



ESPAÑA

ES (11) NÚMERO 474538 (10) A 1
(21) FECHA DE PRESENTACIÓN 26 OCT. 1978
(22)

(Case FE. 2509)

PATENTE DE INVENCION

20 ENE. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(32) PRIORIDADES NÚMERO 29042-A/77	(33) FECHA 27 Octubre 1.977	(34) PAIS Italia
--	--------------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(50) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERICAS RESISTENTES AL IMPACTO DOTADAS CON PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LA LLAMA"

(71) SOLICITANTE (S)
MONTEDISON, S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)
Guido BERTELLI - Pierpaolo ROMA - Renato LOCATELLI

(73) TITULAR (ES)
MONTEDISON, S.p.A.

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a composiciones poliméricas, dotadas de características de resistencia a la llama, a base de polipropileno modificado con pequeños porcentajes de etileno copolimerizado y conteniendo una pequeña cantidad de un elastómero.

Más particularmente dicho invento tiene por objeto composiciones poliméricas resistentes al impacto ininflamables que comprenden un copolímero termoplástico de bloque de propileno-etileno y un pequeño porcentaje de un copolímero o terpolímero elastomérico a base de etileno y propileno.

En una solicitud de patente anterior de la peticionaria se describen composiciones poliolefinicas, aptas para la fabricación de artículos auto-extinguentes, que comprenden:

- 1) polipropileno;
- 2) una mezcla de (a) carbonato básico de bismuto $(BiO)_2CO_3$ y (b) una cera parafínica clorada; estando presente el componente (a) en una cantidad tal que se tenga un contenido de bismuto en la composición comprendida entre 0,5 y 5% en peso y estando presente el componente (b) en una cantidad comprendida entre 1% y 10% en peso de la composición.

Las composiciones de este tipo, que comprenden 5% de una cera parafínica clorada al 70% de Cl y 1,65% de $(BiO)_2CO_3$ (correspondiente al 1,35% de Bi metálico), exhiben excelentes características de resis-

tencia a la llama que corresponden a un índice de oxígeno igual a 29 (el índice de oxígeno expresa el porcentaje mínimo de oxígeno en una mezcla de oxígeno/nitrógeno, necesaria para que combustione de forma continua una muestra de ensayo).

5.

En otra solicitud de patente anterior a nombre conjunto de MONTEEDISON-STARS Stampaggio Resine Speciali S.p.A., se describe parachoques para vehículos a motor fabricados a partir de una mezcla íntima de

10.

(a) 95-80% en peso de un copolímero termoplástico de bloque de propileno-etileno conteniendo del 3% al 20% en peso de etileno copolimerizado y con un índice de fluidez, medido a 230°C según la norma ASTM D 1238 condición L, comprendida entre 0,2 y 1, y un módulo de elasticidad a 23°C, medido según la norma ASTM D 790, de por lo menos 1100 MN/m²;

15.

(b) del 5 al 20% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno conteniendo 50-70% en peso de etileno copolimerizado y con una viscosidad Mooney

20.

ML (1+4) a 100°C comprendida entre 50 y 100;

(c) eventualmente rellenos minerales inertes en polvo.

25.

Con el término "copolímeros termoplásticos de bloque" se entienden aquellos productos poliméricos que se obtienen polimerizando propileno en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, cuya polimerización se continúa sucesivamente con la adición de etileno o mezclas de etileno/propileno; estos productos poliméricos se designan abreviadamente como "polipropileno modificado con pequeños porcentajes de etileno copolimerizado", y pueden prepararse según procedimientos descritos, por ejemplo, en la

patente británica nº 915.622 y en la patente estadounidense nº 3.629.368.

5. Con las composiciones poliméricas antes descritas es posible fabricar parachoques para vehículos a motor con un módulo elástico suficientemente elevado en una amplia gama de temperatura, particularmente de -30°C a $+60^{\circ}\text{C}$ y que exhiben una elevada resistencia a la fragilidad a bajas temperaturas y, por consiguiente, una mejor resistencia al impacto.
10. Para impartir a dichas composiciones poliméricas resistentes al impacto propiedades de resistencia a la llama en estas composiciones se incorporaron los mismos aditivos ya utilizados con éxito en el caso del polipropileno y que se han descrito previamente. El
15. resultado ha sido que, mientras las propiedades anti-impacto de las composiciones permanecen inalteradas, las características de autoextinción obtienen un nivel más o menos inferior al que se obtiene incorporando los aditivos en el polipropileno puro.
20. A partir de la Tabla I es posible apreciar que el índice de oxígeno de las composiciones resistentes al impacto decrece cuando aumenta el porcentaje del elastómero de etileno-propileno presente en la mezcla; con un porcentaje del 20% de elastómero el índice de oxígeno
25. desciende a un valor de 23. A partir de esta misma tabla se apreciará también que el índice de oxígeno se reduce adicionalmente cuando se utilizan cantidades mayores de los dos aditivos.

En las pruebas expuestas en la Tabla I como copolímero termoplástico de bloque se utilizó un

copolímero de propileno-étileno conteniendo 7% en peso de etileno copolimerizado y con un índice de fluidez, medido como ya se ha indicado, igual a 11.

5. El elastómero adicionado a dicho copolímero en cantidades en aumento es un copolímero elastomérico de etileno-propileno conteniendo 55% en peso de etileno copolimerizado y con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C, igual a 89.

10. Para abreviar se indica, simplemente, con el término "mezcla" una combinación del copolímero termoplástico con elastómero, presentando un cierto contenido de este último.

15. Para preparar las mezclas indicadas en las tablas el copolímero termoplástico y el elastómero se mezclan conjuntamente en el estado fundido, de preferencia en presencia de antioxidante y/o estabilizadores térmicos, utilizando los métodos y equipos convencionalmente utilizados en la elaboración de materiales plásticos poliolefínicos, tal como, por ejemplo, mezcladoras de tornillo o mezcladoras giratorias del tipo Banbury, aptas para producir mezclas perfectamente homogéneas.
- 20.

25. A la masa fundida se adicionan los diversos aditivos y la mezcla así obtenida se extruye en una extrusora apropiada y se convierte en gránulos.

Con el producto granular se moldean placas de 3 mm de espesor en una pequeña prensa de placas de tipo CARVER, perando durante 7 minutos a 200°C y a una presión de 40 kg/cm².

Sobre las pilbas así preparadas es posible determinar el índice de oxígeno y eventualmente otras propiedades, tal como, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea (Tg).

5.

Tabla I

	Componentes	Partes en peso				
		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
10.	Polipropileno	100	93,95	92,85	-	-
	Copolímero termoplástico de bloque	-	-	-	100	93,35
	Mezcla al 5% de elastómero	-	-	-	-	-
15.	Mezcla al 10% de elastómero	-	-	-	-	-
	Mezcla al 15% de elastómero	-	-	-	-	-
	Mezcla al 20% de elastómero	-	-	-	-	-
20.	Mezcla al 17,5% de elastómero	-	-	-	-	-
	(BiO) ₂ CO ₃	-	1,65	1,65	-	1,65
	"Cereclor 70" (+)	-	5	5	-	5
25.	"Irgastab T 290" (++)	-	-	0,5	-	-
	Temperatura de transición vítrea (Tg) (1)	-	-	-	-	-
	Índice oxígeno (2)	17	29	28	17	27

Tabla I (Continuación)

Componentes	Partes en peso					
	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
5. Polipropileno	-	-	-	-	-	-
Copolímero termo plástico de bloque	92,85	-	-	-	-	-
Mezcla al 5% de elastómero	-	92,85	-	-	-	-
Mezcla al 10% de elastómero	-	-	92,85	-	-	-
10. Mezcla al 15% de elastómero	-	-	-	92,85	-	-
Mezcla al 20% de elastómero	-	-	-	-	92,85	-
Mezcla al 17,5% de elastómero	-	-	-	-	-	79,5
15. (BiO) ₂ CO ₃	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	5
"Cereclor 70" (+)	5	5	5	5	5	15
"Irgestab T 290" (++)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
20. Temperatura de transición ví- treas (Tg) (1)	-	-10°C	-26°C	-40°C	-50°C	-30°C
Índice oxígeno (2)	26,5	26	25	24,5	23	22

(+) Cera parafínica clorada al 70% de Cl (ICI)

25. (++) Maleato de dibutil-estaño

(1) Medición llevada a cabo según la norma BS 2782-306B

(2) Medición llevada a cabo según la norma ASTM D-2863

La peticionaria ha descubierto ahora, y ello constituye el objeto de este invento, que a las mezclas de copolímero termoplástico y de elastómero tal como se

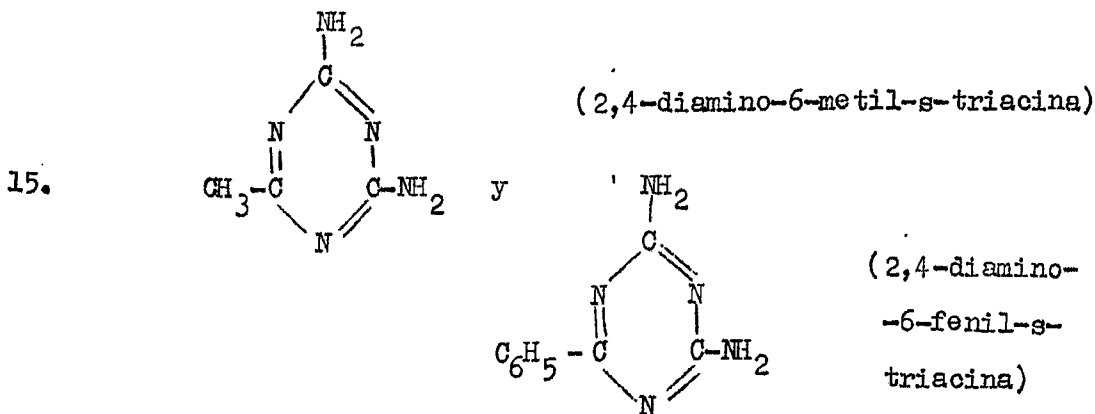
han descrito antes, pueden conferírseles considerables niveles de resistencia a la llama con la adición de una combinación sinérgica particular de cuatro aditivos, o sea, carbonato básico de bismuto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, un compuesto triacínico, una cera parafínica clorada y un compuesto orgánico bromado.

Más particularmente las composiciones poliméricas ininflamables y resistentes al impacto de este invento comprenden los componentes esenciales siguientes, además de los otros aditivos posibles normalmente utilizados en las técnicas de este campo:

- 1) una mezcla constituida por (a) del 95 al 80% en peso de un copolímero termoplástico de bloque de propileno-etileno conteniendo del 3% al 20% en peso de etileno copolimerizado y con un índice de fluidez, medido a 230°C según la norma ASTM D-1238 condición I, comprendido entre 0,2 y 1, y un módulo de elasticidad a 23°C, medido según la norma ASTM D 790, de por lo menos 1100 MN/m², y (b) del 5 al 20% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno conteniendo del 50 al 70% en peso de etileno copolimerizado y con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C comprendida entre 50 y 100;
- 2) del 0,5 al 5% en peso, pero de preferencia de 0,9 a 1,7% de carbonato básico de bismuto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$;
- 3) del 0,3 al 1,3% de un compuesto de triacina elegido entre melamina, amelina, amelida, acetoguanamina, benzoguanamina y ácido isocianúrico,
- 4) del 2 al 10% de una cera parafínica clorada conteniendo del 40% al 70% en peso de cloro; y

- 5) del 0,5 al 10% de compuesto orgánico bromado elegido entre óxido de decabromodifenilo, óxido de octabromodifenilo, óxido de pentabromodifenilo, 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxi)etano, pentabromofenol, pentabromotolueno y etil-pentabromobenceno; oscilando la cantidad total de los dos aditivos halogenados entre 5% y 15% y refiriéndose todos los porcentajes de los aditivos anti-llama al peso total de la composición,

10. La acetoguanamina y la benzoguanamina antes citadas son, respectivamente, los compuestos de las fórmulas



20. Tal como se ha indicado antes, las cantidades preferidas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ son las que oscilan entre 0,9 y 1,7%; pero los mejores resultados se obtienen cuando $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y el compuesto triacínico se utilizan en la relación ponderal de 1:1, como puede apreciarse en la Tabla II.

25. En las pruebas expuestas en la tabla citada, y en las pruebas sucesivas, los componentes de la "mezcla al 20% de elastómero" son los mismos que los de las mezclas utilizadas en las pruebas de la tabla I.

5. En calidad de cera parafínica clorada al 70% de Cl se utilizó "Cereclor 70" (producido y comercializado por I.C.I.) y en calidad de óxido de decabromodifenilo se utilizó "FR-300" (producido y comercializado por DOW CHEMICAL CO.).

El maleato de dibutil-estaño, adicionado como estabilizador anti-ácido, fue "Irgastab T 290" (producido y comercializado por CIBA-GEIGY).

10. Es conveniente utilizar también los dos aditivos halogenados (o sea la cera parafínica clorada y el compuesto orgánico bromado) en la relación ponderal de 1:1 para impartir a las composiciones poliméricas del invento resistentes al impacto las mejores propiedades anti-llama (véase la Tabla III).

15. Las pruebas de la tabla IV muestran que la adición de solo la cera parafínica clorada o solo el compuesto orgánico bromado no es suficiente para impartir a las composiciones niveles satisfactorios de propiedades autoextinguentes.

20. En la Tabla V se han registrado los resultados de las pruebas llevadas a cabo utilizando, además de la cera parafínica clorada, los diversos compuestos orgánicos bromados indicados anteriormente.

25. En las pruebas de las Tablas II a V, como un compuesto de triacina representativo se utilizó melamina. Se han obtenido resultados satisfactorios también utilizando, en lugar de melamina, los otros derivados triacínicos ya citados, tal como se apreciará en la Tabla VI.

Es aconsejable remarcar que todas las

pruebas expuestas en las Tablas II a VI se han llevado a cabo bajo las condiciones mas severas por cuanto se ha hecho uso constante de una mezcla conteniendo el máximo porcentaje de elastómero normalmente presente en las composiciones poliméricas resistentes al impacto.

Tabla II

Componentes	Partes en peso			
	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Mezcla al 20% de elastómero	91,5	91	90,5	90,2
(BiO) ₂ CO ₃	1	1	1	1
Melamina	-	0,5	1	1,3
Cera parafínica clorada al 70% de Cl	3,5	3,5	3,5	3,5
Oxido de decabromodifenilo	3,5	3,5	3,5	3,5
Maleato de dibutil-estaño	0,5	0,5	0,5	0,5
Indice de oxígeno	23	24,5	26	24,5

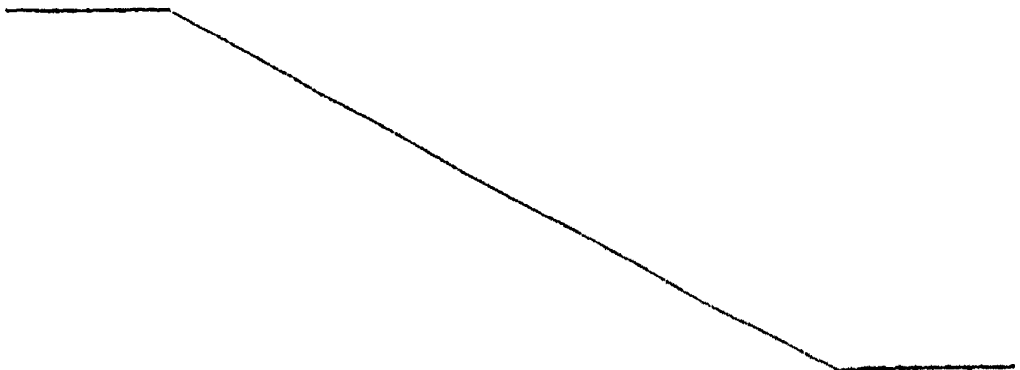


TABLA III

Componentes	Partes en peso				
	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20
5. Mezcla al 20% de elastómero	90,5	90,5	90,5	90,5	90,5
(BiO) ₂ CO ₃	1	1	1	1	1
Melamina	1	1	1	1	1
Cera parafínica clorada al 70% de Cl	6,5	5	3,5	2	6
Oxido de decabromodifenilo	0,5	2	3,5	5	1
10. Maleato de dibutil-estaño	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Indice de oxígeno	24,5	25,5	26	24	22

TABLA IV

Componentes	Partes en peso			
	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24
15. Mezcla al 20% de elastómero	90,5	90,5	90,5	90,5
20. (BiO) ₂ CO ₃	1	1	1	1
Melamina	1	1	1	1
Cera parafínica clorada al 70% de Cl	7	-	-	-
Oxido de decabromodifenilo	-	7	-	-
25. Oxido de octabromodifenilo	-	-	7	-
Oxido de pentabromodifenilo	-	-	-	7

TABLA IV (continuación)

	Componentes	Partes en peso			
		Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24
5.	1, 2-bis(2,4,6-tribromofeno- xi)etano	-	-	-	-
	Pentabromofenol	-	-	-	-
	Pentabromotolueno	-	-	-	-
	Etil-pentabromobenceno	-	-	-	-
	Dibutil-maleato	0,5	0,5	0,5	0,5
10.	Indice de oxígeno	21,5	21,5	22	23

TABLA IV (continuación)

	Componentes	Partes en peso			
		Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28
15.	Mezcla al 20% de elastómero	90,5	90,5	90,2	90,5
	(BiO) ₂ CO ₃	1	1	1	1
	Melamina	1	1	1	1
20.	Cera parafínica clorada al 70% de Cl	-	-	-	-
	Oxido de decabromodifenilo	-	-	-	-
	Oxido de octabromodifenilo	-	-	-	-
	Oxido de pentabromodifenilo	-	-	-	-
	1, 2-bis(2,4,6-tribromofeno- xi)etano	7	-	-	-
25.	Pentabromofenol	-	7	-	-
	Pentabromotolueno	-	-	7	-
	Etil-pentabromobenceno	-	-	-	7

TABLA IV (continuación)

5.	Componentes	Partes en peso			
		Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28
	Dibutil maleato	0,5	0,5	0,5	0,5
	Indice de oxígeno	22	24	23,5	22

10.

TABLA V

15.	Componentes	Partes en peso						
		Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35
	Mezcla al 20% de elastómero	90,5	90,5	90,5	90,5	90,5	90,5	90,5
	(BiO) ₂ CO ₃	1	1	1	1	1	1	1
	Melamina	1	1	1	1	1	1	1
	Cera parafínica clorada al 70 % de Cl	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
20.	Oxido de deca-bromodifenilo	3,5	-	-	-	-	-	-
	Oxido de octa-bromodifenilo	-	3,5	-	-	-	-	-
25.	Oxido de penta-bromodifenilo	-	-	3,5	-	-	-	-
	1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxi)etano	-	-	-	3,5	-	-	-
	Pentabromofenol	-	-	-	-	3,5	-	-
	Pentabromotolueno	-	-	-	-	-	3,5	-
30.	Etil-pentabromobenceno	-	-	-	-	-	-	3,5
	Maleato de dibutil-estaño	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Indice de oxígeno	26	26	26,5	25,5	25,5	25,5	28

TABLA VI

Componentes	Partes en peso					
	Ej. 36	Ej. 37	Ej. 38	Ej. 39	Ej. 40	Ej. 41
Mezcla al 20% de elastómero	90,5	90,5	90,5	90,5	90,5	90,5
5. $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	1	1	1	1	1	1
Cera parafínica clorada al 70% de Cl	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Oxido de decabro difenilo	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
10. Melamina	1	-	-	-	-	-
Amelina	-	1	-	-	-	-
Amelida	-	-	1	-	-	-
Acetoguanamina	-	-	-	1	-	-
Benzoguanamina	-	-	-	-	1	-
15. Acido isociamúrico	-	-	-	-	-	1
Maleato de dibutil-estaño	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Indice de oxígeno	26	25,5	25	26	24,5	24

20.

Las pruebas expuestas en las tablas

precedentes se llevaron a cabo utilizando, en calidad de elastómero, un copolímero saturado de etileno-propileno: análogos resultados se obtienen cuando se utiliza un terpolímero de un bajo grado de insaturación de etileno con por lo menos una alfa-olefina conteniendo de 3 a 6 átomos de carbono y, por lo menos, un dieno o polieno hidrocarbúrico, tal como, por ejemplo un terpolímero de etileno-propileno-dieno.

25.

Las composiciones poliméricas de este invento encuentran aplicación en la fabricación de artículos dotados de propiedades de resistencia al impacto y características de resistencia a la llama, especialmente en la producción de parachoques y otros accesorios de vehículo a motor.

5.

-.-

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

10.

1. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas resistentes al impacto dotadas con propiedades de resistencia a la llama, caracterizado porque comprende combinar en masa fundida:

15.

1) una composición constituida por (a) 95-80% en peso de un copolímero termoplástico de bloque de propileno-etileno conteniendo de 3 a 20% en peso de etileno copolimerizado y con un índice de fluidez, medido a 230°C según las normas ASTM D 1238 condición L, comprendido entre 0,2 y 1, y un módulo de elasticidad a 23°C, medido según la norma ASTM D 790, de por lo menos 1100 MN/m², y (b) del 5 al 20% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno conteniendo del 50 al 70% en peso de etileno copolimerizado y con una viscosidad Mooney ML

20.

(1+4) a 100°C comprendida entre 50 y 100;

25.

con

- 2) del 0,5 al 5%, de preferencia del 0,9 al 1,7%, de carbonato básico de bismuto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$;
 - 3) del 0,3 al 1,3% de un compuesto triacínico elegido entre melamina, amolina, amolida, acetoguanamina, benzoguanamina y ácido isocianúrico;
 5. 4) del 2 al 10% de una cera parafínica clorada conteniendo del 40 al 70% en peso de cloro;
- y
10. 5) del 0,5 al 10% de un compuesto orgánico bromado elegido entre óxido de dicabromodifenilo, óxido de octabromodifenilo, óxido de pentabromodifenilo, 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxi)etano, pentabromofenol, pentabromotolueno y etil-pentabromobenceno;
- oscilando la cantidad total de los dos componentes halogenados entre 5 y 15% y refiriéndose todos los porcentajes de componente anti-llama al peso total de la composición, y extraírse finalmente el producto obtenido que opcionalmente se granula.
- 15.

20. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que para su realización las relaciones ponderales $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ /compuesto de triacina y cera parafínica clorada/compuesto orgánico bromado tienen un valor de 1:1.

25. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque, en una forma preferente de su realización, la combinación con el copolímero termoplástico de bloque de propileno-etileno y copolímero elastomérico de etileno-propileno al estado de fusión se verifica en a) 1% del carbonato

5. básico de bismuto ; b) 1% del compuesto triacínico antes definido; c) 3,5% de una cera parafínica clorada conteniendo 70% en peso de cloro; y d) 3,5 % del compuesto orgánico bromado también definido antes en la reivindicación 1, refiriéndose los porcentajes antes indicados al peso total de la composición.

4. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas resistentes al impacto dotadas con propiedades de resistencia a la llama.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 Octubre de 1978

JAIME ISERN
P. P.

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~