un proceso continuo.

20 Hasta la fecha, el polímero más utilizado en este tipo de recubrimientos es el cloruro de polivinilo (PVC). Cuando se queman productos de PVC, se produce gas de cloruro de hidrógeno. Esto interfiere con el proceso de combustión en la fase gaseosa, eliminando los radicales H y OH de alta energía, lo que tiene el efecto de privar de oxígeno al material que se quema. Sin embargo, estos humos acre pueden causar problemas adicionales tal como corrosión. Quizás lo más importante son los desafíos ambientales asociados con el uso de PVC. El PVC no es biodegradable; de hecho, no es degradable en absoluto, y es muy difícil de reciclar. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de buscar polímeros alternativos que sean sustitutos adecuados del PVC.

También se ha empleado poliuretano; sin embargo, su uso no siempre es compatible con entornos que emplean limpiadores o desinfectantes agresivos. El agrietamiento también puede producirse cuando se expone a demasiada humedad o temperaturas variables.

30 El documento WO2015/135113 se refiere a una composición adhesiva termofusible para empastado que comprende un polímero base, una cera y/o un aceite, un agente de pegajosidad, un estabilizador y, opcionalmente, un relleno; en donde el polímero base comprende un elastómero basado en propileno, una poli- α -olefina amorfa (APAO) y, opcionalmente, un plastómero basado en etileno o basado en propileno.

35 El documento EP1862496 se refiere a una composición de polímero retardante de llama que comprende (A) un polietileno, (B) un compuesto que contiene un grupo de silicona, (C) un material de relleno inorgánico y (D) un polipropileno en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso con respecto a la composición total, a un artículo que comprende dicha composición de polímero retardante de llama, en particular a un alambre o cable que comprende una capa hecha de dicha composición retardante de llama y al uso de dicha composición de polímero retardante de llama para la producción de una capa de un alambre o cable.

45 El documento WO2009/064993 se refiere a una composición de recubrimiento, un artículo recubierto y un método para formar dichos artículos recubiertos. La composición de recubrimiento comprende (a) una dispersión; y (b) un reticulante. La dispersión comprende al menos uno o más polímeros base seleccionados del grupo que consiste en un polímero termoplástico a base de etileno, un polímero termoplástico a base de propileno y mezclas de los mismos; al menos uno o más agentes estabilizadores; y un medio fluido.

50 El documento EP3031853 se refiere a una mezcla de polipropileno y plastómero que comprende un plastómero a base de etileno que, tras su conversión en artículos finales y su exposición a modificaciones superficiales como el tratamiento corona, muestra aparentemente un mejor comportamiento de retención de la dina y un mejor coeficiente de retención de la dina a lo largo del tiempo.

55 El documento EP3173443 se refiere a una composición de polietileno semiconductor, para su uso en cables eléctricos, con una procesabilidad aparentemente mejorada en comparación con otras composiciones de polímeros semiconductores disponibles.

60 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que una composición de poliolefina que comprende una mezcla de un plastómero basado en etileno y un plastómero basado en propileno, junto con un retardante de llama, posee propiedades retardantes de llama que cumplen con los estándares de la industria. Idealmente, las composiciones también tienen buena resistencia a los rayos UV y propiedades mecánicas atractivas. Un sistema de poliolefina con una buena reciclabilidad, incluso del 100 %, sería especialmente valioso.

65 Sumario de la invención

Visto desde un aspecto, la invención proporciona una composición de poliolefina retardante de llama que

comprende:

- a) un plastómero a base de etileno con una densidad en el rango de 0,850 a 0,915 g/cm³ y un MFR₂ en el rango de 0,5 a 30 g/10 min;
- b) un plastómero a base de propileno con una densidad en el rango de 0,860 a 0,910 g/cm³ y un MFR₂ en el rango de 0,01 - 30 g/10 min; y
- c) un retardante de llama

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una composición de poliolefina retardante de llama como se define en la presente para recubrir un sustrato, preferiblemente un sustrato de tela.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para recubrir un sustrato con una composición de poliolefina retardante de llama como se define en la presente, comprendiendo dicho proceso la aplicación de dicha composición a la superficie de dicho sustrato.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un sustrato, preferiblemente un sustrato de tela, recubierto con una composición de poliolefina retardante de llama como se define en la presente.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de un sustrato recubierto como se ha definido con anterioridad.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de la invención comprenden un plastómero a base de etileno y un plastómero a base de propileno, junto con un retardante de llama.

La expresión "plastómero a base de etileno", como se utiliza en la presente, se refiere a un plastómero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del plastómero) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

La expresión "plastómero a base de propileno", como se utiliza en la presente, se refiere a un plastómero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del plastómero) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

Plastómero a base de etileno

El plastómero a base de etileno tiene una densidad en el rango de 0,850 a 0,915 g/cm³ y un MFR₂ (190 °C) en el rango de 0,5 - 30 g/10 min. Se entenderá que plastómero "a base de etileno" significa un plastómero en el que la mayoría en peso deriva de unidades de monómero de etileno. Los plastómeros a base de etileno adecuados pueden tener un contenido de etileno del 60 al 95 % en peso, preferiblemente del 65 al 90 % en peso y más preferiblemente del 70 al 88 % en peso. La contribución de comonómero es preferiblemente de hasta el 40 % en peso, más preferiblemente de hasta el 35 % en peso. Los contenidos de comonómeros de los plastómeros de etileno convencionales son familiares para el experto en la materia.

El plastómero a base de etileno es preferiblemente un copolímero de etileno y propileno o una alfa-olefina C₄-C₁₀. Las alfa-olefinas C₄-C₁₀ adecuadas incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferiblemente 1-buteno o 1-octeno y más preferiblemente 1-octeno. Idealmente, solo hay presente un comonómero. Preferiblemente se utilizan copolímeros de etileno y 1-octeno.

La densidad del plastómero a base de etileno está en el rango de 0,850 a 0,915 g/cm³, preferiblemente en el rango de 0,855 a 0,910 g/cm³, tal como 0,858 - 0,903 g/cm³.

El MFR₂ (ISO 1133; 190 °C; 2,16 kg) de plastómeros a base de etileno adecuados está en el rango de 0,5 - 30 g/10 min, preferiblemente en el rango de 2,0 - 20 g/10 min y más preferiblemente en el rango de 5,0 - 15,0 g/min.

Los puntos de fusión (medidos con DSC según ISO 11357-3:1999) de plastómeros a base de etileno adecuados pueden estar por debajo de 130 °C, preferiblemente por debajo de 120 °C, más preferiblemente por debajo de 110 °C y con máxima preferencia por debajo de 100 °C. Un límite inferior razonable para los puntos de fusión de los plastómeros a base de etileno adecuados puede ser de 30 °C. Un rango de punto de fusión típico es de 33 a 115 °C.

Además, los plastómeros a base de etileno adecuados pueden tener una temperatura de transición vítrea T_g (medida con DMTA según ISO 6721-7) por debajo de -40 °C, preferiblemente por debajo de -54 °C, más preferiblemente por debajo de -58 °C.

El valor Mw/Mn del plastómero a base de etileno, que representa la amplitud de la distribución del peso molecular

(MWD), está preferiblemente en el rango de 1,5 a 5,0, más preferiblemente en el rango de 2,0 a 4,5, incluso más preferiblemente en el rango de 2,5 a 4,0.

El plastómero a base de etileno puede ser unimodal o multimodal, preferiblemente unimodal.

5 Preferiblemente, el plastómero de PE es un polímero catalizado por metaloceno aunque también son posibles los plastómeros de polietileno basados en Ziegler-Natta.

En una realización, el plastómero basado en etileno es un plastómero termoplástico.

10 Si bien está dentro del ámbito de la invención el uso de un solo plastómero a base de etileno, también es posible emplear una mezcla de dos o más plastómeros a base de etileno como se define en la presente.

15 Los plastómeros a base de etileno adecuados pueden ser cualquier copolímero de etileno y propileno o etileno y alfa olefina C₄-C₁₀ que tenga las propiedades definidas anteriormente, que estén disponibles en el comercio, entre otras, Borealis AG (AT) bajo el nombre comercial Queo, de DOW Chemical Corp (EE. UU.) bajo el nombre comercial Engage o Affinity, o de Mitsui bajo el nombre comercial Tafmer.

20 Como alternativa, el plastómero a base de etileno se puede preparar mediante procesos conocidos, en un proceso de polimerización de una o dos etapas, que comprende polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa o combinaciones de las mismas, en presencia de catalizadores adecuados, como catalizadores de óxido de vanadio o catalizadores de sitio único, por ejemplo, catalizadores metalocénicos o de geometría restringida, conocidos por los expertos en la materia.

25 Preferiblemente, estos plastómeros a base de etileno se preparan mediante un proceso de polimerización en solución de una o dos etapas, en especial mediante un proceso de polimerización en solución a alta temperatura a temperaturas superiores a 100 °C.

30 Dichos procesos se basan esencialmente en la polimerización del monómero y un comonómero adecuado en un disolvente de hidrocarburo líquido en el que es soluble el polímero resultante. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero, como resultado de lo cual se obtiene una solución de polímero. Esa solución se evapora para separar el polímero del monómero sin reaccionar y el disolvente. Luego, el disolvente se recupera y se recicla en el proceso.

35 Preferiblemente, el proceso de polimerización en solución es un proceso de polimerización en solución a alta temperatura, que utiliza una temperatura de polimerización superior a 100 °C. Preferiblemente, la temperatura de polimerización es de al menos 110°, más preferiblemente de al menos 150 °C. La temperatura de polimerización puede ser de hasta 250 °C.

40 La presión en tal proceso de polimerización en solución está preferiblemente en un rango de 10 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 100 bar y más preferiblemente de 20 a 100 bar.

45 El disolvente de hidrocarburo líquido utilizado es preferiblemente un hidrocarburo C₅₋₁₂ que puede estar sustituido o no sustituido por un grupo alquilo C₁₋₄ tal como pentano, metilpentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Más preferiblemente, se utilizan disolventes de hidrocarburos C₆₋₁₀ no sustituidos.

Una tecnología de solución conocida adecuada para el proceso según la invención es la tecnología Borceed.

50 Se apreciará que el plastómero a base de etileno puede contener aditivos poliméricos estándar.

El plastómero a base de etileno puede estar presente en el rango del 20 al 90 % en peso, sin embargo, normalmente forma del 30 al 90 % en peso de la composición de polímero, en donde dichos valores de % en peso son relativos al peso total de la composición en su conjunto. En una realización preferida, el plastómero a base de etileno forma del 35 al 75 % en peso, tal como del 40 al 65 % en peso (en relación con el peso total de la composición en su conjunto) de la composición de polímero.

Plastómero a base de propileno

60 Las composiciones de la invención comprenden un plastómero a base de propileno con una densidad en el rango de 0,860 a 0,910 g/cm³ y un MFR₂ (230 °C/2,16 kg) en el rango de 0,01 - 30 g/10 min. Está dentro del ámbito de la invención que la composición comprenda solo un único plastómero a base de propileno como se define en la presente. Como alternativa, se puede emplear una mezcla de al menos dos de tales plastómeros a base de propileno. También se pueden emplear en las composiciones de la invención otros plastómeros a base de propileno con propiedades distintas de las definidas en la presente para "el plastómero a base de propileno".

El plastómero a base de propileno de la invención es normalmente un copolímero de propileno y etileno o una alfa-olefina C₄-C₁₀, tal como un copolímero de propileno con etileno, buteno, hexeno u octeno. Se entenderá que el propileno forma el componente principal en el plastómero a base de propileno. El propileno por lo general estará presente en una cantidad del 55 al 95 % en peso. Si el comonomero es etileno, el contenido de etileno es preferiblemente del 5 al 30 % en peso, tal como del 7,5 al 20 % en peso en el copolímero de propileno y etileno.

En todas las circunstancias, el plastómero a base de propileno tiene una densidad en el rango de 0,860 a 0,910 g/cm³. En una realización preferida, la densidad del plastómero a base de propileno es de 0,863 a 0,905 g/cm³, tal como de 0,865 a 0,900 g/cm³.

El plastómero a base de propileno tiene preferiblemente una distribución de peso molecular (MWD), definida como el peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número (Mw/Mn) de 3,5 o menos; o 3,0 o menos; o de 1,8 a 3,0.

El peso molecular promedio en peso (Mw) de los plastómeros a base de propileno de esta invención puede variar ampliamente, pero por lo general está entre aproximadamente 10.000 y 1.000.000 (entendiendo que el único límite en el Mw mínimo o máximo es el establecido por consideraciones prácticas).

El plastómero a base de propileno de esta invención puede fabricarse mediante cualquier proceso e incluye copolímeros fabricados mediante catálisis Ziegler-Natta, CGC (catálisis de geometría restringida), metaloceno y no metaloceno, centrada en metales y con ligando heteroarilo. Los plastómeros a base de propileno de la invención se forman idealmente utilizando catalizadores de tipo metaloceno.

El plastómero basado en propileno, en ciertas realizaciones, se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" significa que las secuencias tienen una tríada isotáctica (mm) medida por RMN de ¹³C superior a 0,85; en la alternativa, superior a 0,90; en otra alternativa, superior a 0,92; y en otra alternativa, superior a 0,93. Las tríadas isotácticas son muy conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. 5.504.172 y la publicación internacional n.º WO 00/01745, que se refiere a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de tríada en la cadena molecular del copolímero determinada por espectros de RMN de ¹³C.

Estos copolímeros incluyen copolímeros aleatorios, de bloques y de injerto, aunque preferiblemente los copolímeros tienen una configuración aleatoria. En una realización, el plastómero a base de propileno es preferiblemente uno que contiene una distribución aleatoria de etileno dentro de las cadenas de propileno que de otro modo serían isotácticas. Por lo tanto, puede considerarse un copolímero aleatorio de propileno y etileno. Sin embargo, no es un copolímero heterofásico.

Los plastómeros a base de propileno de uso en la invención están disponibles en el comercio y pueden adquirirse a proveedores de polímeros. Ejemplos incluyen los disponibles en The Dow Chemical Company, bajo el nombre comercial VERSIFY, o en ExxonMobil Chemical Company, bajo el nombre comercial VISTAMAXX.

El plastómero a base de propileno forma normalmente del 5 al 45 % en peso de la composición de polímero, en donde dichos valores de % en peso son relativos al peso total de la composición en su conjunto. En una realización preferible, el plastómero a base de propileno forma del 8 al 40 % en peso, tal como del 10 al 35 % en peso (en relación con el peso total de la composición en su conjunto) de la composición de polímero.

Retardante de llama

La composición de poliolefina comprende un retardante de llama. Se entenderá que, en el contexto de la presente invención, "retardante de llama" significa una sustancia que se activa por la presencia de una fuente de ignición y que previene o retarda el desarrollo posterior de la ignición mediante una variedad de métodos físicos y químicos diferentes.

Puede emplearse cualquier retardador de llama adecuado conocido en la técnica. Puede emplearse un solo retardante de llama o puede usarse una mezcla de dos o más retardantes de llama.

Ejemplos de retardantes de llama incluyen retardantes de llama de fosfato de boro; óxido de magnesio; dipentaeritrol, polímeros de politetrafluoroetileno (PTFE); retardantes de llama de éster de fosfato (por ejemplo, fosfato de tricresilo); minerales tales como hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH), huntita e hidromagnesita, trióxido de antimonio, trihidrato de alúmina, fósforo rojo y compuestos de boro, por ejemplo, boratos; fosfinatos inorgánicos y/o fosfinatos metálicos como sales de ácidos fosfínicos y/o ácidos difosfínicos o derivados poliméricos de los mismos; compuestos organohalogenados tales como los organoclorados tales como los derivados de ácido clorhídrico y parafinas cloradas; organobrominas tales como deca-bromodifenil éter (decaBDE), decabromodifenil etano, compuestos poliméricos bromados tales como los poliestirenos bromados, oligómeros carbonados bromados (BCO), oligómeros epoxídicos bromados (BEO), óxido de decabromo difenilo, etileno bis (tetrabromoftalimida), tetradecabromodifenoxibenceno, etilenobis (dibromonorbomanodicarboximida),

anhídrido tetrabromoftálico, tetrabromobisfenol A (TBBPA) y hexabromociclododecano (HBCD); retardadores de llama de sales fosfatadas, tales como sales metálicas de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, fosfato de amina, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina, polifosfato de amonio, polifosfato de melamina, fosfato de etilendiamina, nitrilotrisfosfonato de melamina o una combinación de los mismos; compuestos organofosforados, en particular fosfatos aromáticos, incluidos monofosfatos con grupos aromáticos, difosfatos con grupos aromáticos, trifosfatos con grupos aromáticos, o cualquier combinación de los mismos. Otros organofosfatos incluyen trifenilfosfato (TPP), bis(difenilfosfato) de resorcinol (RDP), difenilfosfato de bisfenol A (BADP) y tricresilfosfato (TCP); fosfonatos tales como dimetilmetilfosfonato (DMMP); y fosfinatos tales como dietilfosfinato de aluminio. En una clase importante de retardantes de llama, los compuestos contienen tanto fósforo como un halógeno. Tales compuestos incluyen fosfato de tris(2,3-dibromopropilo) (tris bromado) y organofosfatos clorados tales como fosfato de tris(1,3-dicloro-2-propilo) (tris clorado o TDCPP) y tetrakis(2-cloroetil)dicloroisopentildifosfato (V6).

Otros retardantes de llama conocidos que se pueden utilizar incluyen retardantes de llama halogenados y/o basados en melamina, así como aquellos que comprenden polifosfato de amonio.

Los derivados de melamina incluyen polifosfato de melamina, pirofosfato de melamina y cianurato de melamina, y mezclas de dos o más de estos materiales. Los retardantes de llama halogenados útiles en las composiciones de la presente invención se pueden seleccionar de compuestos halogenados aromáticos orgánicos tales como bencenos halogenados, bifenilos, fenoles, éteres o ésteres de los mismos, bisfenoles, difenilóxidos, ácidos carboxílicos aromáticos o poliácidos, anhídridos, amidas o imidas de los mismos; compuestos orgánicos cicloalifáticos o policicloalifáticos halogenados; y compuestos orgánicos alifáticos halogenados tales como parafinas halogenadas, oligo- o polímeros, alquilfosfatos o alquilsocianuratos. Estos componentes son ampliamente conocidos en la técnica.

El retardante de llama por lo general estará presente en una cantidad de aproximadamente 1,5 al 30 % en peso, preferiblemente del 2,0 al 30 % en peso, más preferiblemente del 5,0 al 30 % en peso, en especial del 10 al 30 % en peso, tal como del 15 al 20 % en peso, en relación con el peso total de la composición en su conjunto.

El retardante de llama se puede agregar solo o como parte de un lote maestro de polímero. Un lote maestro de polímero puede contener el retardante de llama en una concentración de, por ejemplo, aproximadamente 2,5 % a aproximadamente 60 % en peso.

Idealmente, el retardante de llama no contiene halógenos.

Preferiblemente, el retardante de llama comprende polifosfato de amonio.

En una realización particularmente preferida, el retardante de llama comprende una mezcla de un polifosfato de amonio y un copolímero de etileno funcionalizado con silano.

La relación en peso del polifosfato de amonio al copolímero de etileno funcionalizado con silano puede estar en el rango de 9:1 a 1:9, preferiblemente de 5:1 a 1:5, incluso más preferiblemente de 3:1 a 1:3, tal como 1:1.

El polifosfato de amonio puede ser cualquier sal inorgánica de ácido polifosfórico y amoniaco. Los polifosfatos de amonio están representados normalmente por la fórmula $[\text{NH}_4 \text{ PO}_3]_n$. La longitud de la cadena (n) de este compuesto polimérico es variable y ramificada, y puede ser superior a 1000. Las APP de cadena corta y lineal (n < 100) son más sensibles al agua (hidrólisis) y menos térmicamente estables que las APP de cadena más larga (n > 1000), que muestran una solubilidad en agua muy baja (< 0,1 g/ 100 ml).

Los polifosfatos de amonio son compuestos estables y no volátiles.

Los polifosfatos de amonio para uso en los retardantes de llama de la invención están disponibles en el comercio y se pueden adquirir en de muchos proveedores. Ejemplos incluyen la serie ADK STAB FP-2000 de retardantes de llama disponible en Adeka Polymer Additive Europe o IC FR5110 disponible en Into Chemicals.

El copolímero de etileno funcionalizado con silano es un copolímero de etileno (a) que comprende unidades que contienen grupo(s) silano. Las unidades que contienen grupo(s) silano pueden estar presentes como un comonomero del copolímero de etileno o como un compuesto injertado químicamente al polímero.

Por consiguiente, en los casos en los que las unidades que contienen grupo(s) silano se incorporan al polímero (a) como un comonomero, las unidades que contienen grupo(s) silano se copolimerizan como comonomero con monómero de etileno durante el proceso de polimerización del polímero (a). En caso de que las unidades que contienen grupo(s) silano se incorporen al polímero mediante injerto, las unidades que contienen grupo(s) silano se hacen reaccionar químicamente (también llamado injerto), con el polímero (a) después de la polimerización del polímero (a). La reacción química, es decir, el injerto, se realiza normalmente utilizando un agente formador de radicales como el peróxido. Tal reacción química puede tener lugar antes o durante el proceso de laminación de la

invención. En general, la copolimerización y el injerto del grupo o grupos de silano que contienen unidades de etileno son técnicas muy conocidas y documentadas en el campo de los polímeros y están dentro de las habilidades de un experto. Las tecnologías de ejemplo incluyen los procesos Sioplas y Monosil.

5 En una realización, el copolímero de etileno funcionalizado con silano es preferiblemente un polímero de etileno (a) que se selecciona de:

- (a1) un copolímero de etileno y un comonómero que contiene grupo(s) silano;
- 10 - (a2) un copolímero de etileno con uno o más comonómero(s) polar(es) seleccionado(s) de comonómero(s) de acrilato de alquilo-(C1-C6) o alquilacrilato-(C1-C6) de alquilo-(C1-C6), cuyo copolímero (a2) lleva unidades que contienen grupo(s) silano y cuyo copolímero (a2) es diferente del polímero de etileno (a1); o bien
- 15 - (a3) un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina-(C3-C10) que es diferente del polímero de etileno (a1) y del polímero de etileno (a2) y al que se han injertado unidades que contienen grupo(s) silano(s).

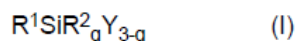
Se sabe que el uso de peróxido en la realización de injerto disminuye el índice de flujo de fusión (MFR) de un polímero de etileno debido a una reacción de reticulación simultánea. Como resultado, la realización de injerto puede traer limitaciones a la elección del MFR del polímero (a) como polímero de partida, cuya elección del MFR puede tener un impacto adverso en la calidad del polímero en la aplicación de uso final. Además, los subproductos formados a partir del peróxido durante el proceso de injerto pueden tener un impacto adverso en la vida útil de la composición polimérica en la aplicación de uso final.

La copolimerización del o de los grupos silano que contienen comonómero en la estructura polimérico proporciona una incorporación más uniforme de las unidades en comparación con el injerto de las unidades. Además, en comparación con el injerto, la copolimerización no requiere la adición de peróxido después de que se produce el polímero.

Por consiguiente, las unidades que contienen grupo(s) silano están preferiblemente presentes en el polímero (a) como un comonómero, es decir, incorporadas al polímero (a1) como un comonómero con el monómero de etileno, y en el caso del polímero (a2), como un comonómero junto con el comonómero polar y el monómero de etileno. Por lo tanto, el polímero (a2) contiene dos comonómeros diferentes, el comonómero que contiene grupo(s) silano y el comonómero polar, tal como se ha definido anteriormente, es decir, el polímero (a2) es un terpolímero. Sin embargo, se entenderá que en el polímero (a2), las unidades que contienen grupo(s) silano también pueden estar presentes como unidades que se han injertado en un copolímero de etileno y uno o más comonómero(s) polar(es).

Con anterioridad, a continuación o en las reivindicaciones, la expresión "comonómero que contiene grupo(s) silano" significa en la presente que las unidades que contienen grupo(s) silano están presentes como un comonómero.

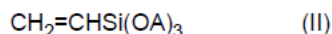
40 La unidad que contiene grupo(s) silano o, preferiblemente, el comonómero que contiene(n) grupo(s) silano, del polímero de etileno (a), es preferiblemente un compuesto de silano insaturado hidrolizable representado mediante la fórmula (I):



45 en donde
 R1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,
 cada R2 es independientemente un grupo hidrocarbilo alifático saturado,
 Y que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y
 50 q es 0, 1 o 2;

Otro(s) grupo(s) silano adecuado(s) que contiene(n) comonómero son, por ejemplo, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y viniltriacetoxisilano, o combinaciones de dos o más de los mismos.

55 Un subgrupo adecuado del compuesto de fórmula (I) es un compuesto de silano insaturado o, preferiblemente, un comonómero de fórmula (II)



60 en donde cada A es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, adecuadamente de 1 a 4 átomos de carbono.

La unidad que contiene grupo(s) silano, o preferiblemente, el comonómero, de la invención, es preferiblemente el

compuesto de fórmula (II) que es viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltri toxisilano, más preferiblemente viniltrimetoxisilano o viniltri toxisilano, más preferiblemente viniltrimetoxisilano.

5 La cantidad (% en moles) de las unidades presentes que contienen grupo(s) silano, preferiblemente presentes como comonomero, en el polímero (a) es preferiblemente del 0,01 al 2,0 % en moles, preferiblemente del 0,01 al 1,00 % en moles, adecuadamente del 0,05 al 0,80 % en moles, adecuadamente del 0,10 al 0,60 % en moles, adecuadamente del 0,10 al 0,50 % en moles, cuando se determina según los "contenidos de comonomero" como se describe a continuación en "métodos de determinación".

10 En una realización (A1), el polímero (a) es un polímero de etileno que lleva un grupo silano que contiene comonomero (a1). En esta realización A1, el polímero (a1) no contiene, es decir, está sin un comonomero polar como se define para el polímero (a2). Preferiblemente, el comonomero que contiene grupo(s) silano es el único comonomero presente en el polímero (a1). Por consiguiente, el polímero (a1) se produce preferiblemente mediante la copolimerización del monómero de etileno en un proceso de polimerización a alta presión en presencia de comonomero que contiene grupo(s) silano utilizando un iniciador de radicales.

15 Preferiblemente, el comonomero que contiene grupo(s) silano es el único comonomero presente en el polímero de etileno (a1).

20 En dicha realización preferida (A1), el polímero (a1) es preferiblemente un copolímero de etileno con comonomero que contiene grupo(s) silano de acuerdo con la fórmula (I), más preferiblemente con comonomero que contiene grupo(s) silano de acuerdo con la fórmula (II), más preferiblemente con comonomero que contiene grupo(s) silano de acuerdo con la fórmula (II) seleccionado de viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltri toxisilano o comonomero de viniltrimetoxisilano, como se define anteriormente o en las reivindicaciones. Con máxima preferencia, el polímero (a1) es un copolímero de etileno con comonomero de viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltri toxisilano o viniltrimetoxisilano, preferiblemente con comonomero de viniltrimetoxisilano o viniltri toxisilano, con máxima preferencia comonomero de viniltrimetoxisilano.

30 En otra realización (A2), el polímero (a) es un polímero de etileno con uno o más comonomero(s) polar(es) seleccionado(s) de comonomero(s) de acrilato de alquilo-(C1-C6) o alquilacrilato-(C1-C6) de alquilo-(C1-C6) (a2), cuyo copolímero (a2) lleva unidades que contienen grupo(s) silano. En esta realización (A2), el polímero (a2) es un copolímero de etileno con uno o más, preferiblemente uno, comonomero(s) polar(es) seleccionados de comonomero(s) de acrilato de alquilo-(C1-C6) o alquilacrilato-(C1-C6) de alquilo-(C1-C6) y comonomero que contiene grupo(s) silano. Preferiblemente, el comonomero polar del polímero de etileno (a2) se selecciona de uno de los comonomeros de acrilato de alquilo-(C1-C6), preferiblemente de comonomero de acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. Más preferiblemente, el polímero (a2) es un copolímero de etileno con un comonomero polar seleccionado de comonomero de acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo y con comonomero que contiene grupo(s) silano. El polímero (a2), con máxima preferencia, es un copolímero de etileno con un comonomero polar seleccionado de comonomero de acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo y con comonomero que contiene grupo(s) silano del compuestos de la fórmula (I). Preferiblemente, en esta realización, el comonomero polar y preferiblemente el comonomero que contiene grupo(s) silano son los únicos comonomeros presentes en el copolímero de etileno (a2).

45 El contenido del comonomero polar presente en el polímero (a2) es preferiblemente del 0,5 al 30,0 % en moles, del 2,5 al 20,0 % en moles, preferiblemente del 4,5 al 18 % en moles, preferiblemente del 5,0 al 18,0 % en moles, preferiblemente del 6,0 al 18,0 % en moles, preferiblemente del 6,0 al 16,5 % en moles, más preferiblemente del 6,8 al 15,0 % en moles, más preferiblemente del 7,0 al 13,5 % en moles, cuando se mide según los "contenidos de comonomero" como se describe a continuación en "métodos de determinación".

50 En dicha otra realización preferida (A2), el polímero (a2) es preferiblemente un copolímero de etileno con el comonomero polar, como se define anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones, y con comonomero que contiene grupo(s) silano de acuerdo con la fórmula (I), más preferiblemente con comonomero que contiene grupo(s) silano de acuerdo con la fórmula (II), más preferiblemente con comonomero que contiene grupo(s) silano de acuerdo con la fórmula (II) seleccionado de viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltri toxisilano o comonomero de viniltrimetoxisilano, como se define anteriormente o en las reivindicaciones. Preferiblemente, el polímero (a2) es un copolímero de etileno con comonomero de acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo y con comonomero de viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltri toxisilano o viniltrimetoxisilano, preferiblemente con comonomero de viniltrimetoxisilano o viniltri toxisilano. Más preferiblemente, el polímero (a2) es un copolímero de etileno con comonomero de acrilato de metilo y con comonomero de viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltri toxisilano o viniltrimetoxisilano, preferiblemente con comonomero de viniltrimetoxisilano o viniltri toxisilano.

60 Por consiguiente, con máxima preferencia el polímero (a2) es un copolímero de etileno con comonomero de acrilato de metilo junto con comonomero que contiene grupo(s) silano como se define anteriormente, más preferiblemente un copolímero de etileno con comonomero de acrilato de metilo y con comonomero de viniltrimetoxisilano o viniltri toxisilano, preferiblemente con comonomero de acrilato de metilo y con comonomero de viniltrimetoxisilano.

65

Sin limitarnos a ninguna teoría, el acrilato de metilo (MA) es el único acrilato que no puede pasar por la reacción de pirólisis de éster, ya que no tiene este trayecto de reacción. Por lo tanto, el polímero (a2) con comonomero de MA no forma productos de degradación de ácido libre (ácido acrílico) nocivos a altas temperaturas, por lo que el polímero (a2) de etileno y comonomero de acrilato de metilo contribuyen a la buena calidad y ciclo de vida del artículo final del mismo. Este no es el caso, por ejemplo, con unidades de acetato de vinilo de EVA, ya que el EVA forma a altas temperaturas productos de degradación de ácido acético nocivos. Además, los otros acrilatos como el acrilato de etilo (EA) o el acrilato de butilo (BA) pueden pasar por la reacción de pirólisis de éster y, si se degradan, podrían formar subproductos olefinicos volátiles.

En otra realización (A3), el polímero (a) es el polímero (a3) que es un copolímero de etileno con uno o más comonomeros de alfa-olefina-(C3-C10) que es diferente del polímero de etileno (a1) y el polímero de etileno (a2) y al que se han injertado unidades que contienen grupo(s) silano. Preferiblemente, el polímero (a3) es un polímero de etileno con uno o más, preferiblemente uno, comonomero(s) seleccionado(s) de comonomero de alfa-olefina-(C3-C8). En tales realizaciones, el polímero (a3) puede definirse además por cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente para el plastómero basado en etileno.

Con máxima preferencia, el polímero (a) se selecciona del polímero (a1) o (a2).

El índice de flujo de fusión, MFR₂, del polímero (a), es preferiblemente inferior a 20 g/10 min, preferiblemente inferior a 15 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 13 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,3 a 8 g/10 min, más preferiblemente de 0,4 a 6 g/10 min (según ISO 1133 a 190 °C y con una carga de 2,16 kg).

El polímero (a), preferiblemente tiene una temperatura de fusión de 120 °C o menos, preferiblemente 110 °C o menos, más preferiblemente 100 °C o menos y con máxima preferencia 95 °C o menos, cuando se mide de acuerdo con ASTM D3418. Preferiblemente, la temperatura de fusión del polímero (a) es de 70 °C o más, más preferiblemente de 75 °C o más, incluso más preferiblemente de 78 °C o más.

Normalmente, la densidad del polímero de etileno (a) es superior a 855 kg/m³. Preferiblemente, la densidad no es superior a 970 kg/m³, y preferiblemente es de 920 a 960 kg/m³, según ISO 1183:1987.

El polímero (a) preferido es un polímero de etileno (a1) con comonomero de viniltrimetoxisilano o un copolímero de etileno (a2) con comonomero de acrilato de metilo y con comonomero de viniltrimetoxisilano. El polímero (a) más preferido es un copolímero de etileno (a2) con comonomero de acrilato de metilo y con comonomero de viniltrimetoxisilano.

El polímero (a) de la composición puede estar disponible, por ejemplo, en el comercio o puede prepararse según o de manera análoga a procesos de polimerización conocidos descritos en la literatura química.

En una realización preferida, el polímero (a), es decir, el polímero (a1) o (a2), se produce mediante la polimerización adecuada de etileno con grupo(s) silano que contienen comonomero (= unidades que contienen grupo(s) silano presentes como comonomero) como se define anteriormente, y en el caso del polímero (a2) también con el o los comonomero(s) polar(es), en un proceso de alta presión (HP) utilizando polimerización por radicales libres en presencia de uno o más iniciadores y opcionalmente utilizando un agente de transferencia de cadena (CTA) para controlar el MFR del polímero. El reactor de HP puede ser, por ejemplo, un reactor tubular o autoclave muy conocido o una mezcla de los mismos, adecuadamente un reactor tubular. La polimerización a alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones del proceso para adaptar aún más las otras propiedades del polímero, dependiendo de la aplicación final deseada, son muy conocidos y se describen en la literatura, y un experto puede utilizarlos fácilmente. Las temperaturas de polimerización adecuadas oscilan hasta 400 °C, adecuadamente de 80 a 350 °C y la presión de 70 MPa, adecuadamente de 100 a 400 MPa, adecuadamente de 100 a 350 MPa. La polimerización a alta presión se realiza generalmente a presiones de 100 a 400 MPa y a temperaturas de 80 a 350 °C. Dichos procesos son muy conocidos y están bien documentados en la literatura y se describirán con más detalle a continuación.

La incorporación de comonomero(s), cuando está(n) presente(s), incluida la forma preferida de unidades que contienen grupo(s) silano como comonomero, al monómero de etileno y el control de la alimentación de comonomeros para obtener el contenido final deseado de dicho(s) comonomero(s) se puede llevar a cabo de una manera muy conocida y está dentro de las habilidades de un experto.

Se pueden encontrar más detalles sobre la producción de (co)polímeros de etileno mediante polimerización por radicales a alta presión, entre otros, en la Enciclopedia de ciencia e ingeniería de polímeros, vol. 6 (1986), págs. 383-410 y en la Enciclopedia de materiales: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mähling págs. 7181-7184.

Tal polimerización por HP resulta en el denominado polímero de etileno de baja densidad (LDPE), en la presente resulta en el polímero (a1) o polímero (a2). El término LDPE tiene un significado muy conocido en el campo de los polímeros y describe la naturaleza del polietileno producido en HP, es decir, las características típicas, como una arquitectura de ramificación diferente, para distinguir el LDPE del PE producido en presencia de un catalizador de

polimerización de olefinas (también conocido como catalizador de coordinación). Aunque el término LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad, se entiende que el término no limita el rango de densidad, sino que abarca los polietilenos de HP similares al LDPE con densidades bajas, medias y altas.

5 El polímero (a3) puede estar disponible en el comercio o producirse en un proceso de polimerización utilizando un catalizador de coordinación, normalmente Ziegler-Natta o un catalizador de sitio único, como se documenta en la literatura. La elección del proceso, las condiciones del proceso y el catalizador está dentro de las habilidades de un experto. Como alternativa, el polímero (a3) puede prepararse mediante un método como el descrito anteriormente para el plastómero basado en etileno.

10 Composición

Se entenderá que, además del plastómero basado en etileno y el plastómero basado en propileno, la composición de la invención puede comprender otros componentes poliméricos. Esos se pueden añadir para mejorar las propiedades de la composición.

15 Los ejemplos de polímeros adicionales incluyen polímeros y copolímeros basados en etileno, propileno o butileno, copolímeros de etileno acrílico, copolímeros de éster de etileno acrílico y cauchos tales como caucho de silicona, caucho de nitrilo butadieno y caucho de butilo. Se prefiere que cualquier polímero adicional no contenga cloro, es decir, la composición no contenga polímeros que contengan cloro.

20 Normalmente, los componentes poliméricos adicionales se agregan en una cantidad del 0,5 al 20 % en peso, tal como del 1 al 10 % en peso, por ejemplo, 3 % en peso con respecto al peso total de la composición en su conjunto.

25 "Componente(s) polimérico(s)" excluye(n) en la presente cualquier polímero(s) portador(es) del retardador de llama y/o aditivo(s) opcional(es), por ejemplo, polímero(s) portador(es) utilizado(s) en lote(s) maestro(s) del retardante de llama o aditivo(s) opcionalmente presente(s) en la composición.

30 En una realización preferida, además del plastómero a base de etileno y el plastómero a base de propileno como se define anteriormente, la composición comprende además un plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión. Por "índice de flujo de fusión elevado" normalmente nos referimos a un MFR₂ (230 °C) superior a 5000 g/cm³, tal como superior a 7000 g/cm³.

35 El plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión de la invención es normalmente un copolímero de propileno y etileno o una alfa-olefina-C4-C10, más preferiblemente un copolímero de propileno con etileno. Se entenderá que el propileno forma el componente principal en el plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión. El propileno normalmente estará presente en una cantidad del 55 al 95 % en peso donde el etileno es el comonomero, el contenido de etileno es preferiblemente del 5 al 30 % en peso, tal como del 7,5 al 20 % en peso.

40 En todas las circunstancias, el plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión tiene preferiblemente una densidad en el rango de 0,860 a 0,910 g/cm³. En una realización preferida, la densidad del plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión es de 0,865 a 0,905 g/cm³, tal como de 0,870 a 0,900 g/cm³.

45 El plastómero de alto índice de flujo de fusión es preferiblemente uno que contiene una distribución aleatoria de etileno con las otras cadenas de propileno isotácticas. Por lo tanto, puede considerarse un copolímero aleatorio de propileno y etileno. Ejemplos de plastómeros a base de propileno de alto índice de flujo de fusión disponibles en el comercio incluyen Vistamaxx 8880 de ExxonMobil.

50 Sin desear limitarse a la teoría, se cree que el plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión actúa como un compatibilizador, lo que ayuda a generar una composición más homogénea.

55 En otra realización, la composición de la invención comprende además un copolímero de propileno que es diferente del plastómero a base de propileno y el plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión como se ha definido anteriormente. Tal copolímero puede ser un copolímero de propileno y etileno o una alfa-olefina-C4-C10.

En una realización, este copolímero de propileno puede ser un copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M).

60 El copolímero de propileno heterofásico normalmente comprende del 60,0 al 85,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y del 15,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, del copolímero de propileno elastomérico (E). Los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y/o los comonomeros del copolímero de propileno elastomérico (E) pueden ser etileno y/o α -olefinas C4 a C8. Los copolímeros de propileno heterofásicos comercialmente disponibles adecuados que comprenden un copolímero aleatorio de propileno como fase matriz incluyen Bormed™ SC876CF disponible en Borealis Polyolefine GmbH (Austria).

Se apreciará que también se pueden incluir en la composición uno o más aditivos conocidos en la técnica del procesamiento de polímeros. Los aditivos adecuados incluyen rellenos; lubricantes; auxiliares de procesamiento; antioxidantes, por ejemplo, antioxidantes fenólicos tales como Lowinox TBM-6 comercializado por Addivant e IRGANOX 1010 que es pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato o IRGANOX 1035 que es octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato comercializado por BASF o antioxidantes amínicos tales como Vulcanox HS y Flectol H que son 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizados, desactivadores de metales y/o inhibidores de cobre, por ejemplo, hidrazidas tales como benzoilhidrazida de ácido oxálico (OABH) o Irganox 1024 que es 2,3-bis-((3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)proponil))propionohidrazida; absorbentes de UV, por ejemplo Tinuvin o absorbentes de UV de tipo HALS, estabilizadores de luz; agentes de nucleación; agentes formadores de espuma o de expansión que pueden ser endotérmicos o exotérmicos, por ejemplo, p-oxibisbenceno-sulfonilhidrazida, azo-isobutironitrilo y azodicarbonamida; estabilizadores de procesamiento y/o térmicos, por ejemplo, tris (2,4-ditercbutilfenil)fosfito (a base de fosfito), pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato), octadecil-3 (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, 3,3',3',5,5',5'-hexa-terc-butil-a,a',a'-(mesitileno -2,4,6-triil) tri-p-cresol (basado en fenólico) y dioctadecil-3,3'tiodipropionato (basado en tioéster); y pigmentos, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio y negro de carbón y pigmentos orgánicos.

Los aditivos pueden estar presentes en cantidades en el rango del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición en su conjunto.

En todas las realizaciones, se prefiere que la composición esté libre de halógenos, es decir, que no contenga ningún componente que contenga halógenos, en especial cloro.

La composición de la invención se puede preparar por cualquier método adecuado. Idealmente, se utiliza un método que produce una mezcla homogénea de los diversos componentes. Normalmente, se emplea la composición. La composición generalmente implica mezclar y/o combinar los diversos componentes en un estado fundido, a menudo por extrusión. Dichos métodos serán muy conocidos por el experto en la materia.

30 Aplicaciones

Las composiciones de la invención tienen propiedades retardantes de la llama y, por tanto, pueden emplearse en un rango de aplicaciones en las que se desea retardar la llama. En particular, las composiciones de la invención se pueden usar para recubrir un sustrato, tal como un sustrato de tela.

Por lo tanto, en una realización adicional, la invención proporciona el uso de una composición de poliolefina retardante de llama como se define anteriormente para recubrir un sustrato, preferiblemente un sustrato de tela.

La invención también se refiere a un sustrato, preferiblemente un sustrato de tela, recubierto con una composición de poliolefina retardante de llama como se define anteriormente.

El sustrato puede comprender cualquier material natural y/o sintético. Los sustratos pueden incluir tejidos, papel, papel de aluminio y papel polimérico (por ejemplo, polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) o tereftalato de polietileno (PET)). Normalmente, el sustrato es un sustrato de tela. Los materiales sintéticos incluyen, por ejemplo, varios sintéticos basados en poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno, etc.), nailon, jersey, poliéster, poliuretano (por ejemplo, un material spandex) y mezclas o combinaciones de los mismos. Los materiales naturales incluyen, por ejemplo, algodón, lino, cáñamo, seda, cuero o mezclas de los mismos.

En una realización, el sustrato de tela puede ser un material no tejido. Una tela "no tejida" es una tela o material similar que está hecho de fibras unidas por tratamiento químico, mecánico, térmico o con disolvente. El término se utiliza para designar telas, como el fieltro, que no son ni de punto ni de tela.

En una realización alternativa, la capa de sustrato de tela es un material tejido. Las telas tejidas incluyen telas de punto, en particular telas de punto de polipropileno.

En una realización, el sustrato de tela comprende un material de un peso de 100 a 500, más típicamente de 150 a 400 e incluso más típicamente de 200 a 350 gramos por metro cuadrado (g/m²). En una realización, el sustrato de tela se prepara a partir de poliéster, polietileno o polipropileno.

Está dentro del ámbito de la invención que el sustrato, tal como los sustratos de tela definidos anteriormente, comprenda por sí mismo un retardante de llama. Dichos retardantes de llama pueden ser cualquiera de los definidos anteriormente y pueden ser iguales o diferentes a los retardantes de llama presentes en la composición de la invención.

La composición de la invención se puede aplicar al sustrato de cualquier manera adecuada conocida en la técnica, por ejemplo, mediante extrusión, calandrado utilizando, por ejemplo, un sistema de rodillos, laminación y

recubrimiento con cuchilla (después de la disolución de la composición en agua con aditivos).

Un método de recubrimiento de ejemplo emplea el equipo de recubrimiento por calandrado como se muestra en la Figura 1, que consta de dos rodillos calientes, sobre los cuales se coloca la materia prima o el polímero compuesto, en forma de gránulos. Los rodillos mezclan el polímero hasta obtener una mezcla homogénea; a continuación, el rodillo delantero transfiere el recubrimiento fundido sobre la tela de soporte con un grosor determinado (grosor total del soporte y el recubrimiento juntos), y se aplica una textura superficial con un rodillo de gofrado refrigerado por agua antes de volver a enrollar el tejido en un rodillo.

Como alternativa, cuando se emplean mezclas secas (los componentes separados, no combinados), estas no se mezclan lo suficiente como para formar un recubrimiento homogéneo, por lo que esas mezclas pueden combinarse primero con una extrusora de doble tornillo y, cuando sea posible, pasarlas por un baño de agua a un granulador para hacer gránulos compuestos. Estos gránulos se pueden aplicar luego a los rodillos calentados para el recubrimiento. Las mezclas más flexibles pueden ser demasiado blandas para cortarlas en gránulos. Para esos recubrimientos, el compuesto puede extruirse directamente sobre una espátula de metal y luego transferirse a los rodillos.

Después de la aplicación al sustrato, la composición de la invención se puede recubrir con uno o más materiales adicionales, tales como una laca (por ejemplo, una laca de poliuretano) para aumentar la resistencia al rayado y reducir la transferencia de los recubrimientos a la ropa, por ejemplo.

La invención también se refiere a un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de un sustrato recubierto como se ha definido con anterioridad. Ejemplos de artículos son muebles de oficina, interiores de vehículos, almohadones del asiento, almohadones de respaldo, almohadas, muebles tapizados, colchones de cama, revestimientos de paredes, zapatos (por ejemplo, lengüeta, empeine, talonera, cuartos), bolsas de deporte, incrustaciones de botas de esquí, equipamiento deportivo (por ejemplo, guantes de boxeo, pelotas de boxeo), alfombras, botes de goma, piscinas de PVC, chalecos salvavidas, bolsos de mano, monederos, revestimientos de mesa, manteles de mesa, artículos de papelería (por ejemplo, libros e incrustaciones de madera), alforjas, bolsas de herramientas.

La invención se describirá ahora con referencia a las siguientes figuras y ejemplos no limitantes.

Figura 1: Equipo de rodillos de recubrimiento por calandrado

Métodos de prueba:

Densidad

La densidad de los materiales se mide según ISO 1183-1:2012, con isopropanol-agua como líquido de gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas al cristalizar las muestras fue de 15 °C/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

Índice de flujo de fusión (MFR) o índice de fusión (MI)

El índice de flujo de fusión (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad de fusión del polímero. El MFR se determina a 190 °C para PE y a 230 °C para PP. La carga bajo la cual se determina el índice de flujo de fusión generalmente se indica como un subíndice, por ejemplo, MFR₂ se mide con una carga de 2,16 kg, MFR₅ se mide con una carga de 5 kg o MFR₂₁ se mide con una carga de 21,6 kg.

Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares, Mn, Mw, MWD

El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn en donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un método basado en ISO 16014-4:2003.

Contenido de comonomero

El contenido de comonomero (% en peso y % en moles) se determinó utilizando RMN de ¹³C. Los espectros de RMN de ¹³C se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 p/p). La conversión entre % en peso y % en moles se puede realizar mediante cálculo.

Prueba de cigarrillo

Se llevó a cabo una evaluación de inflamabilidad de acuerdo con la prueba de cigarrillos humeantes BS EN 1021-1:2006

Retardante de llama

5 El comportamiento de retardante de llama se evaluó utilizando un calorímetro de doble cono FTT R1771 de acuerdo con la norma ISO 5660:2015.

Resistencia a la tracción

10 La resistencia a la tracción se midió de acuerdo con BS EN ISO 1421:2016

Flexión Schildknect

Medido según flexión Schildknect ISO 7854:1997 MÉTODO B

Mediciones UV

15 La solidez del color a los rayos UV se evaluó de acuerdo con ASTM G155-05a. La prueba se llevó a cabo durante 200 horas utilizando una lámpara de arco de xenón, cumple si no hay un cambio de color apreciable.

Experimental

Materiales

25 Plástómero a base de propileno (plast. PP): un plástómero aleatorio de metaloceno de propileno y etileno, densidad = 0,862 g/cm³, MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) = 20 g/10 min

Plástómero a base de etileno (1) (plast. PE 1): un plástómero de metaloceno de etileno octeno, densidad = 0,870 g/cm³, MFR₂ (190 °C/2,16 kg) = 6,6 g/10 min

Plástómero a base de etileno (2) (plast. PE 2): un plástómero de metaloceno de etileno octeno, densidad = 0,902 g/cm³, MFR₂ (190 °C/2,16 kg) = 10 g/10 min

30 Plástómero a base de etileno (3) (plast. PE 3): un plástómero de metaloceno de etileno octeno, densidad = 0,902 g/cm³, MFR₂ (190 °C/2,16 kg) = 3 g/10 min

Plástómero de PP de alto MFR (1): un plástómero aleatorio de metaloceno de propileno y etileno, densidad = 0,879 g/cm³, MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) = 7715 g/10 min

35 Copolímero de polipropileno (copo. PP): copolímero heterofásico aleatorio de propileno y etileno, densidad = 890 g/cm³, MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) = 3,8 g/10 min

Retardante de llama 1 (FR1): polifosfato amónico (disponible en el comercio ADKSTAB FP2500S)

Retardante de llama 2 (FR2): copolímero de etileno, acrilato de metilo y viniltrimetoxisilano (VTMS), densidad = 0,946 g/cm³, MFR₂ (190 °C/2,16 kg) = 3 g/10 min

Retardante de llama 3 (FR3): polifosfato de amonio (disponible en el comercio IC FR5110)

40 Preparación de composiciones:

Se prepararon veintidós composiciones inventivas mediante alimentación gravimétrica de varios componentes a una extrusora de doble husillo.

Tabla 1: Datos de producción para composiciones inventivas (expresados en partes por peso)

Plást. PP	Plást. PE 1	Plást. PE 2	Plást. PE 3	Plást. PE de alto MFR	Copo PP	FR1	FR2	FR3	Proc. aditivo	Emulsionante (GMS)	Aditivo de UV	Aditivo antiestático	Pigmento
IE1	10	40	-	-	10	-	-	16	-	-	-	-	-
IE2	10	40	-	-	10	-	-	16	2,5	-	-	-	-
IE3	10	40	-	-	10	-	-	22	5	-	-	-	-
IE4	10	40	-	-	10	-	-	22	2,5	-	-	-	-
IE5	10	40	30	-	10	-	-	4	-	-	-	-	-
IE6	9	36	-	-	9	-	-	3,6	2,5	-	-	-	-
IE7	30	43	-	3	-	-	10	12	8	3	2	-	3
IE8	30	43	-	3	-	-	10	12	6	3	2	3	3
IE9	30	43	-	3	-	-	10	12	6	3	2	4	3
IE10	30	43	-	3	-	-	10	12	6	3	2	6	3
IE11	30	43	-	3	-	-	10	12	6	3	2	10	3
IE12	30	43	-	6	-	-	10	12	8	3	2	-	3
IE13	30	43	-	1	-	-	10	6	8	3	2	3	3
IE14	30	43	-	1	-	-	10	-	8	3	2	3	3
IE15	30	43	-	1	-	-	10	12	8	3	2	3	3
IE16	30	43	-	1	-	-	10	18	8	3	2	3	3
IE17	30	43	-	1	-	-	15	24	8	3	2	3	3
IE18	30	43	-	1	-	-	10	12	8	3	2	3	3
IE19	30	43	-	1	-	-	10	12	-	3	2	-	3
IE20	31	41	-	1	10,3	-	5,2	6,2	-	-	2,1	-	3,1
IE21	28,9	38,9	-	1	9,7	-	4,9	11,7	-	-	2	-	2,9
IE22	26,9	35,9	-	0,9	9	-	5,7	16,1	-	-	1,8	-	2,7

Producción de sustratos recubiertos y resultados de pruebas de cigarrillos:

5 Se prepararon cinco composiciones inventivas adicionales (IE23 a IE27) de la misma manera que para IE1 a
IE22 y se recubrieron sobre sustratos de tela utilizando los siguientes métodos. Se empleó un equipo de
recubrimiento por calandrado a escala de laboratorio (Figura 1), que constaba de dos rodillos calentados, sobre
los cuales se colocaba la materia prima o el polímero compuesto, en forma de gránulos. Los rodillos mezclan el
polímero hasta obtener una mezcla homogénea; a continuación, el rodillo delantero transfiere el recubrimiento
fundido sobre la tela de soporte con un grosor determinado (grosor total del soporte y el recubrimiento juntos),
10 y se aplica una textura superficial con un rodillo de gofrado refrigerado por agua antes de volver a enrollar el
tejido en un rodillo. Las mezclas secas (los componentes separados, no combinados) no se mezclan lo
suficiente para formar una capa homogénea. Por lo tanto, estas mezclas se combinaron primero utilizando una
extrusora de doble tornillo y, cuando fue posible, se extrajeron a través de un baño de agua a un peletizador
para hacer gránulos compuestos. Esos gránulos se aplicaron luego a los rodillos calentados para el
15 recubrimiento. Las mezclas más flexibles eran demasiado blandas para cortarlas en gránulos. Para esos
recubrimientos, el compuesto se extruyó directamente sobre una espátula de metal y luego se transfirió a los
rodillos.

20 Se añadió además una laca de poliuretano y los materiales se sometieron a la prueba de cigarrillo. Las
formulaciones utilizadas y los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 2. Las Tablas 3 a 7 muestran
datos de retardante de llama, flexión, resistencia a la tracción y UV para composiciones seleccionadas.

Tabla 2: Formulaciones de sustratos recubiertos y resultados de pruebas de cigarrillos (las cifras representan partes en peso)

	Sustrato	Plastómero PE 1	Pigmento	Plastómero PP	Plastómero PP de alto MFR	Retardante de llama 1	Retardante de llama 2	Aditivo de UV	Laca	Prueba de cig.
IE23	Jersey PP	43	3 Blanco	30	3	12	10	2	PU	Cumple
IE24	Jersey PP	43	3 Naranja	30	3	12	10	2	PU	Cumple
IE25	PP - FR*	43	3 Azul	30	3	2	10	2	PU	Cumple
IE26	Jersey PP	43	3 Azul	30	3	18	10	2	PU	Cumple
IE27	PP - FR*	43	3 Azul	30	3	18	10	2	PU	Cumple

*Sustrato de polipropileno que comprende retardante de llama

ES 2 945 970 T3

Tabla 3: Resultados de retardante de llama

Característica	Observaciones			Comentarios
	IE2	IE4	IE6	
Inflamación inicial	La superficie empezó a degradarse a los 5 segundos	La superficie empezó a degradarse a los 4 segundos	La superficie empezó a degradarse a los 4 segundos	Ninguna preocupación
Longitud de la quemadura	Muestra completamente quemada en 180 segundos	27 cm	19 cm	Guía de la UE - máx. 25 cm
Tasa de quemadura después de 3 min	60 mm/s	> 120 mm/s	15 mm/s	

Tabla 4: Resultados de retardante de llama (prueba realizada solo sobre la composición, no sobre la tela)

		IE24	IE26
Tiempo de quemado	s	138	177,5
Tiempo de quemado #1	s	230	305
Tiempo de quemado SD	s	130,1	180,3
comentario			Formación de carbón
tasa de liberación de calor	kW/m2	97,56	92,6
tasa de liberación de calor #1	kW/m2	97,56	92,6
tasa de liberación de calor SD	kW/m2	0	0
tiempo de ignición	s	138	177,5
Tiempo de ignición #1	s	46	50
Tiempo de ignición #2	s		
tiempo de ignición SD	s	130,1	180,3
Contenido de oxígeno	%	19	21

Tabla 5: Datos de resistencia a la tracción

IE 8 (respaldo de ojo abierto)	Fuerza de rotura (N)	Fuerza al 45 % de alargamiento (N)	Fuerza al 100% de alargamiento (N)	Fuerza al 150% de alargamiento (N)	Fuerza de rotura (%)
Deformación (MD) 1	915,3	540,5	---	---	89,3
Deformación (MD) 2	915,3	549,4	---	---	88,9
Deformación (MD) 3	925,1	553,4	---	---	90,8
Deformación (MD) Media	920,2	546,4	N/A	N/A	89,7
Entramado (CD) 1	321,8	111,8	158	191,7	131,6
Entramado (CD) 2	336,5	107,2	152,1	186,1	141,6
Entramado (CD) 3	351,2	109,9	156	192,1	144,4
Entramado (CD) Media	336,4	109,7	156	189,9	139,2

ES 2 945 970 T3

(continuación)

IE 15 (respaldo de punto jersey)	Fuerza de rotura (N)	Fuerza al 45 % de alargamiento (N)	Fuerza al 100% de alargamiento (N)	Fuerza al 150% de alargamiento (N)	Fuerza de rotura (%)
Deformación (MD) 1	937,8	555,2	---	---	86,4
Deformación (MD) 2	894,7	558,2	---	---	84,1
Deformación (MD) 3	922,1	571,9	---	---	85
Deformación (MD) Media	918,2	561,8	N/A	N/A	84,1
Entramado (CD) 1	345,3	138	142,8	165,3	167
Entramado (CD) 2	322,7	102,8	136,8	159,2	161,6
Entramado (CD) 3	310	105	139,7	162,1	156,4
Entramado (CD) Media	326,1	114,8	139,8	162,2	161,7

Tabla 6: Datos UV

	IE20	IE21	IE22
Resultados de la prueba UV	Cumple	Cumple	Cumple

Tabla 6: Datos de flexión Schildknecht

Evaluación de los daños por flexión Schildknecht a 25.000 ciclos						
IE8	Muestra de longitud	Muestra de longitud	Muestra de longitud	Muestra de ancho	Muestra de ancho	Muestra de ancho
	1	2	3	1	2	3
Deterioro del aspecto	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
Tipo de daño (si lo hay)	Arrugas, delaminación y descamación	Arrugas, delaminación y descamación	Arrugas, delaminación y descamación	Arrugas, delaminación y descamación	Arrugas, delaminación y descamación	Arrugas, delaminación y descamación
Profundidad de la grieta	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero
Número de grietas del grado más bajo	0	0	0	0	0	0
Longitud de la grieta más larga del grado más bajo (mm)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina retardante de llama que comprende:
 - 5 a) un plastómero a base de etileno con una densidad medida según ISO 1183-1:2012 en el rango de 0,850 a 0,915 g/cm³ y un MFR₂ determinado según ISO 1133 en el rango de 0,5 - 30 g/10 min;
 - b) un plastómero a base de propileno con una densidad medida según ISO 1183-1:2012 en el rango de 0,860 a 0,910 g/cm³ y un MFR₂ determinado según ISO 1133 en el rango de 0,01 - 30 g/10 min; y
 - 10 c) un retardante de llama.
2. Una composición de poliolefina retardante de llama según la reivindicación 1, en donde el plastómero a base de etileno es un copolímero de etileno y al menos una alfa-olefina-C3-C10.
3. Una composición de poliolefina retardante de llama según la reivindicación 1 o 2, en donde el plastómero a base de propileno es un copolímero de propileno y etileno o una alfa-olefina-C4-C10.
4. Una composición de poliolefina retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende del 20 al 90 % en peso del plastómero a base de etileno, con respecto al peso total de la composición en su conjunto.
- 20 5. Una composición de poliolefina retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende del 5 al 45 % en peso del plastómero a base de propileno, con respecto al peso total de la composición en su conjunto.
- 25 6. Una composición de poliolefina retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el retardante de llama está presente en una cantidad del 1,5 al 30 % en peso, preferiblemente del 2,0 al 30 % en peso, más preferiblemente del 5,0 al 30 % en peso, especialmente del 10 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición en su conjunto.
- 30 7. Una composición de poliolefina retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un plastómero a base de propileno de alto índice de flujo de fusión.
8. Una composición de poliolefina retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el retardante de llama comprende una mezcla de un polifosfato de amonio y un copolímero de etileno funcionalizado con silano.
- 35 9. Una composición de poliolefina retardante de llama según la reivindicación 8, en donde el copolímero de etileno funcionalizado con silano es un copolímero de etileno con un comonomero de acrilato de metilo y un comonomero de viniltrimetoxisilano.
- 40 10. Uso de una composición de poliolefina retardante de llama como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para recubrir un sustrato, preferiblemente un sustrato de tela.
11. Un proceso para recubrir un sustrato con una composición de poliolefina retardante de llama como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo dicho proceso aplicar dicha composición a la superficie de dicho sustrato.
- 45 12. Un sustrato, preferiblemente un sustrato de tela, recubierto con una composición de poliolefina retardante de llama como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 13. Un sustrato según la reivindicación 12, en donde el sustrato de tela es una tela tejida o no tejida, preferiblemente una tela de punto.
14. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir del sustrato recubierto como se define en la reivindicación 12 o 13.
- 55 15. Un artículo según la reivindicación 14 que se selecciona del grupo que consiste en muebles de oficina, interiores de vehículos, almohadones del asiento, almohadones de respaldo, almohadas, muebles tapizados, colchones de cama, revestimientos de paredes, zapatos (por ejemplo, lengüeta, empeine, talonera, cuartos), bolsas de deporte, incrustaciones de botas de esquí, equipamiento deportivo (por ejemplo, guantes de boxeo, pelotas de boxeo), alfombras, botes de goma, piscinas de PVC, chalecos salvavidas, bolsos de mano, monederos, revestimientos de mesa, manteles de mesa, artículos de papelería (por ejemplo, libros e incrustaciones de madera), alforjas, bolsas de herramientas.
- 60

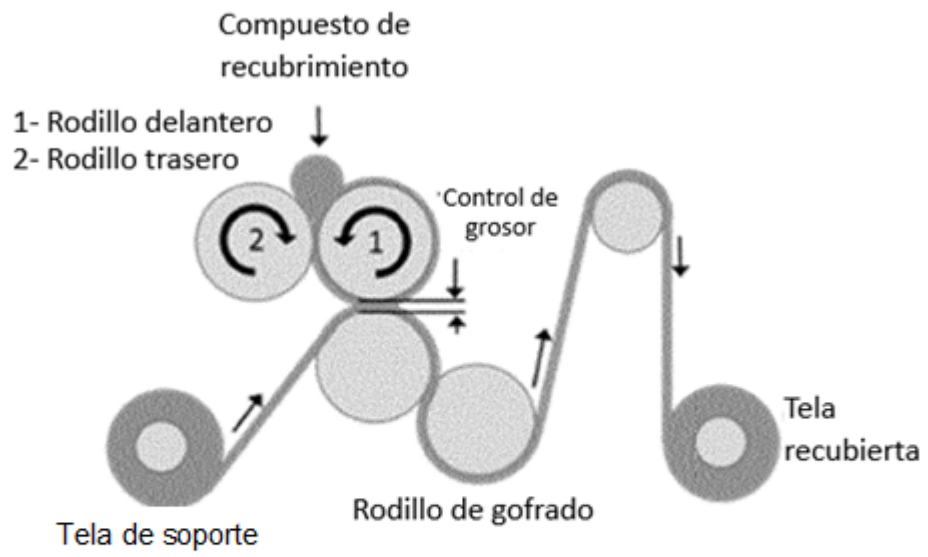


Figura 1