

Programa de fomento de la innovación en Institutos Tecnológicos

diciembre 2010

GUÍA: PLÁSTICOS Y FUEGO

Informe de Novedades Tecnológicas



GUIA PLÁSTICOS Y FUEGO

Programa de fomento de la innovación en institutos tecnológicos 2010.

Diciembre 2010

Autor:

Nacho Buezas Sierra
AIMPLAS Departamento de Compounding

Colabora:

AIMPLAS. Departamento de Información
técnica

© **AIMPLAS Instituto Tecnológico del Plástico.**

Prohibida su venta. Informe financiado por la Generalitat Valenciana a través del IMPIVA.



El presente informe forma parte de los resultados del proyecto financiado por IMPIVA a través del Programa de fomento de la innovación en institutos tecnológicos.

GUÍA: PLÁSTICOS Y FUEGO

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	2
2. RETARDANTES A LA LLAMA	8
3. PROTECCIÓN CONTRA EL FUEGO DE POLÍMEROS	29
4. PROCESADO DE POLÍMEROS FR.....	54
5. ENSAYOS Y NORMATIVA DE RESISTENCIA AL FUEGO	57
6. CUESTIONES MEDIOAMBIENTALES	60

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL FUEGO

El fuego constituye una de las fuerzas de la naturaleza con mayor poder destructivo para los bienes y personas a la vez que es la causa del desarrollo de las sociedades modernas y los múltiples dispositivos presentes en ellas. Desde la prehistoria las sociedades humanas han intentado controlar el fuego por su poder calorífico y de protección y, aquellas que lo conseguían disfrutaban de una mayor calidad de vida que el resto de sus congéneres.

Pero con el uso del fuego llegan los primeros intentos documentados para controlar su propagación, bien para evitar accidentes o bien para protegerse de otras grupos que dominaban a su vez el uso del fuego. Ya los romanos impregnaban la madera con vinagre observando como la ignición se dificultaba o impedía. Durante la batalla de la ciudad de Piraeus (83 a.C) las torres de asalto fueron impregnadas con alúmina para evitar que los romanos las incendiasen. En el año 77d.C, ya se tiene constancia del uso de fibras de asbesto con el objetivo de mejorar la resistencia al fuego. Y no es hasta los siglos XVII y XVIII cuando se producen los primeros desarrollos en materia de textiles, de manos de personajes tan famosos como Gay Lussac o Nicolás Sabbatini.

La gran cantidad de pérdidas humanas y materiales ocasionadas por el fuego cada año justifican los intentos de la sociedad para reducir las probabilidades de que un incendio no controlado se inicie. Actualmente se distinguen dos estrategias fundamentales a la hora de luchar contra el fuego: la erradicación de los incendios una vez producidos y la prevención mediante la protección de los materiales. Para el primer caso se han creado brigadas de profesionales anti-incendios especializados con equipamiento diseñado para tal efecto, los bomberos. Para el segundo caso, se han modificado materiales, diseñado aditivos e implementado normativas y regulaciones para evitar que el primer elemento expuesto a la fuente de ignición se inflame, disminuyendo las probabilidades de que el incendio se llegue a producir.

Es importante resaltar que el sector de la protección contra el fuego se ha visto empujado por el continuo desarrollo de nuevas normativas, especialmente en materiales plásticos. En este sentido, las soluciones alcanzadas hasta el día de hoy proceden de la búsqueda de alternativas concretas para resolver problemas relacionados con la superación de las distintas normativas que tiene que cumplir un producto para poder ser comercializado. Esto sucede por la imposibilidad de encontrar un retardante a la llama universal dada la gran variabilidad de factores que intervienen en un incendio, y por la inercia del mercado que impulsa desarrollo técnicos basados en problemas concretos.

Actualmente, las normativas relacionadas con este área no solo tienen en cuenta aspectos directamente relacionados con la protección frente al fuego sino que hacen frente a otras cuestiones como reciclabilidad, impacto ambiental de las sustancias empleadas, toxicidad de las sustancias liberadas durante el incendio, etc. Este tipo de normativas ha hecho que el mercado tenga que adaptarse y tener en cuenta múltiples factores a la hora de diseñar estrategias de protección contra el fuego y por tanto, las elecciones no se hacen siempre teniendo en cuenta la solución más efectiva de cara a la protección de los materiales contra el fuego.

1.2. DEFINICIONES

RETARDO A LA LLAMA: hace referencia a una modificación realizada sobre un material que al ser expuesto a una fuente de ignición, provocará una disminución en la velocidad de propagación de dicha llama o de cualquier llama que pudiese generarse por la ignición de dicho material.

RETARDANTE A LA LLAMA: es un término empleado para definir cualquier aditivo que permita a un polímero u otro material provocar el retraso en la propagación de una llama. No se debe confundir con “no combustible” o “resistente a la ignición”. La modificación de un material puede provocar que bajo unas determinadas normativas de ensayo, el material se comporte como un material no combustible mientras que en otras condiciones diferentes el material arda con facilidad. Por ello mezclar los términos puede llevar a confusión sobre las propiedades de un determinado material.

ESCENARIO DE RIESGO DE UN INCENDIO (*FIRE RISK SCENARIO*): se trata de un estudio y evaluación del riesgo del potencial de un material para ser inflamado en una situación concreta. El escenario, una vez determinado, supone una ayuda para determinar bajo que condiciones debe ser protegido un material y bajo que pautas se debe ensayar un material para comprobar su comportamiento para una situación determinada.

COMBUSTIBILIDAD: es la habilidad de un material para resistir la ignición bajo una serie de condiciones. Se podría decir que cualquier sustancia basada en el carbón puede arder (oxidación para dar CO_2 y H_2O) con suficiente calor y oxígeno. Pero esta combustión puede ser complicada en determinadas condiciones por lo que ciertos ensayos pueden determinar este tipo de materiales como no combustibles. Solo materiales inorgánicos (vidrios y cerámicas) y metales en su máximo estado de oxidación pueden ser no combustibles desde un punto de vista termo-oxidativo.

DESCOMPOSICIÓN/DEGRADACIÓN TÉRMICA: conviene distinguir la diferencia entre descomposición y degradación térmica ya que no son exactamente el mismo concepto. La degradación comprende la pérdida de una o varias propiedades como consecuencia de la exposición de un material al fuego. La descomposición, sin embargo, se entiende como la rotura de enlaces en el material (polimérico) dando lugar a productos de menor peso molecular y normalmente con alto poder combustible.

1.3. LOS PLÁSTICOS Y EL FUEGO: UNA RELACIÓN DIFÍCIL

Los polímeros más empleados en el sector del plástico están compuestos por una serie de monómeros orgánicos y son, por tanto susceptibles de sufrir un proceso de combustión. Cuando un plástico arde nos encontramos ante una reacción termo-oxidativa que reduce las cadenas carbonosas del polímero a monómeros o grupos de monómeros de bajo peso molecular y éstos a su vez, a CO_2 , agua y otros productos de combustión de menor peso molecular que el polímero original.

La degradación de los polímeros se ve afectada a su vez por sus características químicas como pueden ser nivel de ramificación, peso molecular, presencia de oxígeno en las cadenas poliméricas, presencia de grupos aromáticos,... Además, la presencia de aditivos e impurezas en el sistema polimérico hace que el comportamiento pueda ser muy diferente al del polímero “puro”. Normalmente, la

obtención de sistemas retardantes a la llama implica una gran complejidad dada la gran cantidad de factores que determinan el comportamiento final.

Dentro de los polímeros podemos distinguir tres tipos en función de su comportamiento con la temperatura: los termoplásticos son sólidos a temperatura ambiente pero al ser sometidos a altas temperaturas reblandecen y adoptan un comportamiento fluido antes de descomponer; los polímeros termoestables con calor ni reblandecen ni funden; por último los elastómeros presentan un comportamiento mixto al poseer cierto grado de entrecruzamiento aunque mucho menor que en el caso de polímeros termoestables.

En la figura 1 se puede observar el ciclo de combustión de un polímero con los factores que afectan al mantenimiento de la combustión. Una vez sometido el polímero a la fuente de ignición, e iniciada la combustión, la acumulación de calor sobre el material provoca la degradación térmica del mismo y la emisión de volátiles combustibles. Estos volátiles mezclados con oxígeno, constituyen la mayor fuente de aporte a la llama. El calor generado de la combustión de estos volátiles hace que el polímero siga degradándose perpetuando así el ciclo hasta que uno o varios de los factores limitan la continuidad del mismo.

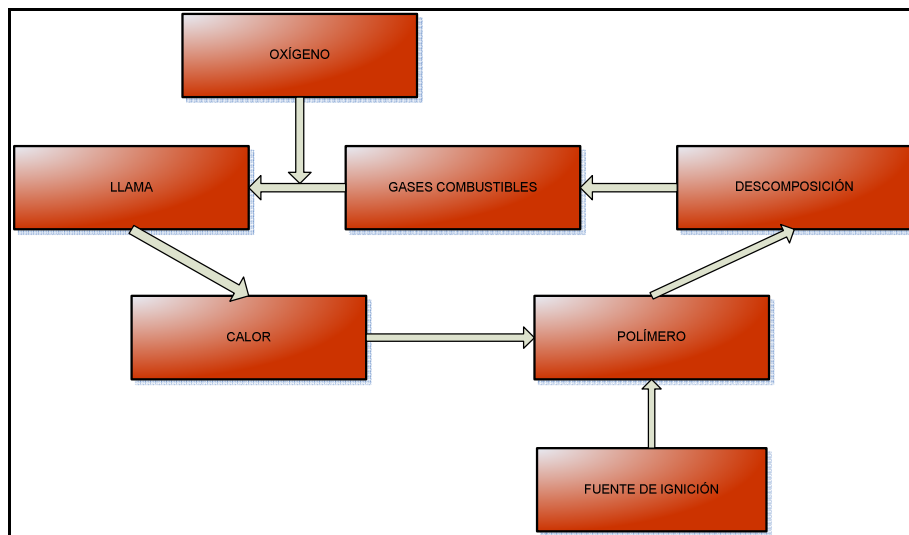


Figura 1. Representación esquemática del ciclo de combustión de un polímero

Las estrategias a seguir para obtener un buen comportamiento al fuego pasan por establecer barreras físico-químicas en el ciclo anteriormente descrito. De esta forma podemos actuar sobre la emisión de volátiles, el acceso del oxígeno a la zona de combustión, los flujos de calor hacia/desde el polímero,... Los aditivos y sistemas retardantes a la llama pueden actuar sobre uno o varios de los factores de forma simultánea y su efectividad depende a su vez de múltiples factores, como pueden ser el estado de dispersión, interacción con el polímero, sinergias o antagonismos presentes en las formulaciones, etc.

1.4. EL PROCESO DE COMBUSTIÓN

Los mecanismos que sigue un polímero en su descomposición térmica se ven afectados por diversos factores. Uno de los más importantes es la naturaleza química de los polímeros puros presentes en las formulaciones. La naturaleza del plástico y las

reacciones químicas puestas en juego durante el proceso de combustión van a marcar en gran medida las posibilidades de actuar sobre el sistema.

Existen factores que pueden influir en la reacción de un material al fuego y que son ajenos al propio material. Entre estos factores podemos encontrar, geometría de las piezas, tipo de fuente de ignición, ventilación, posición relativa de la pieza y la fuente de ignición...

1.4.1. CALENTAMIENTO

Como ya se ha comentado, el aumento de temperatura provoca diferentes reacciones en función de la naturaleza de los enlaces entre cadenas de cada polímero. En polímeros termoplásticos se producirá reblandecimiento y paso al estado líquido mientras que en polímeros termoestables el estado sólido se mantiene al calentarse.

Esta reacción del estado de agregación es importante porque el hecho de que el polímero funda provoca que éste “huya” de la zona de combustión. Sin embargo, los polímeros termoestables, al mantener el estado sólido, no son capaces de evacuar material de la zona de combustión por lo que arderán hasta que se consuman o bien, algún factor externo extinga la reacción de combustión.

1.4.2. DESCOMPOSICIÓN

Cuando los polímeros son sometidos a una cantidad determinada de calor, los enlaces más débiles se rompen primero y esto determina el proceso de degradación subsecuente. Como la inflamabilidad se asocia con la disponibilidad y facilidad de oxidación de los volátiles producidos durante la descomposición, las vías de descomposición que generen volátiles serán las primeras que habrá que tener en cuenta a la hora de evaluar el comportamiento al fuego de un polímero en concreto. Por otro lado, las vías de descomposición que produzcan entrecruzamiento son también importantes ya que generalmente dan lugar a la formación de residuos carbonizados que pueden impedir el acceso de los volátiles a la zona de combustión.

❖ DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

Las posibilidades de degradación térmica de los polímeros puros pasan por las siguientes opciones:

- Escisión de los extremos de las cadenas: monómeros individuales son liberados del final de las cadenas poliméricas.
- Escisión aleatoria de cadenas: las escisiones ocurren de forma aleatoria a lo largo de la cadena polimérica.
- Rotura de cadenas: grupos de átomos que no forman parte de la cadena principal son liberados de la misma.
- Entrecruzamientos: enlaces creados entre cadenas poliméricas.

En cualquier caso, la presencia de impurezas u otras especies químicas causan modificaciones en las opciones anteriores. Dentro de estas impurezas podemos encontrar:

- Impurezas presentes en los monómeros de partida a partir de los cuales se ha preparado el polímero comercial. Este factor no suele ser muy decisivo al estar

sometidos los monómeros a rigurosos controles de calidad por parte de los fabricantes de polímeros.

- Catalizadores e iniciadores de la polimerización, presentes tanto en polímeros de adición como de condensación.
- Productos de degradación generados durante la polimerización o procesados posteriores.
- Contaminantes introducidos durante la vida útil del polímero, como oxígeno o iones metálicos desprendidos del equipamiento de procesado.

Los procesos de descomposición son, por tanto, muy complejos y tienen lugar como consecuencia de una serie de reacciones simultáneas y consecutivas. Los estudios llevados a cabo por termogravimetría para determinar los mecanismos de descomposición de un polímero muestran procesos multietapa, donde la química de las reacciones va cambiando a medida que la temperatura aumenta.

❖ DESCOMPOSICIÓN OXIDATIVA

La degradación de los polímeros es siempre más rápida en presencia de oxígeno, dadas las reacciones aceleradas entre el oxígeno y radicales de átomos centrales de carbono. Estas interacciones resultan en la acumulación de radicales alquilo dando lugar a mayores niveles de productos de escisión y entrecruzamiento. Además aparecen radicales centrados en el oxígeno dando lugar a reacciones que no se darían en atmósfera inerte.

1.4.3. IGNICIÓN

La ignición se produce al juntarse los gases procedentes de la pirólisis del polímero y el oxígeno atmosférico de tal forma que se alcanza el límite inferior de ignición. En este punto si existe una llama se produce la ignición o bien, sin ausencia de llama y si la temperatura es suficientemente alta se produce la autoignición. La temperatura a la que se produce la ignición con llama, se denomina temperatura de ignición flash (*Flash-ignition temperature*) mientras que la temperatura a la que se da la ignición sin llama se denomina temperatura de autoignición (*Self-ignition temperature*).

La ignición depende de numerosas variables como la disponibilidad del oxígeno, temperatura y naturaleza físico-química del polímero. La reacción de los gases combustibles con el oxígeno es exotérmica y si hay suficiente energía puesta en juego se sobrepasa las reacciones endotérmicas de pirólisis y se produce la propagación de la llama.

1.4.4. PROPAGACIÓN DE LA LLAMA

La propagación de la llama se producirá siempre y cuando la energía liberada por las reacciones exotérmicas de combustión sea mayor que la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones endotérmicas de pirólisis (descomposición). El principal parámetro a la hora de evaluar la capacidad de propagación de las llamas de un plástico (o de cualquier material) es el calor de combustión.

En la tabla 1 se especifican los calores de combustión de algunos plásticos. En cualquier caso, no se debe intentar establecer una relación directa entre calor de combustión y combustibilidad ya que esta relación no se cumple siempre. Como

ejemplo se puede dar el nitrato de celulosa o celuloide que tiene un calor de combustión bajo (17500 kJ/kg) y sin embargo arde con una gran facilidad.

Tabla 1. Calor de combustión de diversos polímeros naturales y sintéticos

PLASTICO	ΔH (kJ/kg)
HDPE	46.500
PP	46.000
Poli isobutileno	47.000
PS	42.000
ABS	36.000
PVC	20.000
PMMA	26.000
PA 6/66	32.000
Poliéster (termoestable)	18.000
Caucho natural	45.000
Algodón	17.000
Celulosa	17.500

Las reacciones en fase gaseosa son de tipo radicalario y están controladas por las tasas de difusión de dichos radicales en la llama. Existen además, otro tipo de reacciones de cinética más lenta y relacionadas con el oxígeno que dan lugar a humo, carbonilla y que normalmente tienen lugar en la fase sólida con incandescencia.

2. RETARDANTES A LA LLAMA

Una sustancia retardante a la llama tiene el objetivo de inhibir la combustión o retardarla de tal forma que la tasa de liberación de calor sea lo más baja posible. Existen varias alternativas para conseguir mejorar el comportamiento al fuego, todas relacionadas con el ciclo de combustión mostrado en la figura 1.

2.1. MECANISMOS DE ACCIÓN

Uno de los métodos consiste en el uso de inhibidores de llama (afectan a las reacciones radicalarias) como átomos de cloro, bromo o fósforo. Otra opción supone poner barreras al paso del oxígeno a la zona de la llama o introducir elementos que previenen que el calor llegue al polímero, cortando así el ciclo de combustión. Existe también la opción de modificar la estructura molecular de los polímeros y, a consecuencia modificar la química de descomposición de éstos. En la figura 2 se muestra un diagrama esquemático con los diferentes mecanismos de acción de los retardantes de llama y su efecto sobre el ciclo de combustión.

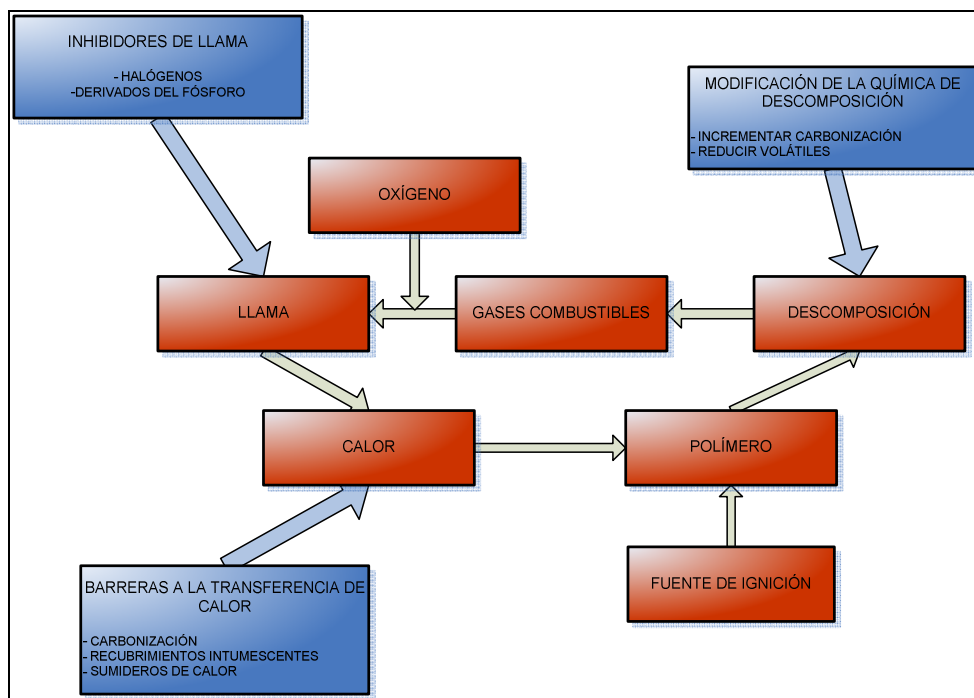


Figura 2. Diagrama Esquemático de los diferentes principios de acción de los retardantes a la llama.

Adicionalmente a la parte del ciclo de combustión en la que intervienen los retardantes a la llama, se pueden establecer más clasificaciones en función de la naturaleza del mecanismo o sobre donde actúa un retardante en concreto.

❖ MECANISMO FÍSICO DE ACCIÓN:

- Sumideros de calor: básicamente se trata de procesos endotérmicos activados por los aditivos ignífugos que captan el calor liberado durante la combustión reduciendo la temperatura de la zona.
- Formación de recubrimientos protectores: estos recubrimientos constituyen barreras físicas al paso de calor y/o sustancias volátiles lo que dificulta o inhibe el proceso de combustión.
- Dilución: la emisión de volátiles no combustibles por descomposición de sustancias ajenas al plástico hace que la concentración de volátiles combustibles en el aire sea menor dificultando o impidiendo la combustión.

❖ MECANISMO QUÍMICO DE ACCIÓN:

- Reacción en fase gaseosa: las sustancias emitidas por los retardantes a la llama evitan que la reacción de la llama tenga lugar o bien que suceda con menor intensidad. Este mecanismo es propio de los aditivos halogenados.
- Reacción en la fase condensada: la formación de cadenas carbonizadas no combustibles así como la disminución del peso molecular de un polímero provocada por el retardante a la llama constituyen ejemplos de este mecanismo.

Por último, conviene resaltar la diferencia entre un retardante a la llama reactivo y uno aditivo. Los primeros introducen modificaciones en las moléculas del polímero incorporándose a ellas. Estos aditivos no tienen riesgos de migraciones por lo que mantienen su efecto retardante con el tiempo. Además no poseen efecto plastificante (como otros aditivos retardantes a la llama) ni modifican la estabilidad térmica de los polímeros. Sin embargo son más caros y requieren de equipamiento específico para poder ser usados. Son más empleados en termoestables que en termoplásticos por su facilidad de aplicación. Estas sustancias cada vez tienen más aceptación debido a la dificultad de cumplir las normativas impuestas en el uso de determinadas sustancias, como los derivados halogenados.

El segundo grupo, los aditivos retardantes a la llama, son especialmente usados en termoplásticos. Poseen efecto plastificante si son compatibles con la matriz donde son introducidos y en caso contrario se comportan como cargas. Ciertas sustancias pertenecientes a estos grupos pueden migrar del material final por volatilización o solubilización, perdiéndose así el efecto retardante con el paso del tiempo.

2.2. RETARDANTES A LA LLAMA HALOGENADOS

Los aditivos basados en derivados halogenados han constituido la mayor parte de las soluciones retardantes a la llama para termoplásticos hasta la entrada de las nuevas normativas medioambientales que actualmente restringen su uso. Estas sustancias han sido, y en múltiples ocasiones siguen siendo, las soluciones más efectivas para mejorar el comportamiento de los materiales termoplásticos al fuego por lo que encontrar alternativas a las soluciones clásicas halogenadas supone un gran reto para la industria de los retardantes a la llama.

Las presiones medioambientales con respecto al uso de este tipo de sustancias vienen causadas por varias razones entre las que podemos destacar: mejora de las técnicas analíticas que permiten detectar cantidades cada vez menores; detección de residuos en animales y plantas muy alejadas de las zonas donde se produce, distribuye y consume este tipo de aditivos; presión de grupos ecologistas hacia el uso de

“químicos”, especialmente del grupo de los halógenos, que ha alimentado el miedo hacia este tipo de sustancias, muchas veces infundado.

Todas estas circunstancias han llevado al desarrollo de normativas en Europa como REACH, WEEE o ROHS que limitan e incluso impiden el uso de muchas de estas sustancias. A pesar de ello se trata de un mercado que continúa teniendo importancia quizá debido a la falta de alternativas para sustituir estas sustancias por otras con una eficacia parecida.

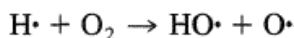
El mecanismo de acción de estas sustancias está relacionado con la escisión del enlace halógeno-carbono. La estabilidad de este enlace marcará la eficacia del aditivo siendo adecuados los compuestos que contienen bromo y cloro. Los compuestos con flúor tienen una estabilidad demasiado elevada mientras que los compuestos con yodo descompondrán a temperatura demasiado bajas para poder soportar el procesado. Por tanto, sólo los compuestos clorados y especialmente los bromados son eficaces para su uso como retardantes a la llama en plásticos.

La forma de trabajar con estos compuestos es la adición de un compuesto orgánico bromado o clorado a la formulación, o bien la introducción de estructuras halogenadas en la cadena polimérica. Además se introducen compuestos metálicos, como óxidos de antimonio, que por sí solos no tienen un efecto retardante a la llama pero aumentan en gran medida el efecto de los compuestos halogenados. Al calentarse, estos compuestos dan lugar a haluros metálicos, que tienen un efecto bien conocido en la inhibición de las llamas. Los haluros de hidrógeno se generan en ausencia de los compuestos metálicos y su efecto sobre la inhibición de las llamas es mucho menor que la de los haluros metálicos.

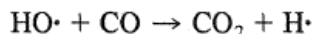
2.2.1. MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS HALUROS DE HIDRÓGENO

En ausencia de óxidos metálicos como el trióxido de antimonio o el pentaóxido de antimonio, el mecanismo de acción de las sustancias halogenadas pasa por la formación de haluros de hidrógeno que compiten con las reacciones radicalarias que se dan en la llama.

Se ha comprobado que la reacción que consume el oxígeno en una llama¹ es la siguiente:

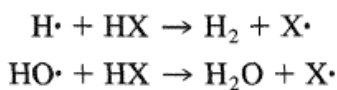


Y la oxidación del CO a CO₂ se lleva a cabo por radicales hidroxilo a través de una reacción muy exotérmica:

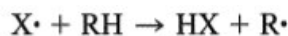


La primera reacción aumenta la concentración de radicales presente en la zona de combustión mientras que la segunda aumenta la temperatura. El mecanismo de acción de un retardante efectivo que actúa en fase gas debe de inhibir una de las reacciones, o las dos.

Como ya se ha comentado, la introducción de compuestos con halógeno en ausencia de metales da lugar a haluros de hidrógeno que tienen el efecto de retirar radicales hidrógeno de la llama, afectando a las reacciones antes descritas.



El mecanismo por el cual el radical halógeno se retira del sistema es el siguiente²:

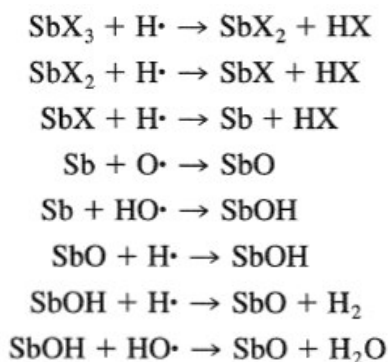


Donde RH representa el gas combustible o los productos volátiles de descomposición del polímero.

Si hay compuestos metálicos en la formulación la vía por la que los halógenos interfieren en las reacciones radicalarias cambia, volviéndose mucho más eficaz. Los compuestos metálicos más empleados son el trióxido de antimonio y, en segundo lugar, el pentaóxido de antimonio y representan uno de los casos más notables de sinergia en el campo de los retardantes a la llama. Esta sinergia ha sido ampliamente estudiada y comercializada para multitud de materiales plásticos como son poliésteres, poliestirenos y poliolefinas.

No existe un consenso en la literatura en cuanto al mecanismo que describe la función retardante a la llama de la sinergia halógeno/antimonio. Parece claro que la formación de trihaluros de antimonio es la causante del efecto inhibitor de las llamas aunque las vías para llegar a ese compuesto no quedan del todo claras. En cualquier caso, la formación del trihaluro de antimonio (SbX_3) parece concordar con el ratio óptimo de antimonio recomendado por la mayor parte de proveedores de productos retardantes a la llama halogenados.

Dentro de las diferentes propuestas de mecanismo para la sinergia halógeno/antimonio, destaca la siguiente³:



Se asocian dos funciones a los diferentes haluros de antimonio formados: el primero, es proveer una fuente de haluros de hidrógeno y el segundo es la formación de óxido de antimonio (Sb_2O_3) que actúa como inhibidor de la llama⁴, independientemente de la presencia de halógenos.

Hasta el momento sólo se han resaltado los mecanismos que ocurren en la fase gaseosa del sistema “polímero en combustión” aunque ciertos compuestos como las cloroparafinas basan su efecto en la fase condensada. Esto se debe a las interacciones que se dan en la pirólisis del polipropileno y en la composición de los volátiles emitidos en presencia de cloroparafinas.

2.2.2. COMPUESTOS HALOGENADOS MÁS EMPLEADOS

Los compuestos halogenados han procurado soluciones efectivas en la protección contra el fuego durante muchos años. Debido a cuestiones medioambientales relacionadas con estos compuestos existe una tendencia de investigación y desarrollo de nuevos compuestos no halogenados que sustituyan a los derivados halogenados. Esta tendencia no ha conseguido sustituir eficazmente todas las aplicaciones cubiertas por los antiguos aditivos, lo que implica que aún exista la necesidad de seguir comercializando este tipo de aditivos.

Dentro de los compuestos clorados comerciales, encontramos que los más extendidos son hidrocarburos clorados y compuestos cicloalifáticos clorados. Se caracterizan por su bajo coste y buena estabilidad UV pero sufren desventajas como la necesidad de usarse en cantidades elevadas, lo que desvirtúa las propiedades del plástico donde se aplican.

Los compuestos clorados más empleados son las cloroparafinas, disponibles en formato líquido o sólido dependiendo del contenido en cloro (entre un 30 y un 70%). Tienen propiedades plastificantes, estabilidad térmica limitada (hasta 220°C) y con tendencia a migrar a la superficie (*bleed-out*).

Los compuestos cicloalifáticos clorados son estables hasta 260°C y se han usado en múltiples aplicaciones como retardantes a la llama. El más empleado es el Dechlorane Plus®. Los compuestos clorados aromáticos tienen estabilidad hasta los 280 °C pero tienen un menor poder de retardo a la llama.

En cuanto a los compuestos bromados, normalmente éstos son retardantes más eficaces que los clorados y se emplean en menores concentraciones que éstos. Estos compuestos no tienen el efecto *bleed-out* pero presentan menor estabilidad a la luz y son más caros que sus homólogos clorados. Se pueden encontrar sustancias que actúan como reactivos y como aditivos.

Dentro de los aditivos bromados, los cicloalifáticos (hexabromociclododecano o dibromoetilidibromociclohexano) son los que mejor eficacia presentan y su estabilidad térmica es mejor que la de los aditivos alifáticos. En plásticos técnicos se emplean compuestos aromáticos debido a las altas temperaturas de procesado.

En cuanto a los aditivos reactivos, los más empleados son los basados en el tetrabromo bisfenol, tetrabromo anhídrido ftálico y dibromoneopentil glicol. Existen múltiples sustancias derivadas de éstas como aditivos reactivos presentes en el mercado y adaptadas a cada una de las aplicaciones a las que están destinados.

En la tabla Tabla 2 se recogen algunos de los aditivos más empleados junto con información útil sobre los mismos.

Tabla 2. Aditivos retardantes a la llama halogenados comerciales⁵

NOMBRE QUÍMICO	PROPIEDADES FÍSICAS	CONTENIDO DE HALÓGENOS	POLÍMEROS	PROVEEDORES (NOMBRE COMERCIAL)
<i>Bis(tribromophenoxy) ethane Brominated Epoxy Oligomers</i>	Punto fusión 223-228 °C Punto de reblandecimiento (105 – 158 °C)	70 % (Br) 49-54 % (Br)	ABS ABS, PBT, HIPS, PA	GLCC (FF-680) DSB (F-2000 series) DIC (Pratherm®)

NOMBRE QUÍMICO	PROPIEDADES FÍSICAS	CONTENIDO DE HALÓGENOS	POLÍMEROS	PROVEEDORES (NOMBRE COMERCIAL)
<i>Modified Brominated Epoxy Oligomers</i>	Punto de reblandecimiento (113 – 127 °C)	56% (Br)	ABS, PBT, HIPS, Textiles	DSB (F-3020)
<i>Brominated Polystyrene</i>	Punto de reblandecimiento (113 – 127 °C)	67 (Br)	PBT, PET, PA	PyroChek 68PB
<i>Chlorenic Anhydride (HET Acid)</i>	Punto fusion (235 – 239°C)	54.7 (Cl)	UPE	-
<i>Chlorinated paraffin Decabromo-biphenyl ether</i>	Punto de fusion (304-309 °C)	83 (Br)	HIPS, PBT, PE, PP PVC (aditivo en líquido)	Sytex ®(S-102) GLCC (DE-83) DSB (FR-1210)
<i>Decabromo-biphenylethane</i>	Punto de fusión (385-389°C)	82 (Br)	HIPS, PBT, PE, PP	Sytex® (S-8010)
<i>Dodecachloro pentacyclo octadeca-7, 15-diene</i>	Punto de fusión (350 °C)	65 (Cl)	PA, PBT	(Dechlorane Plus®)
<i>Dibromoneopentyl glycol</i>	Punto fusión (109-110 °C)	61 (Br)	PUR, UPE	DSB (FR-522)
<i>Ethylene-bis(5,6-dibromo-norbornane-2,3-dicarboximide)</i>	Punto ebullición (134 °C) Punto de fusión (294 °C)	45 (Br)	PP	Sytex ® (BN-451)
<i>Ethylene-bis (tetrabromonaphthalimide)</i>	Punto de fusión (450 °C)	67 (Br)	HIPS, PBT, PW, PP	Saytex® (BT-93)
<i>Halogenated polyetherpolyols</i>	Mezcla líquida	32 (Br) 6,5 (Cl) 1,1 (P)	PUR	IXOL® (B350)
<i>Hexabromo-cyclodecane</i>	Punto de fusión (175-195 °C)	74.7 (Br)	PS espumado, PP	Saytex® (HP-900) GLCC (CD-75P) DSB (FR-1206) DSB (FR-1208) GLCC (DE-79) DSB (FR 1808)
<i>Octabromo diphenil ether</i>	Punto de fusion (75-150 °C)	79 (Br)	ABS	GLCC (DE-79) DSB (FR 1808)
<i>Octabromotrimethyl phenyl indane</i>	Punto de fusion (230-250°C)	73 (Br)	HIPS, ABS, PA	GLCC (PO-64P)
<i>Poly(dibromophenylene ether)</i>	Punto de fusion (210 - 240 °C)	62 (Br)	PA	GLCC (PDBS-80)
<i>Poly(dibromostyrene)</i>	Punto de reblandecimiento (210 – 230 °C)	59 (Br)	PBT, PET, PA	DSB (FR-1205)
<i>Poly (pentabromo benzyl acrilate)</i>	Punto de fusion (190-210 °C)	70 (Br)	PBT	Saytex® (CP-2000) GLCC (BA-59) DSB (FR-1524) GLCC (BE-51)
<i>Tetrabromo-bisphenol-A</i>	Punto de fusion	58.5 (Br)	ABS, Resinas epoxy	Saytex® (HP-800) GLCC (PE-68) DSB (FG-3100) GLCC (BC52 y BC58)
<i>Tetrabromo-bisphenol-A bis(allyl ether)</i>	Punto de fusion (115-120 °C)	51.2 (Br)	PS	
<i>Tetrabromo-bisphenol-A bis(2,3-dibromopropyl ether)</i>	Punto de fusion (90-100 °C)	68 (Br)	PP	
<i>Tetrabromo-bisphenol-A carbonate oligomer phenoxy terminated</i>	Punto de fusion (210-260 °C)	51-58 (Br)	PBT	

NOMBRE QUÍMICO	PROPIEDADES FÍSICAS	CONTENIDO DE HALÓGENOS	POLÍMEROS	PROVEEDORES (NOMBRE COMERCIAL)
<i>Tetrabromophthalate diol</i>	Mezcla líquida	46 (br)	PUR	Saytex® (RB-79) GLCC (PHT4-DIOL)
<i>Tetrabromophthalic anhydride</i>	Punto de fusión (270-276 °C)	68.2 (Br)	UPE	Saytex® (RB-49) GLCC (PHT4)
<i>Tetradecabromodiphenoxybenzene</i>	Punto de fusión (>350 °C)	81 (Br)	PET, PA, PBT	Saytex® (S-120)
<i>Tribromoneopentyl alcohol</i>	Punto de fusión (65 °C)	73.8 (Br)	PUR	DSB (FR-513)
<i>Tribromophenol allyl ether</i>	Punto de fusión (74 °C)	64,2 (Br)	PS	GLCC (PHE-65)
<i>Tris(2,3-dibromopropyl isocyanurate)</i>	Punto de fusión (107 °C)	65 (Br)	PP	TAIC (6B)
<i>Tris(tribromoneopentyl) phosphate</i>	Punto de fusión (181 °C)	70 (Br) 3(P)	PP	CR-900 FG-3100 DKS SR-720 DSB FR-720
<i>Tris(tribromophenyl) cyanurate</i>	Punto de fusión (230 °C)	67 (Br)	HIPS, ABS	DKS SR-245 DSB FR-245

2.3. ADITIVOS RETARDANTES A LA LLAMA BASADOS EN FÓSFORO

El fósforo elemental y sus derivados han sido empleados durante varias décadas como retardantes a la llama pero por cuestiones de normativa han empezado a sustituir nichos de mercado que correspondían a los aditivos derivados de los halógenos. De hecho, en los últimos años se viene dando un gran esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevos compuestos basados en fósforo y combinaciones sinérgicas de éstos compuestos con derivados de nitrógeno, halógenos o cargas inorgánicas con efecto retardantes a la llama (nanoarcillas, nanotubos de carbono, etc.).

A pesar de que este tipo de compuestos pueden tener una alta eficacia, en ciertos polímeros como las poliolefinas y estirénicos, existen muchas dificultades encontrando alternativas a los derivados halogenados más empleados.

La relación entre estructura molecular y toxicidad de compuestos derivados del fósforo ha sido ampliamente investigada en los últimos años. Generalmente, estos compuestos tienen una toxicidad baja o media (si tenemos en cuenta los valores de dosis letal) aunque existen excepciones como el tricresilfosfato, con efectos neurotóxicos, o el tris(2,3-dibromopropil) fosfato con efectos mutagénicos. En cuanto a la toxicidad de los productos de combustión de materiales aditivados con estos compuestos, destaca el aumento de la concentración de CO liberada y, en ocasiones la formación de ácido cianhídrico.

En la industria de los retardantes a la llama para plásticos se puede observar la utilización de mezclas de retardantes a la llama en base fósforo con otros compuestos para explotar las sinergias que se producen entre ciertos grupos como derivados del fósforo y los halógenos o derivados del fósforo y los derivados del nitrógeno. El uso de retardantes a la llama basados en sales de amonio de oligómeros del ácido fosfórico es muy común en mezclas intumescentes para aplicación en materiales plásticos, especialmente poliolefinas. Además, en los últimos años se ha desarrollado gran

interés en el efecto de sustancias nanoscópicas en sistemas poliméricos con sustancias derivadas del fósforo, tanto aditivos y reactivos.

2.3.1. RETARDANTES A LA LLAMA INORGÁNICOS DERIVADOS DEL FÓSFORO

Dentro de este grupo encontramos fósforo rojo, fosfatos inorgánicos, compuestos organofosforados y compuestos clorofosforados. Este tipo de compuestos pueden ser introducidos en el plástico vía mezclado mecánico (aditivos) o bien por modificación de las cadenas poliméricas (reactivos). En el caso de los aditivos, normalmente se deben emplear cantidades importantes (un 30% o superior) para lograr un efecto en el comportamiento al fuego del material final, lo que provoca efectos colaterales en las propiedades mecánicas y físicas. En el caso de los aditivos reactivos los perjuicios causados sobre estas propiedades no son tan pronunciados aunque debido al precio y a cuestiones técnicas el tipo aditivo es mucho más empleado que el tipo reactivo.

FÓSFORO ROJO

El fósforo rojo es una forma polimérica del fósforo estable térmicamente hasta los 450 °C. Se trata de un retardante a la llama muy efectivo en polímeros que contienen oxígeno como los policarbonatos o PET. Es particularmente empleado en PA6,6 con fibra de vidrio donde la temperatura de procesamiento excluye a la mayor parte del resto de sustancias derivadas del fósforo.

El mecanismo de acción de este elemento no está claro, proponiéndose dos mecanismos alternativos o aditivos: formación de ácido fosfórico con la posterior deshidratación del polímero dando lugar a la capa carbonosa protectora o captación de radicales en la fase gaseosa impidiendo la reacción de combustión. Se ha detectado la formación de subproductos menos volátiles y la aparición de reacciones de entrecruzamientos que dan lugar a compuestos poliaromáticos, poco volátiles y combustibles.

El uso del fósforo rojo presenta varios problemas en todos los plásticos en los que se emplea debido a sus propiedades inherentes. El fósforo rojo reacciona con la humedad atmosférica para dar un gas muy tóxico llamado fosfina (PH_3) que provoca asfixia y la muerte en los casos más graves. La fosfina es, además, explosiva a bajas concentraciones en el aire, dando lugar a un dímero de fosfina. Se detecta por su olor mezcla entre ajo y pescado podrido.

Para poder afrontar estos problemas, el fósforo rojo se suministra en forma encapsulada con elevados contenidos en polímero (concentraciones de un 50% de fósforo). Aún así presenta el problema de la coloración que se ve limitada a negro o rojo.

Se emplea en la ignifugación de poliamidas con concentraciones bajas (un 7%). Las bajas concentraciones y por tanto su competitividad en cuanto a precio hacen que aún tenga mercado en la industria electrónica en Europa y Asia. Se emplea también en poliestirenos (15%), polietilenos (10%), PET (3%) y PC (1%). Los porcentajes en paréntesis son niveles indicativos de adición necesarios para UL 94 V0.

FOSFATOS DE AMONIO

La primera aparición de estas sustancias como retardantes de llama, está referida a la protección de textiles a principios del siglo XIX. Los fosfatos de amonio (fosfatos mono o diamonio) emplean ampliamente en productos celulósicos como papel, algodón o

madera siendo relativamente económicos. Estas sustancias presentan el gran inconveniente de su durabilidad debido a que son solubles en agua y por tanto susceptibles de ser eliminadas de los materiales por migración y solubilización.

Por otro lado, los polifosfatos de amonio tienen una solubilidad limitada en agua y poseen contenidos en fósforo elevados (hasta un 30%). Existen varias formas cristalinas de los polifosfatos de amonio, cada una con pesos moleculares, tamaño de partícula y solubilidades diferentes.

Estas sustancias son muy empleadas como ingrediente en formulaciones intumescentes como catalizador ácido en combinación con pentaeritritol (o uno de sus derivados) como carbonificante y melamina como espumante. Estos sistemas son especialmente eficaces en polímeros hidroxilados.

Otra forma de preparar mezclas intumescentes es la combinación de polifosfatos de amonio con resinas derivadas del nitrógeno (carbonificantes). Estas mezclas son eficaces en poliolefinas, EVA o polímeros basados en uretano.

2.3.2. RETARDANTES A LA LLAMA ORGANOFOSFORADOS

FOSFATOS Y FOSFONATOS

Existen una gran variedad de aditivos comerciales basados en derivados de fosfatos de aminas, tanto de origen natural como sintético. Como ejemplo, podemos encontrar las tres variaciones de fosfato de melamina: ortofosfato de dimelamina, ortofosfato de dimelamina y pirofosfato de melamina. De éstos, el último es el que menor solubilidad presenta en agua y con mayor estabilidad térmica.

Los ésteres de fosfatos del ácido fosfórico (alquilos, arilos o sus mezclas) son una importante familia dentro de los aditivos retardantes a la llama basados en fósforo. El trietilfosfato es un líquido incoloro con un punto de ebullición entre 209 y 218°C con un 17% de fósforo muy empleado en ignifugación de poliésteres y celulósicos. Tienen efectos plastificantes a bajas temperaturas por lo que se emplea también para impartir esta propiedad en poliésteres o compuestos vinílicos. Mezclas de triarilfosfatos con PBDPO (*pentabromodiphenyl oxide*) se emplean en sistemas poliméricos como PPO, HIPS, ABS/PC y otros plásticos de ingeniería.

Las mezclas de ésteres, como el isopropilo bifenil fosfato o el tert-butilfenil fosfato, se emplean como aditivos retardantes a la llama y plastificantes para plásticos de ingeniería. Estas sustancias, comparadas con los derivados triario, cuentan con menor eficacia en la protección contra el fuego pero tienen la ventaja de emitir menos humo al arder.

Se observa también el uso de mezclas de dimetil metilfosfonatos con poliésteres halogenados y otros retardantes halogenados. El dietil etilfosfonato tiene un mayor punto de ebullición y es menos susceptible a interacciones negativas con las sustancias halogenadas alifáticas, como agentes espumantes o catalizadores basados en aminas.

FOSFATOS Y FOSFONATOS HALOGENADOS

En esta clase de aditivos, los halógenos contribuyen a la ignifugación aunque por su contenido menor en fósforo, el efecto final es similar al resto de sustancias derivadas del fósforo. Los halógenos además mejoran la durabilidad de los compuestos

fosforados y disminuyen las cantidades necesarias mejorando así la economía de los materiales ignifugados con respecto a los que emplean sustancias derivadas del fósforo únicamente.

Ejemplos de estas sustancias son el Tris(2-cloroetil) fosfato, el tri(1-cloroetil) fosfato, 1,3-dicloro-2-propanol fosfato y bis(2-cloroetil) 2-cloroetilfosfonato. Estos compuestos son bastante compatibles con la mayoría de polímeros con grupos polares. Existen diferencias en cuanto a viscosidad, solubilidad, estabilidad a la hidrólisis y puntos de fusión entre estos compuestos y la eficacia depende generalmente de propiedades estructurales además del ratio halógeno:fósforo.

Estos aditivos tienen su principal fuente de aplicación en poliuretanos rígidos (espumado y normal), polímeros termoestables y polímeros con fibras o harinas de madera.

FOSFATOS Y FOSFONATOS CÍCLICOS, DÍMEROS Y OLIGÓMEROS

Este grupo incluye varios compuestos pero solo tres derivados del 2-cloroetil difosfato han sido comercializados. Presentan muy bajas volatilidades, buena estabilidad térmica y resistencia a la hidrólisis lo que los hace aplicables en espumados flexibles de célula abierta.

Por otro lado, el pentaeritriol fosfato presenta una gran capacidad de formar capas carbonificadas debido a la presencia del pentaeritriol en su estructura molecular. Se trata de un sólido de alto punto de fusión que actúa como retardante a la llama intumescente para poliolefinas. Ciertas combinaciones sinérgicas de estos aditivos con polifosfatos amónicos se han desarrollado principalmente para su aplicación en elastómeros basados en uretanos.

Por último, se pueden encontrar productos comerciales basados en oligómeros cíclicos de fosfonatos con diferentes grados de complejidad estructural. Estos productos se emplean como retardantes a la llama en poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, poliamidas 6, y en recubrimientos textiles.

OXIDOS DE FOSFINA

Estos compuestos suelen tener mayores cantidades de fósforo que los ésteres aromáticos de fósforo y por tanto presentan mejores eficacias. Dentro de este grupo encontramos el óxido de trifenilfosfina (retardante a la llama eficaz en muchos polímeros) u óxidos de fosfina con grupos hidróxido (específicos para PP).

2.3.3. RETARDANTES A LA LLAMA REACTIVOS

Este tipo de sustancias presenta varias ventajas con respecto al grupo de aditivos, como son: no se eliminan del polímero al estar anclados químicamente a él; presentan una buena dispersión si se añaden durante la polimerización lo que implica el uso de menores cantidades; al usar menos cantidades las propiedades del plástico se ven menos afectadas; por último, no forman fases diferentes a las presentes en el polímero, cuestión muy útil en aplicaciones de hilatura.

En cualquier caso, el uso de estas sustancias también puede ocasionar problemas como el aumento de precio, la modificación de los procesos industriales convencionales, o la pérdida de cristalinidad por la introducción de grupos funcionales que presentan impedimentos estéricos.

Existen soluciones comerciales para varios plásticos basados en la modificación de las estructuras con monómeros que contienen fósforo. Dentro de estas soluciones, las más relevantes se pueden encontrar para PET (para fibras), PA6 y PA6,6, acrílicos, PS y poliolefinas. Es importante remarcar que estos polímeros, pese a conseguir buenas protecciones frente al fuego presentan propiedades mecánicas inferiores debido a la pérdida de cristalinidad que dependerá del tipo y la cantidad de reactivo añadidos.

2.4. ADITIVOS RETARDANTES A LA LLAMA BASADOS EN NITRÓGENO

Los compuestos derivados del nitrógeno representan un grupo pequeño pero con un rápido crecimiento debido a cuestiones de toxicidad e impacto en el medio. Hoy por hoy, las principales aplicaciones se basan en espumas flexibles de poliuretano (melaminas), en poliamidas (cianuratos de melamina) y en pinturas intumescentes (melamina y dicianidamida).

Sus principales ventajas son la baja toxicidad, se presentan en estado sólido, en caso de incendio no se producen dioxinas ni sustancias ácidas y la emisión de humos es mucho menor que con otras sustancias. Otra ventaja importante es la falta de interacción de estos compuestos con los estabilizantes empleados en plásticos, a diferencia de muchas sustancias halogenadas. El principal problema es que las altas dosis necesarias de estos aditivos implican pérdidas en las propiedades mecánicas de los plásticos donde se aplican. Los materiales plásticos retardados con derivados del nitrógeno no presentan problemas de reciclabilidad ya que estos compuestos son estables a altas temperaturas y permiten varios ciclos de procesado.

Los aditivos retardantes a la llama basados en nitrógeno se pueden considerar que no dañan el medio ambiente ya que no añaden por sí mismos ningún elemento diferente al que se encuentra de forma normal en los polímeros donde se aplican, poliuretanos o poliamidas. En cuanto a la gestión de los residuos, pueden ser tratados como fertilizantes al contener mayoritariamente fósforo y nitrógeno, al igual que éstos. Por último presentan un precio relativamente moderado en relación a otros retardantes a la llama.

Se cree que los aditivos basados en nitrógeno actúan por varios mecanismos: en la fase condensada, la melamina se transforma en estructuras con alto nivel de entrecruzamiento lo que provoca la formación de una capa carbonificada y no combustible. Además, se libera amoníaco en una reacción endotérmica lo que actúa como sumidero del calor producido en la llama y como diluyente de los gases combustibles.

2.5. ADITIVOS RETARDANTES A LA LLAMA BASADOS EN SISTEMAS INTUMESCENTES

La palabra intumescente procede del latín *intumescere* que significa “hincharse”, lo que describe muy bien el comportamiento de estos sistemas. Los materiales que contienen sistemas intumescentes al ser calentados dan lugar a espumados que forman superficies carbonificadas, cuya densidad disminuye en función de la temperatura, que protegen el material del flujo de calor y de la llama.

Al margen de posibles efectos en la fase gaseosa, los sistemas intumescentes se basan en efectos en la fase condensada. Estos sistemas actúan interrumpiendo la combustión en las primeras etapas evitando la degradación térmica y la emisión de gases combustibles.

En un sistema intumescente, normalmente una sustancia basada en fósforo descompone justo antes de que empiece la descomposición del polímero. Esto ofrece una contribución en la fase gas comparable a los retardantes a la llama halogenados. Aunque los compuestos derivados del fósforo son los más empleados, se pueden encontrar soluciones comerciales basadas en otras sustancias como el boro. En cualquier caso, el efecto con más impacto es la formación de la capa carbonizada y su hinchamiento.

Estos sistemas se pueden emplear en un gran número de polímeros como poliamidas, poliésteres, poliolefinas, epoxi y estirénicos. Las mayores áreas de aplicación son piezas inyectadas para el sector eléctrico y electrónico.

2.5.1. FUNDAMENTOS DE LOS SISTEMAS INTUMESCENTES

Un sistema intumescente está compuesto generalmente por tres grupos de sustancias: una fuente ácida, un agente de carbonificación y un agente hinchante o espumante.

Como regla general se puede establecer la siguiente secuencia en el funcionamiento de sistemas intumescentes:

- Se libera ácido inorgánico entre 150 y 250°C dependiendo de su origen y otros compuestos.
- El ácido esterifica los componentes ricos en carbono a temperaturas ligeramente superiores a las de liberación del ácido.
- La mezcla de materiales funde durante la esterificación (o antes).
- El éster descompone vía deshidratación y da lugar a la formación de un residuo carbonoso inorgánico.
- Se liberan gases de las reacciones anteriores y sus productos de descomposición (en particular aquellos productos procedentes de la descomposición del agente espumante). Estos gases causan el espumado del residuo carbonoso.
- Se produce la gelificación y solidificación. Este sólido tiene la forma de una espuma multicelular.

En la Tabla 3 se muestran ejemplos de componentes para sistemas intumescentes.

Tabla 3. Ejemplos de componentes de sistemas intumescentes

FUENTE ÁCIDA	AGENTE DE CARBONIFICACIÓN
<i>Fuente de ácidos inorgánicos</i>	Almidón
Fosfórico	Dextrinas
Sulfúrico	Sorbitol, manitol
Bórico	Pentaeritriol (monómero, dímero, trímero)
<i>Sales de amonio</i>	Resinas de fenol y formaldehído
Fosfatos, polifosfatos	Metilol de melamina
Boratos, poliboratos	Polímeros que formen residuos carbonosos entrecruzados
Sulfatos	
Haluros	
<i>Fosfatos de amina o amida</i>	AGENTES DE HINCHAMIENTO

Productos de reacción de urea o guanidil	Urea
Urea con ácido fosfórico	Resinas de urea-formaldehído
Fosfato de melaminas	Diciandiamida
Productos de reacción de amonio con P_2O_5	Melamina
Compuestos organofosforados	
Tricresil fosfatos	
Alquil fosfatos	
Haloalquifosfatos	

Un sistema intumescente ha de ser optimizado en términos de propiedades físicas (propiedades de la capa carbonosa, expansión, viscosidad,...) y químicas (estabilidad térmica, reactividad...) para poder llevar a cabo una labor de protección efectiva.

2.5.2. SISTEMAS INTUMESCENTES COMERCIALES

La Tabla 4 recoge algunas de las soluciones comerciales más empleadas en el sector del plástico. Esta lista no es exhaustiva y de ella se deduce el uso de cuatro grupos principales de sustancias: fosfatos, fosfinatos, boratos y grafito expandible.

Tabla 4. Algunas soluciones comerciales basadas en intumescencia.

TIPO	MARCA COMERCIAL	PROVEEDOR	EJEMPLOS DE APLICACIÓN
Polifosfato de amonio	AP 420	Clariant	Gelcoats
Polifosfato de amonio recubierto	AP 760		Poliiolefinas para E&E/construcción y transporte
Sales de fosfinato de aluminio	OP 1230/1240		PA de altas prestaciones y poliésteres para E&E
Sales de fosfinato de aluminio + polifosfato de melamina	OP1310		PA parar E&E
Sales de fosfinatos de zinc	OP950		Poliésteres para aplicaciones textiles
Polifosfato de amonio (formas cristalinas I y II)	FR CROSS C40	Budenheim	Poliiolefinas para E&E, PU y PE
Fosfatos de melamina	BUDIT 310		Resinas de poliéster insaturado
Boratos de melamina	BUDIT 313		En combinación con fosfato de melamina para resinas fenólicas
Polifosfato de amonio encapsulado	BUDIT 3000		Poliiolefinas para E&E/construcción y transporte
Polifosfato de melamina	MELAPUR 200	CIBA	PA66 con fibra de vidrio, epoxies,

TIPO	MARCA COMERCIAL	PROVEEDOR	EJEMPLOS DE APLICACIÓN
			mezclas con otros FR
Polifosfato de amonio	Antiblaze MC	Albermale	Formulaciones de pinturas, recubrimientos, sellantes...
Intumescentes basados en fósforo/nitrógeno	Rheogard 1000 y 2000	Chemtura	PP
Grafito expandible	Expandable Graphite	Inca	Recubrimientos, juntas
Grafito expandible	GrafGuard	GrafTech	Plásticos, espumas y recubrimientos

2.5.3. NUEVOS AVANCES EN SISTEMAS INTUMESCENTES

Los nuevos sistemas intumescentes son mucho más eficaces y están basados en efectos sinérgicos entre varias sustancias. El trabajo realizado por varios investigadores ha venido demostrando que la adición de pequeñas cantidades de minerales como zeolitas⁶, arcillas naturales⁷ o boratos de zinc⁸ pueden provocar aumentos drásticos en el comportamiento de ciertos sistemas intumescentes.

La presencia de nanocargas aumenta el efecto sinérgico de estos sistemas al modificar el comportamiento químico y físico de la capa carbonosa al ser expuesta a llamas o flujos de calor. Estas sustancias se añaden en cantidades inferiores al 1% y tienen un papel fundamental en la formación de nuevas especies, en la estabilización de la capa carbonizada y en la modificación de las propiedades reológicas de esta capa⁹.

El mecanismo por el cual las nanocargas aportan un efecto sinérgico a los sistemas retardantes a la llama no está completamente dilucidado. Los estudios realizados indican la posibilidad de que se pueda dar una reacción entre las nanocargas y algunos de los componentes de los sistemas intumescentes con la principal consecuencia de una estabilización de la capa carbonizada. Hasta el momento sólo se han observado interacciones físicas que permiten el refuerzo de la capa carbonizada y evitan la formación de grietas por las que escapan los gases combustibles mejorando así el comportamiento final.

2.6. ADITIVOS RETARDANTES A LA LLAMA BASADOS EN SUSTANCIAS INORGÁNICAS

Constituye el grupo de aditivos retardantes de la llama más vendidos. Aproximadamente el 50% de los retardantes de llama comercializados corresponden a este grupo. Las principales razones para su elevado consumo son su bajo precio comparado con el resto de aditivos FR, su baja toxicidad y la baja corrosión que se produce. Además, las emisiones de humo en presencia de estos aditivos suelen verse reducidas con respecto a otros FR.

Dentro de los aditivos FR inorgánicos destaca el hidróxido de aluminio como el aditivo FR más vendido, con aplicación en múltiples termoplásticos, termoestables y elastómeros con temperaturas de procesamiento por debajo de los 200°C. Para aplicaciones donde se requieran mayores temperaturas, como en plásticos técnicos, el empleo del dihidróxido de magnesio está muy extendido debido a la mayor estabilidad térmica del mismo. Estos dos hidróxidos están disponibles comercialmente en múltiples formatos (tamaño de partícula, distribución de tamaños, recubrimientos) y la selección de las propiedades de dichos aditivos tendrá una gran influencia sobre el comportamiento del material final.

La mayor desventaja de estos aditivos viene dada por las elevadísimas cantidades necesarias para alcanzar efectos apreciables sobre la protección al fuego de los materiales. Esto provoca una reducción drástica en las propiedades mecánicas de los polímeros, afectando también a la procesabilidad y reología de las mezclas. La pérdida de estas propiedades puede ser minimizada seleccionando convenientemente los elementos de la formulación así como el recubrimiento de los aditivos FR inorgánicos.

Las cargas inorgánicas de tipo hidróxidos metálicos, hidratos y carbonatos basan sus efectos FR en la descomposición endotérmica de la carga, que enfría la fase condensada, y a la liberación de gases no combustibles que diluyen los gases procedentes de la pirólisis del polímero, que sí que son combustibles. Además se considera que el residuo inorgánico restante puede actuar como barrera térmica además de tener un papel en la reducción de la emisión de humos.

Las siguientes propiedades se pueden considerar necesarias para una sustancia inorgánica comercial aplicable como FR para plásticos:

- Descomposición endotérmica en el rango de temperaturas de 100 a 300°C con la liberación de un 25% en peso de agua u otro gas no combustible, dependiendo del polímero, su mecanismo de descomposición y su resistencia inherente a la combustión.
- Buena disponibilidad y a bajo precio.
- Baja toxicidad
- Disponible en tamaños de partícula pequeños, con morfología definida y capaces de ser usados a altas concentraciones.
- Bajos niveles de solubilidad, sales extraíbles y impurezas que puedan causar interacciones (como catalizadores de degradación de polímeros).
- Incoloros.

En la Tabla 5 se citan algunas de las sustancias que cumplen con todas o la mayoría de estas propiedades.

Tabla 5. Aditivos FR inorgánicos.

Material	Temperatura de descomposición °C	Entalpía de descomposición kJ/g · 10 ³	Contenido en volátiles		
			Total	Agua	CO ₂
Nesquehonita	70-100	1750	71	39	32
Hidróxido de aluminio	180-200	1300	34,5	34,5	0
Carbonato de magnesio, hidromagnesita	220-240	1300	57	19	38
Dawsonita sódica	240-260	-	43	12,5	30,5
Hidróxido de magnesio	300-320	1450	31	31	0
Carbonato de	340-350	-	56	9	47

magnesio subhidratado					
Hidróxido de calcio	430-450	1150	24	24	0
Bohemita	340-350	560	15	15	0
Fosfato de magnesio octahidratado	140-150	-	35,5	35,5	0
Sulfato de calcio dihidratado (yeso)	60-130	-	21	21	0

2.6.1. HIDRÓXIDO DE ALUMINIO (ATH)

Existen varios métodos en la fabricación de este tipo de cargas y las propiedades obtenidas dependen en gran medida del método escogido. El método más empleado es el proceso Bayer a partir de la bauxita que ofrece productos a precios muy bajos debido a la posibilidad de este proceso de combinar la obtención de grados para FR además de otros grados de producción mucho más masiva para la producción de alúmina. Los materiales obtenidos por este método suelen ser sometidos a un post proceso de molienda, dando tamaños finales de partícula de 1,5 a 35 micras. Sin embargo, este tipo de ATH posee una morfología de tipo planar con partículas irregulares lo que provoca que no sean aptas para una gran parte de aplicaciones.

La segunda gran fuente de ATH en el mercado procede de la precipitación de una disolución purificada de aluminato de sodio. Esta precipitación se hace en condiciones tales que se pueda controlar el tamaño y forma de partícula, eliminando el proceso de molienda. Los tamaños de partícula típicos en este tipo de grado de ATH van desde 0,25 hasta 3 micras.

Existen por tanto múltiples grados con tamaños de partícula y morfologías muy diferentes. Existen además grados con distribuciones de tamaño muy estrechas para aplicaciones donde se requiere introducir altas cantidades de esta carga. Por último, los diferentes tratamientos superficiales disponibles para cada tipo de polímero permiten minimizar las pérdidas de propiedades en el material final.

2.6.2. HIDRÓXIDO DE MAGNESIO (MDH)

Se trata de la segunda carga en volumen de ventas después del ATH. Es una carga más cara que la anterior pero su elevada estabilidad térmica hace posible su aplicación en polímeros con temperaturas de procesamiento de hasta 300°C.

Existen múltiples procesos y variaciones de éstos para producir diferentes grados de MDH, con diferentes propiedades en función del proceso escogido. Los grados más económicos se producen a partir de la molienda de la brucita que normalmente se encuentra con impurezas y cierto color además de una reducida estabilidad térmica comparada con la del hidróxido de magnesio refinado. Estos grados son aptos para aquellas aplicaciones donde el precio es fundamental y la estabilidad térmica y color no son requerimientos.

Por otro lado, se pueden producir grados de MDH a partir de la precipitación de agua de mar pretratada para eliminar la sales de bicarbonato. A partir de este método se generan partículas con alta superficie específica que tienden a formar agregados. Otras formas de preparar el hidróxido de magnesio es a partir de soluciones

concentradas de cloruro de magnesio y a partir de serpentinita. A partir de estos métodos se obtienen partículas con baja superficie específica y morfología planar.

A través de variaciones de los métodos anteriores se pueden obtener grados con tamaños de partícula y morfologías controladas para aplicaciones con mayores demandas en cuestión de procesabilidad y propiedades mecánicas. En desarrollos recientes se han obtenido hidróxidos de magnesio de tamaño nanométrico con ventajas en cuanto a la reducción de las cantidades necesarias y en las propiedades mecánicas de los materiales finales.

2.6.3. OTRAS CARGAS INORGÁNICAS

Sin tener en cuenta el ATH y el MDH, las cargas inorgánicas más importantes son los carbonatos de magnesio básicos. Estos productos están relacionados con la hidromagnesita que se compone de una mezcla de carbonato de magnesio e hidróxido de magnesio. Este material descompone a temperaturas a partir de 220°C con una pérdida de peso de un 57%. Esto en principio lo convertiría en un retardante a la llama idóneo para muchos polímeros, pero su morfología poco adecuada y su relativo alto precio hacen que su presencia en el mercado sea limitada.

Las bohemitas son hidróxidos de aluminio parcialmente descompuestos, donde dos tercios del agua ha sido eliminado. A pesar de que se comercializa como retardante a la llama su efectividad es menor que el ATH aunque parece que posee cierto potencial en mezclas con otros retardantes a la llama inorgánicos¹⁰.

La bohemita es un óxido de aluminio hidratado (AlOOH) y su fuente de procedencia mayoritaria es la bauxita, mineral empleado en la obtención del aluminio. Se trata de una sustancia libre de halógenos y cuyo principio de acción es mayoritariamente físico. El óxido de aluminio hidratado descompone dando alúmina y agua y absorbiendo calor de la reacción de combustión. El agua producto de la descomposición actúa como diluyente del oxígeno dificultando a su vez la reacción de combustión.



Dada su estructura laminar, similar a la montmorillonita, puede tener un papel importante a la hora de promover la carbonización aunque presenta pero comportamiento que, por ejemplo, el hidróxido de aluminio. Realmente, tiene una efectividad muy limitada (entalpía de descomposición es menor que el hidróxido de aluminio y que la del hidróxido de magnesio) haciendo necesaria la adición de cantidades muy elevadas para conseguir un efecto notable.

Las hidrotalcitas presentan propiedades similares a las de los ATH pero su elevado precio limita su aplicabilidad en el sector plástico.

2.6.4. NANOCARGAS INORGÁNICAS

Actualmente existe un gran interés en el desarrollo de nanocargas inorgánicas para la mejora de la protección al fuego en plásticos. Existen un gran número de publicaciones demostrando los grandes incrementos en propiedades mecánicas, reducciones en inflamabilidad de los materiales que se pueden obtener bajo ciertas condiciones de preparación de estos materiales.

Al margen de que se hayan obtenido grados micrométricos de las cargas anteriormente mencionadas, se está prestando especial atención a partículas y sustancias que en principio y por sí solas no aportan un mecanismo de acción contra la combustión de los polímeros. Sin embargo cargas como el POSS, silicatos o nanotubos de carbono se han demostrado eficaces en la reducción de los niveles de aditivo empleados para conseguir un determinado comportamiento frente al fuego.

Aunque este tipo de estrategias parecen tener interés en la protección de plásticos, en la fecha de escritura de esta guía no existe ningún grado comercial a escala nanométrica de las sustancias consideradas cargas FR inorgánicas, como ATH o MDH. Sin embargo, sí que existen soluciones comerciales en el campo de los coaditivos para mejorar el comportamiento a la llama, como MWCNT, nanoarcillas,... aunque su precio limita de momento la entrada en el mercado de los FR de estos materiales.

2.6.5. SINERGISMOS EN CARGAS INORGÁNICAS

Existen múltiples combinaciones retardantes a la llama entre cargas inorgánicas y otras sustancias que se han reportado como sinérgicas en la bibliografía por su superior comportamiento comparado con la suma de los efectos individuales de los compuestos que incluye la mezcla.

En la Tabla 6 se pueden encontrar alguno de estos ejemplos:

Tabla 6. Diferentes sinergias en cargas inorgánicas FR

Coaditivo	Carga inorgánica	Polímero	Efecto
Trióxido de antimonio / Borato de zinc	ATH	PVC (flexible)	Reducción de las cantidades necesarias / Reducción de humos
Compuestos borados (Borato de zinc / Borato de calcio)	ATH	EVA	Mejora la resistencia al fuego con bajos niveles de coaditivo.
MDH/ATH	ATH	PVC	Reducción en la inflamabilidad / Rango de temperaturas más amplio de liberación de vapor de agua
	MDH	PVC	Mejora en la barrera térmica
Compuestos de molibdeno (Óxido de Mo / Sales de Mo)	ATH	PVC	Reducción de la inflamabilidad y la emisión de humos
	MDH	PVC	Aumento de la capa carbonizada
Fósforo Rojo	ATH	-	Reducción de cantidades de aditivo
	MDH	-	Supresión de la formación de fosfina / Bajos niveles de coaditivo
Compuestos derivados de la silicona	ATH	Poliolefinas	Reducción de la inflamabilidad y la emisión de humos
	MDH	Poliolefinas	Mejora de la procesabilidad y propiedades mecánicas
Fibras de PANI	ATH	Poliolefinas	Mejora de la capa carbonizada
	MDH	Poliolefinas	Reducción de los niveles de carga
Óxidos de metales de transición	ATH	Poliolefinas	Reducción de los niveles de carga
	MDH	Poliolefinas	Limitaciones por color / Potencialmente tóxico

Las combinaciones de MDH y ATH pueden mejorar el comportamiento con respecto a la misma cantidad de dichas sustancias de forma individual. Este efecto está basado en la ampliación del rango de temperaturas (180 – 400 °C) en las que se produce la reacción endotérmica¹¹.

2.7. ADITIVOS RETARDANTES A LA LLAMA BASADOS EN DERIVADOS DEL SILICIO

El desarrollo de compuestos basados en la química del silicio se ha visto motivado por la necesidad de sustituir las soluciones halogenadas. Los retardantes a la llama basados en la química del silicio están considerados como sustancias respetuosas con el medio ambiente debido a la reducción del impacto comparado con otras soluciones más clásicas. Existen una gran variedad de sustancias dentro de este grupo: siliconas, silanos, silsesquioxanos, sílice y silicatos.

2.7.1. DERIVADOS DE LAS SILICONAS Y LOS SILANOS

Las siliconas son polímeros sintéticos con la fórmula general $(R_mSi(O)_{4-m/2})_n$, donde $m=1-3$ y $n \geq 2$. Este tipo de sustancias presentan bajas tasas de liberación de calor al descomponer con un incremento bajo de dicha tasa al aumentar el flujo de calor externo. Una de las causas se atribuye a la formación de una capa de ceniza de sílice. Estas partículas de sílice constituyen uno de los principales productos de descomposición de las siliconas en la fase gaseosa.

De acuerdo con estudios realizados sobre sistemas que contienen derivados de siliconas como retardantes a la llama se han detectado dos modos de gasificación: la volatilización de especies moleculares procedentes del polímero y la volatilización de moléculas procedentes de la degradación inducida de los polímeros vía reagrupamiento de los grupos siloxano. El primer caso es predominante en oligómeros de silicona de cadena corta mientras que el segundo modo se da en siliconas de mayor peso molecular^{12,13}.

Existen desarrollos publicados en varios polímeros sobre los efectos de mejora de los aditivos basados en siliconas. Uno de ellos analiza la mejora de estos aditivos sobre varios grados de PC, observándose un aumento en la tasa de liberación de calor (*HRR, Heat Release Rate*)¹⁴. Otro caso de mejora en las propiedades de resistencia al fuego se da en la introducción de polidimetilsiloxano (PDMS) en la estructura del PU, obteniéndose mejores comportamientos en la estabilidad térmica del material final, comparado con el PU sin PDMS, y una mejora en los valores del índice de límite de oxígeno (LOI)¹⁵.

Uno de los casos donde ha resultado ser especialmente eficaz el uso de siliconas es en etilen butilen acetato (EBA) con carbonato de calcio. En estos sistemas se han detectado importantes mejoras al emplear elastómeros basados en siliconas tanto en la tasa de liberación de calor (el pico máximo se reduce un 75% aproximadamente) como en el LOI (cambia de 18 a 30)¹⁶. Este tipo de comportamiento se ha asociado a un efecto intumescente¹⁷.

Sin embargo, no todos los sistemas obtienen mejoras de la introducción de siliconas en sus formulaciones. El uso de siliconas en PS y PMMA da lugar a mejoras marginales en el comportamiento al fuego¹⁸ de los materiales finales lo que

desaconseja su uso debido a que el aumento de precio no justifica las mejoras obtenidas.

Los silanos tienen un papel fundamental en la modificación superficial de las cargas, no solo en retardancia a la llama. El empleo de este tipo de tratamientos mejora la capacidad de dispersión y la interacción de las cargas con los polímeros donde se introducen lo que se traduce en un mejor comportamiento final y en la reducción de las cantidades necesarias para obtener un determinado comportamiento frente al fuego.

2.7.2. POSS (POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE)

Este tipo de sustancias presenta una estructura intermedia entre las siliconas y la sílice. Este grupo de compuestos poseen una estructura poliédrica basada en silicio y oxígeno con una gran estabilidad térmica. La funcionalidad de estas moléculas se la confieren sustituyentes orgánicos situados en cada esquina del esqueleto Si-O.

Estas moléculas se pueden incorporar a sistemas poliméricos a través de mezclado físico, grafteado o copolimerización dando lugar a nanoestructuras en el material, que aportan propiedades intermedias entre los polímeros y las cerámicas. Existen múltiples estudios recientes que detectan mejoras mecánicas, en estabilidad térmica y en la inflamabilidad de materiales poliméricos combinados con POSS^{19,20,21}.

2.7.3. SILICE Y SILICATOS

La sílice y los silicatos se han introducido en el sector de los FR como alternativa en la fase gas de los derivados halogenados. Dentro de este grupo, la combinación de gel de sílice y carbonato potásico ha sido la que más éxito ha obtenido hasta la fecha. Esta combinación ha sido probada en un amplio grupo de polímeros (PP, PA, PMMA, PVA, PS, celulosa) con efectividad en la protección de estos materiales²².

También existen estudios que evalúan la influencia de las diferentes propiedades de la sílice (morfología, área superficial, concentración de silanol y tratamiento superficial) en las propiedades finales de protección contra el fuego del polipropileno y polietileno oxidado²³. De estos estudios se deriva que el mejor comportamiento lo presentan, por este orden, gel de sílice, *fumed silica* y por último *fused silica*.

Se han detectado a su vez comportamientos sinérgicos entre la sílice y otros retardantes a la llama. El uso combinado de sílice con sistemas intumescentes basados en el polifosfato de amonio y pentaeritrol provoca mejoras en el HRR²⁴. Si además se emplea alúmina en combinación con los componentes antes mencionados, la mejora en las propiedades es mucho más pronunciada.

Dentro del grupo de los silicatos, las zeolitas han demostrado aportar un efecto de mejora en la protección de polímeros al aumentar la estabilidad térmica de los polímeros donde se introduce dado su efecto catalítico sobre las sustancias carbonosas y fosfocarbonosas²⁵.

2.8. ADITIVOS RETARDANTES A LA LLAMA BASADOS EN BORO

Los compuestos derivados del boro son retardantes a la llama bien conocidos, especialmente el bórax y el ácido bórico que se vienen empleando tradicionalmente en

la ignifugación de compuestos celulósicos. Sin embargo, el uso en plásticos de compuestos borados como el borato de zinc, pentaborato de amonio, borato de melamina, óxido bórico, fosfato de boro y otros boratos metálicos comienza a principios de los años 80.

De todos los compuestos borados, el que mayor importancia tiene como retardante a la llama en polímeros es el borato de zinc, especialmente el borato de zinc patentado por la empresa BORAX®. Este compuesto, comercialmente llamado Firebrake® ZB, presenta estabilidad térmica hasta los 300 °C, a diferencia de otros boratos. Nuevos desarrollos por parte de BORAX® diseñados para su uso en plásticos técnicos han dado lugar a grados anhidros estables hasta 500°C (Firebrake 500) y 415 °C (Firebrake 415).

Estas sustancias son retardantes a la llama multifuncionales ya que pueden actuar como retardantes a la llama, supresores de humo, supresores del efecto *afterglow* (incandescencia que se puede dar al apagarse la llama), y constituyen agentes anti-arco (propiedad especialmente útil en aplicaciones eléctricas/electrónicas).

En polímeros que contienen halógenos, la eficacia del borato de zinc depende del tipo de halógeno (aromático vs. alifático y aditivo/reactivo) y del tipo de polímero. Se conoce de ciertas aplicaciones donde se sustituye el óxido de antimonio por el borato de zinc debido al efecto de supresión de humos de éste último con respecto al primero. Este último caso es común en PVCs donde la sustitución parcial del óxido de antimonio por borato de zinc se traduce en un efecto sinérgico en la protección contra el fuego además de mejorar considerablemente la emisión de humos. En PVC flexible, la sustitución de los óxidos de antimonio puede ser total con una mejora en las propiedades.

En PA6,6 reforzada con fibra de vidrio, el borato de zinc se ha venido empleando de forma extendida como sustituto del óxido de antimonio manteniendo las propiedades FR. Adicionalmente, el borato de zinc posee una gran aceptabilidad en aplicaciones eléctrico/electrónicas debido a su mejor comportamiento en lo que se refiere al CTI (*Comparative Index Tracking*) pudiéndose alcanzar valores de 600V. También en poliolefinas, el borato de zinc encuentra su aplicación en la sustitución del óxido de antimonio, mejorando la formación de la capa carbonizada y reduciendo la emisión de humos.

Otro derivado del boro con aplicación como retardante a la llama es el óxido bórico o ácido bórico anhidro. Esta sustancia funde a una temperatura de 450-460 °C y es especialmente útil combinada con PTFE o PVDF. Esta sustancia se emplea con éxito en PPE, HIPS, PEEK y PEI y junto con fósforo rojo en PA6,6 reforzada con fibra de vidrio.

Existen una gran cantidad de compuestos derivados del boro que tienen o parecen tener un efecto de protección contra el fuego en sistemas poliméricos pero apenas unas pocas soluciones comerciales han surgido de estas sustancias. Entre estos compuestos se pueden encontrar: borosilicatos, fluoroboratos, polifosfatos de boro, combinaciones de nitrógeno y boro, boratos metálicos,...

3. PROTECCIÓN CONTRA EL FUEGO DE POLÍMEROS

3.1. POLIOLEFINAS

Las poliolefinas constituyen un grupo muy amplio de polímeros caracterizados por su procedencia de monómeros olefínicos. Dentro de este grupo encontramos los plásticos más importantes, desde un punto de vista del mercado del plástico, como son el polipropileno y el polietileno en todas sus formas. Otros polímeros poliolefínicos son el EVA poli(etilen-vinil-acetato), EPR (caucho etileno-propileno), PB (polibuteno), PIB (poliisobutileno) o las poliolefinas elastoméricas.

Dentro de este amplio grupo de polímeros podemos encontrar diferentes propiedades en cada uno de las poliolefinas, empezando con la morfología y agrupamiento de las cadenas poliméricas hasta las propiedades de resistencia química, estabilidad a la temperatura y muchas otras.

Los polímeros poliolefínicos alifáticos presentan calores de combustión similares a los de los combustibles basados en hidrocarburos. Además, estos compuestos tienden a arder con escasa formación de residuos carbonizados no combustibles si no se mezclan con promotores de la carbonización.

El polipropileno (PP) posee una dificultad añadida debido a su elevado grado de cristalinidad, lo que provoca que al añadir una cantidad importante de aditivos retardantes a la llama se aumente la fragilidad y se reduzcan las propiedades mecánicas en general. Por otro lado, poliolefinas con grados menores de cristalinidad como EPDM, copolímeros poliolefínicos o elastómeros dieno- generalmente aceptan cantidades mayores de aditivos sin sacrificar en la misma medida las propiedades mecánicas del material final.

A continuación se citan los aditivos retardantes a la llama más empleados además de algunos con un gran potencial de desarrollo para este grupo de polímero.

- Hidróxidos metálicos y otros compuestos inorgánicos

El **trihidróxido de aluminio** constituye la solución más empleada a la hora de mejorar las propiedades de resistencia al fuego de las poliolefinas. Los niveles de adición típicos de esta sustancia oscilan entre el 50 y el 65% del peso total del material.

Se están haciendo continuos desarrollos para disminuir las cantidades necesarias de este material para alcanzar una determinada clasificación. El empleo de níquel o borato de zinc como coaditivos han demostrado mejores comportamientos que el uso de únicamente ATH pudiéndose rebajar la cantidad de esta última sustancia hasta en un 15%.

El uso del **dihidróxido de magnesio** está reservado para las aplicaciones donde se requiere una mayor estabilidad térmica que la del ATH ya que su precio es más elevado. Además, existen muchos grados diferentes en el mercado con diferentes propiedades lo que se traduce en diferentes comportamientos en el material final.

Al igual que el ATH, el MDH necesita un 65% aproximadamente para conseguir clasificación UL94 V0 en poliolefinas pero los tratamientos que se aplican a estas

partículas junto con el empleo de sinérgicos, como el borato de zinc, pueden disminuir considerablemente estas cantidades.

- Compuestos halogenados

Como ya se ha comentado, este tipo de compuestos incluye derivados del bromo y del cloro, ya que los derivados del flúor y del yodo generalmente no son aptos para su aplicación en plásticos como aditivos. El flúor sí que ha encontrado una aplicación en materiales resistentes al fuego a través de los fluoropolímeros como el teflón y sus derivados. Estos compuestos son no combustibles al generar fluoruro de hidrógeno en la combustión lo que inhibe la aparición de llamas. Su principal aplicación se encuentra en la formulación de cubiertas de cables eléctricos. Otra aplicación de los polímeros fluorados (marginal desde el punto de vista del mercado) es su uso como aditivo antigoteo en formulaciones plásticas donde su uso no supera el 0,5% en peso de la formulación final.

En cuanto al uso de aditivos basados en cloro, destacan dos principalmente sobre los demás: las cloroparafinas y el Dechlorane® Plus.

Las ventajas de las **cloroparafinas** son su bajo coste, facilidad de proceso y en cloroparafinas de alto peso molecular la ausencia de blooming (efecto por el cual el aditivo sobresaturado en el plástico tiende a migrar a superficie). El uso de estos aditivos suele estar limitado a 230 °C por cuestiones de estabilidad pero esta temperatura permite su uso en la mayor parte de las poliolefinas. Al igual que el resto de compuestos halogenados, presentan una notable sinergia cuando se usan de forma conjunta con óxidos de antimonio. Por las propiedades ya comentadas, las parafinas cloradas de mayor interés industrial son las de cadena larga (C₂₂-C₂₆).

Una formulación típica en PE para la obtención de V0 podría ser la siguiente: 24phr de Chlorez® 700 y 10phr de trióxido de antimonio. Una formulación típica en PP para obtener V0 (1,6 mm) podría ser 53,75% PP, 25% Chlorez 700 SS, 7% Sb₂O₃, 10% elastómero poliolefínico, 3% sulfuro de zinc, 0,75% estabilizantes y 0,5% de estearato de calcio.

Otro efecto positivo de las cloroparafinas es su efecto compatibilizante para cargas inorgánicas en poliolefinas, lo que incluye ATH y MDH.

El **Dechlorane® Plus** es un sólido de alta temperatura de fusión que habitualmente se emplea en poliamidas, aunque su uso original fue para poliolefinas, especialmente en aplicaciones donde se requieren bajas emisiones de humo. El mecanismo de acción de esta sustancia implica la promoción de la formación de residuos carbonizados no combustibles, además de inhibición en la formación de la llama.

Una formulación típica conteniendo Dechlorane® Plus para la obtención de la clasificación V0 en polietileno de baja densidad, podría ser la siguiente: 60 phr Dechlorane® Plus, 10 phr Sb₂O₃ y 10 phr de borato de zinc²⁶.

El uso combinado de Dechlorane® Plus con aditivos bromados da lugar a un efecto sinérgico acusado lo que permite reducir las cantidades necesarias de aditivo para alcanzar una determinada clasificación. Por ejemplo, una formulación en PP reforzado con fibra de vidrio para obtener V0 en 1,6 mm sería PP (50,6%), Dechlorane® Plus (10,3%), 8,1% DBPO, 10% Sb₂O₃, 5% borato de zinc y 1% Irganox 1010. Este tipo de sinergia puede ser observado también en polietileno.

En poliolefinas distinguimos dos clases de compuestos bromados: alifáticos y aromáticos. Los compuestos alifáticos se emplean para conseguir clasificaciones V2 en PP debido a la liberación de compuestos bromados a bajas temperaturas. Para mejorar la clasificación hasta V0 se emplean combinaciones de compuestos alifáticos y aromáticos debido a la mejor estabilidad de éstos últimos lo que permite inhibir la combustión durante un rango de temperaturas mayor.

El **óxido de decabromodifenilo (DBDPO)** es un polvo blanco con un contenido en Br de un 83% que funde a una temperatura cercana a los 350°C. Se comercializa principalmente por Albermale con el nombre comercial de Saytex y por Chemtura con el nombre DE83R aunque existen otros fabricantes que lo comercializan. Este aditivo posee un precio bajo y seguramente sea el aditivo de mayor uso en poliolefinas como retardante a la llama.

En LDPE se pueden alcanzar clasificaciones V2 con un 6% de DBDPO (y 2% de Sb_2O_3) siendo necesario aumentar ligeramente estos niveles con el uso de LLDPE y aún más con el HDPE (aprox. 8%). La cantidad necesaria dependerá mucho del índice de fluidez y de la densidad del polímero base. Para alcanzar V0 en cualquiera de los tipos de PE un buen punto de partida sería un 22% de DBDPO (más un 6% de Sb_2O_3). Si los PE se encuentran entrecruzados las cantidades necesarias aumentarán. En polipropileno, las concentraciones necesarias disminuyen. ICL-IP recomienda emplear un 4,8% de su grado FR-1210 con un 1,6% de Sb_2O_3 .

El **decabromodifeniletano (EBPB)** es un sólido blanco más estable que el DBDPO (hasta 360°C). Tiene un comportamiento muy similar al DBDPO pero permite usar la clasificación “libre de PBDE” con cierto interés desde el punto de vista medioambiental. Actualmente, este producto se viene comercializando por Saytex® 8010 y más recientemente por Chemtura en su grado Firemaster 2100.

El **tetrabromobisfenol A (TBBA)** es uno de los aditivos más empleados en el mundo como FR, aunque su uso en poliolefinas no está tan extendido. Se comercializa por muchos fabricantes a un precio reducido lo que lo hace candidato para aplicaciones de bajo coste donde la decoloración pueda ser tolerada (no es estable a la luz UV). Una formulación recomendada por ICL-IP muestra que se puede alcanzar una clasificación V2 con un 5,2% TBBA más un 1,7% de Sb_2O_3 .

El **hexabromociclododecano (HBCD)** contiene un 74,7% de Br y funde alrededor de los 186 °C. Esta temperatura de fusión varía ampliamente de un grado comercial a otro debido a que se suministran mezclas de isómeros, que en función de las proporciones tendrán un punto de fusión. Para su uso en polipropileno se emplean grados especiales estabilizados ya que los inestabilizados se emplean en poliestireno expandido o en el sector textil.

El uso del trióxido de antimonio se ha venido empleando de forma clásica como sinérgico de los compuestos halogenados, aunque existen una serie de inconvenientes asociados a su uso. Las alternativas más empleadas son el borato de zinc o derivados del estaño.

- Derivados del fósforo

Aunque los derivados del fósforo encuentran su mayor aplicabilidad en polímeros que contienen oxígeno en sus cadenas (PU, PA, epoxies,...) se detecta su uso como coaditivos en mezclas intumescentes donde el donante de oxígeno se introduce artificialmente.

Una de las **soluciones intumescentes** que más éxito ha encontrado para poliolefinas ha sido la basada en partículas finamente divididas de polifosfato de amonio junto con resinas basadas en nitrógeno con capacidad de crear capas carbonizadas no combustibles. Estas soluciones se han venido empleando en poliolefinas, EVA, elastómeros y recubrimientos. La mayor parte de las soluciones comerciales se diferencian en las sustancias que emplean como carbonizantes, obteniéndose mejores resultados en función de la sustancia usada.

Ejemplos de aplicación de estas mezclas son el empleo de Budit® 3076 en PP para obtener una clasificación V0 con un 27.5-30% en peso. En cualquier caso, estas soluciones presentan el inconveniente de su solubilidad en agua lo que les hace perder gran parte de su efecto al sumergirse en agua (o con exposición a ambientes húmedos). En cualquier caso, nuevos grados más menos solubles en agua han sido desarrollados, principalmente mediante el recubrimiento de las mezclas.

Los **fosfatos de melamina** también constituyen soluciones intumescentes en poliolefinas. Aunque inicialmente han sido diseñados para su aplicación en recubrimientos, han encontrado su aplicación para poliolefinas en productos como el Melapur 200 de BASF (antes CIBA). Presentan la ventaja sobre las soluciones basadas en polifosfatos de amonio en su menor solubilidad en agua y menores deposiciones en el molde además de tener una mayor estabilidad térmica.

Se ha demostrado que sustancias como el borato de zinc o el talco pueden tener efectos sinérgicos al ser empleadas conjuntamente con sistemas intumescentes basados en fósforo²⁷.

Otras soluciones comerciales son el Budit® 3118 y 3118F especialmente formulados para obtener buenos acabados en Films y láminas. Los grados de Chemtura, Reogard 1000 y 2000 están especialmente diseñados para su uso en PP e incluyen la novedad de contener montmorillonita modificada en la formulación. Clasificaciones de V0 se pueden alcanzar con 19% de aditivo (incluye un 0,8% de montmorillonita).

Aunque el mecanismo asociado al **fósforo rojo** desaconseja su uso en poliolefinas se han reportado clasificaciones de V2 con tan sólo un 2,5% de este aditivo²⁸. Para evitar el manejo de esta sustancia en forma de polvo (es muy inflamable) se recomienda el uso de masterbatches. La empresa Italmatch ofrece una gama de masterbatches en varios polímeros como OO, EVA o PA6,6. Este último es especialmente útil en PP debido a que la PA6,6, actúa como promotora de la carbonización.

- Grafito expandible

El uso de grafito expandido en poliolefinas comprende principalmente el sector del cable. Este tipo de aditivo, cuyo mecanismo es físico, se emplea en combinación otros retardantes a la llama como el polifosfato de amonio. Tiene su mejor comportamiento cuando se añade en forma de gránulos con tamaños no muy pequeños (alrededor de 80 mesh) ya que su uso en forma de partículas muy pequeñas no es efectivo dado su mecanismo. Tiene el principal inconveniente de que aporta un color gris mate a los materiales donde se añade y aumenta la electroconductividad, lo que en ciertas aplicaciones (cables) no es deseable. Además, se produce una reducción en las propiedades a impacto por lo que su uso en materiales elastoméricos es recomendable.

Se pueden conseguir clasificaciones V0 (1,6 mm) en EVA con un 15phr de polifosfato de amonio y 10phr de grafito expandible²⁹.

- Nanocompuestos

El mejor ejemplo de aplicación exitosa de nanocompuestos en retardancia a la llama es el uso de montmorillonita tratada con amonios cuaternarios en combinación con ATH o MDH. Esto permite la reducción de los niveles de FR necesarios lo que se traduce en un aumento de la flexibilidad y de la producción. Esta formulación tiene especial interés en el sector del cable.

Uno de los principales inconvenientes asociados al uso de arcillas naturales es el contenido en hierro de éstas lo que puede provocar degradaciones aceleradas debido al efecto catalítico del Fe sobre las poliolefinas.

Existen grados comerciales de nanohidróxidos metálicos (Akzo Nobel, Perkalite®) que a bajos niveles de adición (1-5%) mejoran en gran medida el uso de MDH en poliolefinas³⁰.

La aplicación de nanotubos de carbono y nanofibras (más económicas) está en constante desarrollo debido a que estos aditivos añadidos en bajas concentraciones promueven la formación de capas carbonizadas estables³¹.

3.2. POLI(CLORURO DE VINILO)

Este polímero se trata del tercero del mundo en volumen de ventas debido a su bajo coste, gran versatilidad y estabilidad al envejecimiento. Normalmente se trabaja como homopolímero, pero el copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo también tiene importancia junto con el PVC clorado, éste último en tuberías y conducciones.

El PVC no se encuentra nunca en estado puro, salvo al final de la polimerización, debido a la gran cantidad de aditivos que se necesitan para su procesado. De hecho, el PVC puro es difícilmente inflamable y dejará de arder en el momento en el que se retire la fuente de ignición. El PVC puro tiene un 56,8% de cloro y un LOI de 47, muy superior al resto de polímeros (17-26)³².

Las formulaciones basadas en PVC rígido generalmente requieren ayudas de proceso, estabilizantes, y modificadores de impacto. En construcción se trata del plástico más empleado, encontrando productos en perfilería, pavimentos, tubería, etc. Posee buena estabilidad a la luz (según el pigmento empleado) y reducida estabilidad térmica. La mayor limitación de estos materiales con respecto a su comportamiento al fuego reside en la emisión de humos, debido a su elevada toxicidad y corrosividad.

Las propiedades al fuego del PVC plastificado dependen en gran medida de la cantidad y tipo de plastificante usado, normalmente ftalatos aunque también se encuentran ésteres, adipatos, citratos y poliésteres u oligómeros de ésteres. El PVC plastificado encuentra focos de aplicación en cables, suelos, envases, partes de automóvil, elementos del hogar y un largo etcétera. Algunas de estas aplicaciones requieren un comportamiento al fuego específico y muchas de ellas también tienen requerimientos en cuanto a la emisión de humos.

Existen dos aproximaciones clásicas para la protección del PVC plastificado: uso de óxidos de antimonio y el uso de plastificantes menos inflamables o no inflamables, principalmente plastificantes basados en fosfatos y tetrahaloftalatos. Nuevos desarrollos apuestan por el uso de plastificantes de alto peso molecular, menos volátiles, y en algunas ocasiones conteniendo derivados del bromo. Con estas

indicaciones el comportamiento al fuego se puede comparar al del PVC rígido y en algunos casos al de los flouropolímeros³³.

3.3. POLIAMIDAS

Las poliamidas comercialmente más importantes son la poliamida 6, la poliamida 66, la poliamida 6,10, la poliamida 11 y la poliamida 12. Estos polímeros contienen cadenas de ácido carboxílico y amida que pueden estar formadas por un solo componente como el ácido aminocarboxílico o sus lactamas (PA6: ϵ -caprolactama; PA11: ácido 11-aminoundecanoico; PA12: ácido 12-aminododecanoico). También se dan poliamidas de varios componentes como la PA66 (hexametilendiamina con ácido adípico) o la PA6,10 (hexametilen con ácido sebácico).

Las principales ventajas de las poliamidas son su elevada flexibilidad en el diseño, estética, buen comportamiento mecánico a bajas y altas temperaturas y facilidad de reciclado. Las principales aplicaciones en las que se emplean las poliamidas son: conectores, fusibles, interruptores, bobinas, elementos de electrodomésticos para el hogar, componentes de automoción (reforzados con fibra de vidrio).

Estos compuestos arden con un color azul y amarillo en los bordes con chisporroteo y burbujeo del polímero, formándose una capa carbonosa y suelen extinguirse rápidamente cuando se alejan del rango de acción de la fuente de ignición. Los gases de combustión presentan un olor similar a cuerno quemado. Durante la combustión se da la descomposición térmica de las poliamidas vía escisión de las cadenas dando lugar a residuos carbonosos y productos volátiles como amoníaco, nitrilos, aminas, cetonas cíclicas, ésteres, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

El contenido en nitrógeno de las poliamidas les confiere cierto comportamiento ignífugo aunque no es suficiente para alcanzar los estándares requeridos. El uso de ignífugos reactivos se da raras veces, siendo los aditivos ignífugos los más empleados. Actualmente, las sustancias más empleados para la ignifugación de PA son:

- Compuestos halogenados

Aunque estos compuestos aún siguen siendo empleados dada su alta eficacia comparada con los aditivos no halogenados y su precio más competitivo que los compuestos FR no halogenados, en el caso de las poliamidas su uso no está muy extendido debido a la alta eficacia de otros sistemas no halogenados (que no se da en otros plásticos) y a cuestiones de normativa, regulaciones y medio ambiente.

En el sector eléctrico/electrónico (E&E), no es común encontrar materiales basados en poliamidas ignifugadas con aditivos halogenados, debido a la influencia negativa que tienen éstos sobre el CTI (*Conductive Tracking Index* – valor del voltaje a partir del cual se forman caminos conductores con aspecto carbonizado en la superficie del plástico que imposibilitan el uso de la pieza). Este parámetro es crítico dadas las aplicaciones aislantes de los elementos de poliamida fabricados para este sector.

La estrategia de selección de un aditivo bromado debe tener en cuenta los siguientes aspectos: cantidad de bromo y tipo de compuesto, estabilidad térmica del compuesto, propiedades de envejecimiento (incompatibilidades, aceleradores de reacciones de degradación, etc.), características del procesado (compuestos en estado líquido/sólido a la temperatura de procesado), tasa de migración del compuesto, regulaciones a cumplir y coste en producto.

Entre la gran variedad de compuestos bromados disponibles para la ignifugación de poliamidas distinguimos:

Óxido decabromodifenilo (DBPO): Se trata de uno de los compuestos bromados más empleados para la ignifugación de plásticos técnicos dada su elevada estabilidad térmica (hasta 350 °C), su elevado contenido en Br (más de un 80%). Este aditivo no presenta buena estabilidad al color en aplicaciones expuestas a la luz del sol y se comercializa normalmente en formato micronizado para mejorar su eficacia. Ha sido un aditivo que ha estado en la cuerda floja debido a regulaciones europeas hasta que por fin se ha permitido su uso sin restricciones en EU. De hecho, Noruega llegó a prohibir su uso hasta finales del 2008. Su empleo es mayoritario para la PA 6, mientras que en la PA 6,6 su uso está menos extendido debido a la estabilidad térmica y a cierta decoloración durante el procesado.

Poliestireno bromado: Ha ido sustituyendo al DBPO en ciertas aplicaciones, sobre todo en el sector E&E dado que los materiales finales conservan buenas propiedades eléctricas (CTI). Posee buena estabilidad térmica, similar a la del DBPO, pero su eficacia como FR es menor que la de otros compuestos bromados. Tiene contenidos en Br de un 67% y los aspectos medioambientales relacionados con esta sustancia son mucho menos problemáticos que en el caso del DBPO.

Compuestos epoxies bromados: Estos compuestos sólo son efectivos en poliamidas si la cantidad de grupos epoxi es muy reducida ya que se pueden producir reacciones entre los grupos amina de las poliamidas y grupos epoxi. Poseen una gran eficacia debido a su naturaleza polimérica y química pudiendo alcanzar UL 94 V0 con contenidos totales de Br algo menores al 10%.

Al igual que en el resto de polímeros, los compuestos halogenados se suelen añadir junta a otras sustancias sinérgicas, principalmente el trióxido de antimonio (Sb_2O_3) u otros como óxido de hierro, borato de zinc u óxido de zinc.

Aunque es imposible ofrecer porcentajes recomendados de adición de compuestos bromados en poliamidas debido a la gran cantidad de factores que intervienen, sí que se puede ofrecer un valor de punto de partida a partir del cual comenzar la formulación. Este valor para la poliamida 6 se encuentra en el 13% en el caso del DBPO y un 16% en el caso del poliestireno bromado.

Los compuestos clorados se emplean, al igual que los bromados, con sinérgicos metálicos que reducen la cantidad necesaria de FR en la formulación. Aunque en PA 6,6 muchas veces se elimina el óxido de antimonio a favor de otros compuestos metálicos con el fin de aumentar la estabilidad térmica de la formulación.

Las formulaciones más comunes en PA6 (para UL 94 V0 en aplicaciones E&E donde se necesitan altos valores de CTI) son aquellas que contienen aproximadamente un 16% de retardante clorado, 4% de borato de zinc y un 2% de óxido de antimonio, sulfuro de zinc, fosfato de zinc o estannato de zinc. Se puede obtener la clasificación UL 94 V0 con un 12% de retardante clorado, 1,5% de borato de zinc y 1,5% de óxido de hierro. En general se observa un mejor funcionamiento en cuanto a rendimiento cuando se emplea borato de zinc y óxido de hierro que con cualquier otra combinación de sinérgicos metálicos. Si lo que se persigue son altos valores de CTI se deben emplear compuestos de zinc en la formulación.

En el caso de la PA 6,6 con fibra de vidrio la ignifugación se hace más dificultosa siendo necesario emplear más cantidad de aditivos para V0 o V1.

- Bohemitas

En cuanto a su aplicación en poliamidas, en principio, se pueden esperar los siguientes problemas:

Exceso de rigidez: las poliamidas son de por sí plásticos muy rígidos. La incorporación de cargas inorgánicas a niveles tan elevados puede provocar una rigidización excesiva que dificulte el procesado de la misma o que incumpla los requisitos de servicio.

Degradación de la poliamida por hidrólisis. La descomposición de la bohemita dando lugar a agua puede dar lugar a la degradación de la poliamida por hidrólisis. Las poliamidas son sensibles a la degradación por hidrólisis, por lo que para evitarlo emplearemos varias vías:

- Empleo de los materiales bien secos: todos los materiales se secarán según indicaciones de la ficha técnica para asegurar que el aporte externo de agua es mínimo.
- Uso de aditivos anti-hidrólisis. Existen ciertos grados de aditivos como los antioxidantes o los *chain-extenders* que evitan la degradación durante el procesado del material. Estos aditivos deben ser empleados según indica el fabricante.

La principal aplicación es en disipadores térmicos para circuitos impresos dada la alta conductividad térmica y baja conductividad eléctrica de esta sustancia. Los principales proveedores de bohemita para plásticos son Nabaltec (APIRAL® AOH) y SASOL (PURAL® y CATAL®). Existen otros proveedores de bohemita y otros hidróxidos metálicos, aunque generalmente no son grados destinados a su aplicación en plásticos.

Normalmente, los grados de estos materiales destinados a su uso en plásticos poseen tratamientos superficiales que permiten que las propiedades finales sean mejoradas notablemente. Entre estos tratamientos se encuentran el uso de silanos, titanatos y derivados de los ácidos grasos. También se pueden emplear lubricantes y dispersantes aunque teniendo en cuenta el efecto que éstos producen sobre la resistencia al fuego del material final.

- Hidróxido de magnesio

Estos aditivos no suelen ser empleados en poliamidas ya que su estabilidad térmica no es lo suficientemente elevada para poder procesarse sin degradación a las temperaturas de procesado de las poliamidas.

Sin embargo, Nabaltec dispone de unos grados en los que se mezcla hidróxido de magnesio dihidratado con bohemitas (APIMAG AOH) cuya temperatura de descomposición los hace aptos para su uso en poliamidas 6 sin refuerzo o con muy poco refuerzo.

Normalmente se requieren niveles de adición cercanos al 50% y los problemas de procesado son los mismos que en el caso de las bohemitas, cuando no son aún más importantes.

- Derivados del fósforo

Los **fosfinatos** presentan buenas propiedades de resistencia a la llama por sí solos aunque también presentan una notable sinergia cuando se emplean junto a sustancias orgánicas que contienen nitrógeno. Estos productos son comercializados de forma exclusiva por Clariant con el nombre de Exolit OP. Los grados para poliamida son:

- Exolit OP 1312 y 1314: diseñados para poliamidas 6 y 6/6 reforzadas con fibra de vidrio.
- Exolit OP 1230: diseñados para poliamidas de altas prestaciones reforzadas.

La actividad de estos compuestos se centra en la fase condensada como promotores de la formación de una capa carbonosa que aísla el plástico de la zona de combustión. Los niveles de adición de estos compuestos, según Clariant, van de un 15 a un 18% para los grados OP 1312 y OP 1314 y de un 12 a un 15% para el grado OP 1230.

Estos compuestos están diseñados para aplicaciones E&E ya que permiten conservar en cierta medida las propiedades mecánicas de las poliamidas a la vez que dejan intactas sus propiedades eléctricas (especialmente el Comparative Tracking Index, CTI, en más de 600V). Electrical Tracking es un fenómeno que se da en materiales aislantes sometidos a elevados voltajes por el que se crean caminos conductores carbonizados en la superficie del material que impiden el comportamiento aislante del mismo.

Estos aditivos presentan además buenas propiedades de flujo (fácil dosificación), no aportan color al compuesto (polvo color blanco) y mantienen la densidad original de la PA. En principio, no se recomienda de forma específica el uso de ningún coaditivo para el procesado de estas sustancias en poliamidas (ayudas de proceso, antioxidantes, antihidrólisis, lubricantes, etc.)

El **polifosfato de melamina** es una sal de melamina y ácido fosfórico que aprovecha el efecto sinérgico de la melamina (compuesto con un alto contenido en nitrógeno) y el polifosfato (compuesto con alto contenido en P). Esta sustancia es estable hasta 350 °C momento en el cual se descompone endotérmicamente “robando” calor a la fuente de ignición y por tanto, retardando la combustión. El ácido fosfórico liberado crea un recubrimiento aislante que protege el polímero de la combustión además de formar una capa carbonosa que reduce la cantidad de oxígeno presente en la interfase. La melamina liberada provoca un efecto intumescente al hinchar la capa carbonosa formada por el polifosfato, aumentando su eficacia.

A diferencia del cianurato de melamina, esta sustancia está recomendada en poliamidas 6,6 cargadas con fibra de vidrio donde su eficacia aumenta con respecto a la poliamida 6. Este aumento de eficacia se debe en buena parte a la mayor cantidad de oxígeno presente en la cadena de la PA 6,6 con respecto a la PA 6.

Las cantidades necesarias de polifosfato de melamina ascienden hasta el 25% en peso para PA 6,6 reforzadas con FV para alcanzar la clasificación UL 94 V0.

Aunque la estabilidad de este compuesto suele ser mayor que el cianurato de melamina, bajo cizalla se observa una disminución de la estabilidad térmica al igual que en el cianurato. Por esta razón, las estrategias de procesado y los problemas asociados a este aditivo son los mismos que en el caso del cianurato de melamina.

El uso del **resorcinol bis (difenilfosfato) (RDP)**, en poliamidas está muy restringido a ciertas aplicaciones donde la ignifugación sea especialmente complicada y se haga necesaria una fuente de fósforo extra en el sistema. De hecho, su principal acción es

la de aportar fósforo que trabajará de forma sinérgica con el nitrógeno de otros aditivos, e incluso con el de las propias cadenas de poliamida, para dar lugar a una capa carbonosa protectora. La estabilidad de dicha capa se mejora con la formación de compuestos N-P mejorando la eficacia del sistema de ignifugación.

Son aditivos en formato líquido, por lo que se hace necesaria una bomba de inyección de líquidos para su procesamiento. Presentan problemas de volatilidad cuando se trabaja a las temperaturas de procesamiento de las poliamidas y pueden provocar efecto lubricante lo que limita su uso.

El **fósforo rojo** encuentra su principal aplicación en poliamidas, donde su mecanismo de acción de este elemento no está claro proponiéndose dos mecanismos alternativos o aditivos: formación de ácido fosfórico con la posterior deshidratación del polímero dando lugar a la capa carbonosa protectora o captación de radicales en la fase gaseosa impidiendo la reacción de combustión. Se ha detectado la formación de subproductos menos volátiles y la aparición de reacciones de entrecruzamientos que dan lugar a compuestos poliaromáticos, poco volátiles y combustibles.

El uso del fósforo rojo presente varios problemas en todas las resinas en las que se emplee debido a sus propiedades inherentes. El fósforo rojo reacciona con la humedad atmosférica para dar un gas muy tóxico llamado fosfina (PH_3) que provoca asfixia y la muerte en casos graves. La fosfina es, además, explosiva a bajas concentraciones en el aire, dando lugar a un dímero de fosfina. Se detecta por su olor mezcla entre ajo y pescado podrido. Para poder afrontar estos problemas, el fósforo rojo se suministra en forma encapsulada con elevados contenidos en polímero (concentraciones de un 50% de fósforo). Aún así queda el problema de la coloración que se ve limitada a negro o tonos rojizos.

Se emplea en la ignifugación de poliamidas con concentraciones bajas (un 7% para V0 en 1,6 mm). Las bajas concentraciones y por tanto su competitividad en cuanto a precio hacen que aún tenga mercado en la industria electrónica en Europa.

- Cianurato de melamina

Se trata de una sustancia basada en nitrógeno que normalmente se encuentra formando parte de preparados retardantes a la llama, actuando como sinérgico del polifosfato de amonio u otros compuestos del fósforo. Debido a la composición de las poliamidas, el cianurato de melamina puede ser empleado sólo, siendo especialmente efectivo como retardante a la llama en poliamidas sin o con refuerzo de fibra de vidrio. La estabilidad térmica del cianurato de melamina, mayor que la de la melamina, llega hasta los 320 °C haciéndola apta para su empleo en poliamidas con temperaturas de procesamiento inferiores.

El cianurato de melamina posee varios mecanismos que reducen o inhiben la reacción de combustión del plástico. En primer lugar, se produce la disociación de la sal de melamina y el ácido cianhídrico de forma endotérmica lo que consume el calor de la combustión impidiendo que esta continúe y se propague. Además, a los 350 °C se produce la sublimación endotérmica de la melamina, reduciendo el calor disponible para la reacción de combustión. La descomposición de los vapores de melamina también es un proceso endotérmico. Por su parte, el ácido cianhídrico acelera la descomposición del polímero provocando que aumente la fluidez y que el plástico fluya lejos de la zona de combustión.

Al margen de la retirada de calor de la zona de combustión por los fenómenos endotérmicos asociados a la descomposición de este compuesto, se produce un

efecto de dilución de los gases combustibles y el oxígeno presentes en la fase gaseosa de la zona de combustión. Los vapores de melamina descomponen en amoníaco, gas no combustible que a partir de una concentración límite, retarda y dificulta la reacción de combustión. Por otra parte, los vapores de melamina no descompuestos a amoníaco presentan sólo un 40% del calor de combustión comparados con los hidrocarburos. Con respecto a la fase condensada, la melamina provoca la formación de una capa carbonosa en un proceso intumescente.

En el caso de las poliamidas, la elección del cianurato de melamina como aditivo retardante a la llama, supone una serie de ventajas: el aditivo no añade elementos diferentes a los presentes en el polímero, el mecanismo de acción del aditivo complementa el del polímero y los niveles necesarios de aditivo son bajos, favoreciendo el aspecto económico del material.

Polímero	Clasificación	Cantidad recomendada
Sin refuerzo	UL94 V-0	6-12%
Carga mineral	UL94 V-0	13-15%
Con fibra de vidrio (PA 6)	UL94 V-2	15-20%
Con fibra de vidrio (PA66)	UL94 V-0	25%

Otras ventajas añadidas al uso de cianurato de melamina en poliamidas son: reducción de problemas de corrosión asociados a los aditivos halogenados (durante toda la vida útil del producto) además de contar con una mejorada reciclabilidad. Por último, pero no menos importante, la emisión de gases tóxicos y humos se ve reducida con respecto a poliamidas ignifugadas con aditivos halogenados de forma muy notable, debido a las diferencias en el mecanismo de acción de los aditivos.

Entre los principales proveedores de cianurato de melamina para plásticos podemos encontrar: Buddenheim (Budit®), BASF (Melapur®), ICL-IP (FR-6120), entre otros, contando con varios grados en función de las granulometrías y los tratamientos superficiales.

3.4. POLIALQUILEN TEREFTALATOS (PET/PBT)

Estos polímeros son poliésteres con alto contenido en oxígeno en sus cadenas en lo relevante a resistencia al fuego y estrategias de ignifugación. Las estrategias de ignifugación deben ser escogidas en función de su aplicación final, que en el caso del PET suelen ser tres: lámina plana y Films, envases (botellas) y fibras. La aplicación más difícil y común es en el caso de las fibras donde los aditivos convencionales no pueden ser aplicados y se emplean métodos alternativos como la impregnación, inmersión, empleo de resinas modificadas o de aditivos específicos.

El PBT es empleado en la fabricación de conectores para la industria E&E, muchas veces reforzado con fibra de vidrio. En este tipo de polímeros aún existen grandes diferencias en cuanto a comportamiento de los aditivos halogenados y no halogenados, siendo los primeros mucho más empleados.

En cuanto a su comportamiento en combustión, cabe destacar que estos compuestos arden con una llama luminosa, chisporroteante que deja residuo carbonoso. Estos compuestos al arder funden y forman una ligera capa carbonosa como residuo. El

humos que se desprende tienen una ligera coloración azul con un olor dulce e irritante. La degradación térmica de estos compuestos se da por un mecanismo de ruptura de cadenas y los principales productos de descomposición son aldehídos, ácido tereftálico, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

En general, los aditivos más empleados para la ignifugación de PBT y PET son:

- Compuestos bromados

La estrategia de selección de un aditivo bromado debe tener en cuenta los siguientes aspectos: cantidad de bromo y tipo de compuesto, estabilidad térmica del compuesto, propiedades de envejecimiento (incompatibilidades, aceleradores de reacciones de degradación, etc.), características del procesado (compuestos en estado líquido/sólido a la temperatura de procesado), tasa de migración del compuesto, regulaciones a cumplir y coste en producto.

Entre la gran variedad de compuestos bromados disponibles para la ignifugación de poliésteres termoplásticos distinguimos:

Carbonato de Tetrabromobisfenol A: Este compuesto, usado sinérgicamente con óxidos de antimonio, se encuentra en varios grados comerciales. Chemtura comercializa estos compuestos bajo los grados BC-52, BC-52HP y BC-58. Estos grados presentan la ventaja de no migrar pero tienen cierta tendencia a la degradación con el envejecimiento térmico. El uso de montmorillonitas modificadas junto con un coaditivo teflonado disminuye las cantidades necesarias para alcanzar la clasificación UL V0³⁴. En ciertas aplicaciones donde se emplean poliésteres termoplásticos no se recomienda el uso del trióxido de antimonio ya que se cree que puede tener influencia sobre el mecanismo de degradación del PET. En su lugar se emplea el antimonio de sodio.

Óxido decabromodifenilo (DBPO): Se trata de uno de los compuestos bromados más empleados para la ignifugación de plásticos técnicos, especialmente PBT, dada su elevada estabilidad térmica (hasta 350°C), su elevado contenido en Br (más de un 80%) y su bajo coste. Este aditivo no presenta buena estabilidad al color en aplicaciones expuestas a la luz del sol y se comercializa normalmente en formato micronizado para mejorar su eficacia. Ha sido un aditivo que ha estado en la cuerda floja debido a regulaciones europeas hasta que por fin ha sido permitido su uso sin restricciones en EU. De hecho, Noruega llegó a prohibir su uso hasta finales del 2008.

Poliestireno bromado: Ha ido sustituyendo al DBPO en ciertas aplicaciones, sobre todo en el sector E&E dado que los materiales finales conservan buenas propiedades eléctricas (CTI). Posee buena estabilidad térmica, similar a la del DBPO, pero su eficacia como FR es menor que la de otros compuestos bromados. Tiene contenidos en Br de un 67% y los aspectos medioambientales relacionados con esta sustancia son mucho menos problemáticos que en el caso del DBPO. Es el aditivo bromado más empleado en la ignifugación de PET y en materiales de PBT reforzados con fibra de vidrio. Dentro de este grupo de aditivos distinguimos el poliestireno bromado y el poli(dibromoestireno).

Compuestos epoxies bromados: Poseen una gran eficacia debido a su naturaleza polimérica y química pudiendo alcanzar UL 94 V0 con contenidos totales de Br algo menores al 10%. Este tipo de compuestos se pueden encontrar comercializados por ICL-IP en la serie F-3000 y presentan las ventajas añadidas de una buena estabilidad térmica y la no adherencia a superficies metálicas. Además presenta buena

procesabilidad y se trata de una solución económicamente competitiva con respecto a otros aditivos.

- Bohemitas y dihidróxido de magnesio

Para obtener UL94 V0 en PBT y PET se necesitan cantidades entre el 45 y el 60% de carga mineral. Las diferencias en concentraciones se deben a factores propios de la carga como granulometría, tratamiento superficial, pureza, etc.

- Fosfatos bromados

Este tipo de compuestos poseen en su cadena tanto P como Br, aprovechándose del efecto sinérgico P-halógenos en la resistencia al fuego. Un ejemplo es el Tri(dibromofenil) fosfato que contiene un 4% de fósforo y un 60% de bromo en peso y que resulta muy efectivo en polímeros con elevado contenido en oxígeno en sus cadenas.

En el caso del PBT y el PET, cantidades de un 16 a un 20%, ofrecen productos que cumplen la clasificación UL94 V0. Este aditivo es fácilmente procesable en estos plásticos debido a que funde a 110°C y se trabaja, por tanto, en fase fundida. Adicionalmente, actúa como ayuda de proceso.

Normalmente los sistemas basados en compuestos halogenados requieren el uso de antimonio como sinérgico. En el caso de los fosfatos bromados no es necesario, siendo incluso contraproducente (antagonístico) el uso de antimonio para el PBT con carga mineral. Este efecto antagonístico también se ha detectado en PET reforzado con fibra de vidrio.

- Fosfinatos orgánicos

Estas sustancias han demostrado buena eficacia en plásticos con elevado contenido en oxígeno en sus cadenas, como es el caso del PET y el PBT. Estos productos son comercializados de forma exclusiva por Clariant con el nombre de Exolit OP. Los grados para poliésteres termoplásticos son:

Exolit OP 1200: diseñados para poliésteres con refuerzo de fibra de vidrio.

Exolit OP 1240: diseñados para poliésteres con o sin refuerzo de fibra de vidrio.

La actividad de estos compuestos se centra en la fase condensada como promotores de la formación de una capa carbonosa que aísla el plástico de la zona de combustión. Estos compuestos tienen la siguiente estructura:

Los niveles de adición típicos de estos compuestos para PBT suelen ser de un 20% para alcanzar UL94 V0, y de un 15% para el caso del PET. Se ha detectado también efecto sinérgico cuando se combinan con otros aditivos retardantes a la llama: cianurato de melamina, polifosfato de melamina o borato de zinc. Estos compuestos también son efectivos en la ignifugación de mezclas de poliésteres con PC.

Nótese que en el caso de emplear refuerzo de fibra de vidrio, el efecto de estos aditivos como carga debe ser considerado. De tal forma que si en un grado sin retardante a la llama se emplea un 30% de FV, si se emplea retardante, éste porcentaje debe ser reducido a un 25% (aprox.) para compensar el efecto del FR.

Estos compuestos están diseñados para aplicaciones E&E ya que permiten conservar en cierta medida las propiedades mecánicas de las poliamidas a la vez que dejan

intactas sus propiedades eléctricas (especialmente el Comparative Tracking Index, CTI, en más de 600V). Electrical Tracking es un fenómeno que se da en materiales aislantes sometidos a elevados voltajes por el que se crean caminos conductores carbonizados en la superficie del material que impiden el comportamiento aislante del mismo.

- Resorcinol-bis-difenilfosfato (RDP)

Su empleo en poliésteres cristalinos no es muy común aunque se pueden conseguir formulaciones que alcancen la clasificación UL94 V0. Este aditivo presenta buena estabilidad térmica y facilidad de dispersión debido a su estado líquido. Los ésteres de fosfatos presentan una solubilidad limitada en poliésteres cristalinos por lo que tienden a migrar a la superficie afectando a la eficacia en la resistencia al fuego. Para evitar este efecto se añaden resinas fenólicas con alto poder carbonizante (capacidad de formación de la capa carbonosa protectora). También se suele añadir PTFE para evitar el goteo, ya que las gotas inflamadas no son autoextinguibles. Una formulación tipo siguiendo esta estrategia para una clasificación UL94 V0 será: PBT (74,5%), RDP (15%), Resina fenólica (10%), PTFE (0,5%). Una alternativa a la adición de resinas fenólicas es el uso de LCP (*liquid cristal polymers*).

Lo más común es el empleo del RDP en conjunto con aditivos en base nitrógeno de tal forma que se aproveche la sinergia N-P. En este sentido se emplean mezclas con cianuratos de melamina o polifosfatos de melamina.

- Cianurato de melamina

El uso del cianurato de melamina permite obtener buenos comportamientos en el ensayo de hilo incandescente a 960°C (1mm) tanto en PET como en PBT. Formulaciones con un 60% de PBT, un 40% de cianurato de melamina y 0,25% de pentaeritriol tetraestearato permite la obtención de una clasificación UL94 V0 en 1,6mm de espesor. Otro ejemplo de formulación exitosa es el uso conjunto de cianurato de melamina con óxido de trifenilfosfina o trifenil fosfina para obtener clasificación V0 en PBT cargado con fibra de vidrio³⁵.

3.5. PLA

El PLA, o ácido poliláctico, debido a su estructura de poliéster alifático arde fácilmente y no se puede emplear sin aditivar en aplicaciones donde se requiera resistencia al fuego. Además, por supuesto, otros requerimientos se deben cumplir para su aplicación como son moldeabilidad, durabilidad, resistencia a impacto, propiedades mecánicas, etc.

Debido a la relativa corta vida del ácido poliláctico a nivel industrial no existe una amplia gama de productos comerciales para la ignifugación de este plástico. Los avances más importantes en este sentido se han hecho con el desarrollo de PLAs modificados en su cadena polimérica para mejorar su estabilidad a la degradación térmica y por tanto su resistencia al fuego.

En relación a la estrategia de aditivación para la obtención de materiales basados en PLA y resistentes al fuego, normalmente se basan en el uso de aditivos ya empleados en otros plásticos. No se han detectado desarrollos en la aditivación de PLA con sustancias halogenadas dado el carácter “verde” de este plástico.

La mayor parte de las formulaciones presentes en bibliografía que logran alcanzar clasificaciones UL 94 V0 o V2 se desarrollan a partir del uso sinérgico de nanocargas (especialmente nanoarcillas y nanotubos de carbono) con sustancias basadas en el fósforo. En este sentido encontramos:

- Sal de fosfinato de aluminio, polifosfato de melamina y nanotubos de carbono de pared múltiple. El total de aditivos fue de un 25%, siendo un 1% y el resto la mezcla de las sustancias restantes. La clasificación conseguida es de UL94 V0.
- Obtenida la clasificación UL94 V2 mediante el uso del aditivo de Clariant, Exolit OP1311 al 15%.
- Films preparados con un 30% de polifosfato de amonio y un 10% de una de las siguientes sustancias: pentaeritriol, lignina o la mezcla de almidón y polietilenglicol (6 y un 4% respectivamente). Estos films consiguen la clasificación UL 94 V0.
- Fujitsu ha declarado haber conseguido la clasificación UL 94 V2 en piezas inyectadas de PLA (carcasas de portátiles) con el uso de un 10% de una metilfenil silicona. Esta clasificación se consigue también con un 20% de trihidróxido de aluminio (con un 30% el comportamiento sigue siendo V2 pero mejora con respecto al 20%).

Actualmente, existen una serie de grados de PLA comerciales ya aditivados que pueden cumplir clasificaciones UL94 V0, tanto para film como para piezas inyectadas. Este tipo de grados poseen mezclas protegidas que normalmente conllevan el uso de nanocargas especialmente modificadas para la aplicación.

En la actualidad, se observa una tendencia al mezclado del PLA con PC hasta en proporciones 1:1 de tal forma que se facilita la ignifugación del PLA. Este tipo de mezclas poliméricas se pueden aditivar sin demasiada dificultad empleando los aditivos propios del PC.

3.6. POLIESTIRENO Y COPOLÍMEROS (ABS).

Los poliestirenos y sus derivados tienen la tendencia a depolimerizar cuando se exponen a un fuego, aportando un gran poder de combustión asociado a los volátiles generados (principalmente estireno). Los polímeros estirénicos, a no ser que se mezclen con un plástico que promueva la formación de carbonización, por sí solos no generan una capa carbonizada que pueda proteger al polímero de su combustión y durante su combustión generan una gran cantidad de humo que puede reducir la visibilidad durante un incendio. Además son materiales con tendencia a producir gotas inflamadas que pueden prender otros materiales combustibles.

El poliestireno cristal se usa principalmente en envase alimentario, envase de CD's y otras aplicaciones donde la protección contra el fuego no es necesaria. Cuando la aplicación requiere un buen comportamiento contra el fuego normalmente se emplean compuestos bromados solubles en PS. El más común de estos compuestos es el hexabromociclododecano aunque también puede emplearse bromuro de pentabromobencilo³⁶.

En el caso del poliestireno de alto impacto (HIPS) se deben emplear concentraciones totales de Br cercanas a un 10% (con óxidos de antimonio) para poder alcanzar clasificaciones de UL94 V0. La cantidad exacta de Br dependerá de la cantidad de caucho presente en el HIPS.

El retardante a la llama más empleado en HIPS es el **DBDPO** debido a su alto contenido en Br, su bajo precio y su estabilidad térmica. Este compuesto es soluble en HIPS fundido pero al enfriarse se forman segregados entre fases que reducen el comportamiento a impacto y el HDT del material final³⁷. Los niveles necesarios de DBDPO rondan el 12% con un 4-5% de óxido de antimonio. El principal inconveniente de este aditivo es la decoloración que con estabilizadores a la luz se puede solucionar, aunque el método más competitivo económicamente es el uso de pigmentos y colorantes oscuros.

Para soluciones libres de derivados del difeniléter se puede emplear el **1,2-Bis(pentabromophenyl)ethane**, comercializado por Albermale como Saytex® 8010 y por Chemtura bajo el nombre de Firemaster® 2100. Este aditivo mejora la estabilidad a la luz con respecto al DBDPO y es aplicable en materiales con requerimientos de reciclabilidad.

Los copolímeros de ABS comerciales son muy inflamables, con bajos valores de LOI (*low oxygen index*) y producen grandes cantidades de humo. Su ignifugación es complicada y no son eficaces prácticamente ningún aditivo retardante a la llama no halogenado pese a los esfuerzos hechos en los últimos años por conseguir una alternativa libre de halógenos para este tipo de polímeros.

La estrategia clásica de ignifugación de este tipo de polímeros consiste en el empleo de poli(difeniléter bromado) como el **DBDPE** o el octabromodifenil éter. Estos aditivos presentan buena relación eficacia/precio. No obstante su uso está siendo restringido debido a razones medioambientales y de salud. Esta sustitución se ha ido dando a favor de otros compuestos bromados que no producen dioxinas bajo ninguna circunstancia. Es importante recalcar que el decabromodifenil éter sigue pudiéndose emplearse dentro de la UE, aunque se limita el empleo de ecoetiquetas y ecocertificados que impiden el uso de aditivos halogenados en los productos.

Durante los años 80 se empezaron a desarrollar mezclas de ABS/PVC debido a la estabilidad UV y resistencia a la llama aportadas por el PVC y a la resistencia a impacto, propiedades de flujo y resistencia térmica propios del ABS. Esta estrategia tuvo éxito ya que consistía en la mezcla de un polímero, el PVC, barato y con facilidad de procesado en un plástico técnico en vez de usar grandes cantidades de aditivos con precios elevados.

Dado el amplio uso de este polímero en carcasas de productos electrónicos (TV, ordenadores, equipamiento de oficina, etc.) se han desarrollado un mercado de retardantes a la llama específico para este tipo de copolímeros estirénicos (aunque también se podría incluir el HIPS). Este mercado se centra en los compuestos bromados libres de difenil éter, causante teórico de las dioxinas, muchas veces diseñados a medida para estos polímeros.

Entre los aditivos bromados más empleados para ABS se encuentran:

- **MBEO (Modified brominated epoxi oligomers):** se recomiendan niveles de adición de un 14-16% de ABS acompañado de trióxido de antimonio como sinérgico (3-5%). También es posible emplear otros compuestos metálicos como sinérgicos. Este aditivo aporta buena estabilidad UV, buenas propiedades de flujo al ser líquido a la temperatura de procesado del ABS. Su principal desventaja son las pobres propiedades a impacto que posee el material final. También puede ser empleado en poliestireno de alto impacto.
- **Tris(tribromofenil) cianurato:** Este aditivo presenta propiedades similares al MBEO pero con una ventaja clara sobre éste como es la reciclabilidad de

los materiales ignifugados con este aditivo. Se observan hasta 6 ciclos de reciclado sin pérdida de propiedades mecánicas.

- **Tetrabromobisphenol A.** Esta sustancia se emplea en ABS cuando las temperaturas de procesamiento no superan en ningún caso los 240 °C, ya que por encima de esa temperatura se observa decoloración. Además, el efecto plastificante de esta sustancia influye y limita las propiedades a impacto aunque presenta buena estabilidad a los rayos UV.
- **Oligómeros con terminaciones fenoxi del tetrabromobisfenol A.** Estos aditivos presentan problemas de flujo que afectan sobre todo a piezas de inyección.
- **Bis(tribromofenoxi) etano:** Presenta un contenido en Br de un 70% siendo necesarios niveles de adición menores que en otros aditivos halogenados. El aditivo presenta una buena estabilidad térmica y UV.

A la hora de seleccionar la cantidad de aditivo necesaria para la ignifugación se puede seguir la Tabla 7 donde se dan indicaciones en función de los requisitos de ignifugación, espesor de la probeta y contenido en óxido de antimonio (u otro compuesto metálico sinérgico).

Tabla 7. Cantidades necesarias de aditivos bromados para cumplir la normativa UL94

Clase	Espesor (mm)	Contenido en Br (%)	Contenido en Sb ₂ O ₃
V-0	3,2	Br Aromático: 8- 10	2.5-4.5
	1,6	Br Aromático: 9- 12	3-6
V-2	3,2	Br Alifático: 4- 5	2-3
	1,6	Br Aromático: 6- 7	3-4

El uso de polietileno clorado puede reducir estos niveles de Br. En cuanto a la selección del tipo de aditivo, se debe tener en cuenta como se va a afectar a las propiedades físicas finales como resistencia a impacto, temperatura de servicio, índice de fluidez, estabilidad a la radiación UV y coste de los mismos. Es importante recalcar que la elección de aditivos que necesiten una menor cantidad para ser efectivos (alto contenido en Br) provocarán menores variaciones de las propiedades con respecto al ABS virgen.

La estabilidad a la radiación UV de los aditivos bromados empleados en la ignifugación del ABS puede ser limitada en muchos casos. Esto se puede controlar mediante la adición de los correspondientes estabilizantes a la radiación UV.

Nótese que todos los aditivos comentados deben ser usados conjuntamente con trióxido de antimonio o cualquier otro compuesto metálico sinérgico (óxido de hierro, borato de zinc u óxido de zinc) de cara a reducir la cantidad de aditivo halogenado en la formulación final del material.

Actualmente, no existen alternativas no halogenadas competitivas para la ignifugación de compuestos plásticos basados en ABS. Los niveles de adición de compuestos en base fósforo ordinarios son tan elevados que suponen un elevado sobre costo además de que las propiedades del material se ven comprometidas dada la alta cantidad de aditivo empleada.

3.7. PC y aleaciones (PC/ABS)

El PC y sus aleaciones son el mayor constituyente en todo tipo de carcasas de equipos eléctricos/electrónicos donde la ignifugación se hace necesaria. Otras aplicaciones son construcción (paneles, elementos de diseño, etc.), electrónica (CD's, DVD's, etc.), óptica, entre otras. Las técnicas de procesamiento para el PC son la extrusión para la fabricación de láminas y perfiles e inyección para pieza macizas y de diseño complejo.

El policarbonato arde con una llama chisporroteante amarilla que deja residuo carbonoso y se observa espumado del polímero degradado. La descomposición del policarbonato produce un olor débil a fenol al principio de la combustión aumentando el olor según avanza la descomposición del polímero. La pirólisis de estos materiales, aparte del residuo carbonoso, da lugar a gases de aldehídos, cetonas y óxidos carbonosos. El PC es un plástico que produce grandes cantidades de residuo carbonoso al arder debido a sus anillos aromáticos que entrecruzan además de las reacciones de ruptura de cadena durante la combustión. Las aleaciones de PC arden de forma intermedia a como lo hacen de forma individual los correspondientes elementos de la aleación.

Dentro de las aleaciones de PC, la que mayor importancia tiene (incluso más que PC solo) es la de PC/ABS que actualmente se emplea sobre todo en la fabricación de carcasas y elementos de la industria de la electrónica. Tradicionalmente se han empleado compuestos bromados y/o clorados para la ignifugación de estas aleaciones (también para el PC puro). Existen compuestos de alta eficiencia bromados capaces de otorgar UL94 V0 e incluso la clasificación UL94 5VA, más restrictiva, sin efectos *plate-out* ni *blooming* durante el moldeo. Las cantidades empleadas dependen de la relación PC y ABS presente en la aleación.

Los compuestos que contienen fósforo y bromo en sus moléculas han demostrado ser eficaces en la ignifugación de plásticos con elevado contenido en oxígeno en sus cadenas como es el caso del PC. El **tris(dibromofenil) fosfato** es uno de estos compuestos y contiene un 4% en fósforo y un 60% de bromo, funde a 110 °C y actúa como ayuda de proceso. En el caso de usar estos compuestos, la adición de compuestos de antimonio está desaconsejada ya que no aporta ninguna sinergia al sistema.

Otros compuestos halogenados empleados en la ignifugación de PC son: **oligómeros bromados de epoxi y epoxies bromados de elevado peso molecular**. En ciertas ocasiones se adiciona al PC durante la polimerización un 10% de TBBA como comonomero. También se emplea un carbonato olígomero del TBBA con terminaciones fenoxi- para la ignifugación de PC en aplicaciones transparentes aunque presenta problemas de estabilidad de fundido (viscosidad).

Existen sales sulfonadas capaces de mejorar en gran medida la resistencia al fuego de PC con niveles de adición menores a un 0,5%. Un ejemplo de este tipo de sustancia son las sales potásicas de ácido perfluoroalquilsulfónico, empleadas cuando la transparencia es un requerimiento, que en cantidades de 0,08% es capaz de dar clasificaciones UL94 V0 en 1,6mm³⁸. Otras sales sulfonadas aplicadas con éxito en la ignifugación del PC son: KSS (sal potásica de sulfato mono y disulfonato) fabricada en Europa por la empresa inglesa Seal Sands Ltd., o el triclorobencenosulfonato de sodio (STB-FR) fabricado por Sloss Industries. Estas sales permiten obtener V0 en la mayor parte de los PC con concentraciones menores a un 0,5%. El procesamiento de un PC con aditivos sulfonados debe de ser procesados muy cuidadosamente ya que un sobrecalentamiento puede provocar degradación y pérdida de propiedades mecánicas.

Para evitar el goteo en el PC, se emplean derivados del PTFE como el Dyneon® 5935EF de 3M en aplicaciones no transparentes y derivados de la silicona en aplicaciones con transparencia o translúcidas.

Las opciones en aditivos no halogenados para ignifugación del PC y su aleación con ABS que actualmente se están empleando son compuestos orgánicos con elevados contenidos en fósforo como:

- **TPP** - Trifenil fosfato). Se trata de un sólido cuyo contenido en fósforo es cercano al 9,5% y punto de fusión de 49 °C. Es estable hasta los 202 °C. Presenta problemas de *plate-out*.
- **RDP** - Resorcinol Bis-(difenil fosfato). Se trata de un líquido a temperatura ambiente con un contenido en fósforo de un 10,8% en peso y una densidad de 1,31 g/cm³. Es estable hasta los 288 °C. Presenta un comportamiento mejorado en cuanto al efecto *plate-out* frente al TPP.
- **BDP** – Bisfenol A bis-(difenil fosfato). Se trata de un líquido con un contenido en fósforo de 8,9% y una densidad de 1,26 g/cm³. Presenta estabilidad térmica hasta los 273 °C. Mejora con respecto al efecto *plate-out* frente al RDP y el TPP. Presenta la mejor estabilidad térmica (con respecto al TPP y RDP) con baja volatilidad, además de una mejor estabilidad a hidrólisis.
- **RDX** – Resorcinol bis(2,6-dixilenil fosfato). Se trata de un sólido que funde a 92 °C con un contenido en fósforo de 9,0%. Presenta estabilidad térmica hasta los 295 °C.

Los niveles de adición de estas sustancias dependen en la relación entre el PC y el ABS. En las mezclas comerciales, donde la cantidad de ABS en la aleación no suele superar el 25%, la adición de un 8 a un 15% de carga en combinación de co-aditivos suele ser suficiente para alcanzar la clasificación UL94 V0. El co-aditivo suele ser PTFE, en cantidades no superiores al 0,5 %, para evitar o disminuir el goteo de la aleación.

En el caso del PC puro, se pueden emplear tanto el RDP como el BDP mientras que el TPP no presenta una eficacia suficiente para este sistema además de los problemas asociados al uso de este aditivo (*plate-out* y *blooming*).

La empresa alemana Bayer comercializa la gama Bayblend basada en un paquete ignífugo de la aleación PC/ABS con aditivos libres de halógenos y antimonio. Estos grados comerciales presentan buena estabilidad térmica y a la exposición a radiación UV además de carecer de los efectos *plate-out* y *blooming* típicos de los sistemas ignifugados de PC/ABS con aditivos convencionales en base fósforo. Además, la eliminación del óxido de antimonio se considera beneficiosa ya que éste compuesto y sus derivados se cree que pueden jugar un papel como catalizadores de la degradación del PC en condiciones de humedad y calor elevados.

Dadas las aplicaciones de las aleaciones PC/ABS se ha de tener muy en cuenta la reciclabilidad de los mismos. La directiva europea WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*, 2002/96/EC) es un ejemplo de regulación que fuerza a los productores a considerar el ciclo de vida completo de sus productos. Esta directiva prohíbe el reciclado de materiales con metales pesados peligrosos y retardantes de la llama bromados para su uso como materia prima en procesos posteriores.

A la hora de hacer frente a la cuestión del reciclado es importante hacer hincapié sobre la estabilidad a hidrólisis de los aditivos además de la estabilidad térmica.

Dentro de los ésteres de fosfatos empleados para la ignifugación del PC/AS diferentes niveles de estabilidad pueden ser encontrados:

- Todos los ésteres de fosfatos son sensibles a la humedad a altas temperaturas descomponiendo en especies ácidas.
- BDP y RDX son las sustancias menos susceptibles a la degradación por hidrólisis.
- El uso de estabilizantes mejora el comportamiento de estas sustancias durante su reciclado.

En general, el uso de los ésteres de fosfatos como retardantes a la llama en PC/ABS cumple los estándares de la industria en cuanto a reciclabilidad. Productos fabricados con un 20% de material reciclado pueden conservar las siguientes propiedades durante al menos 5 ciclos de reciclado:

- Inflamabilidad
- Propiedades a impacto
- Viscosidad en fundido estable.

Otros sistemas de ignifugación de PC y sus aleaciones son los siguientes:

- **Boratos:** existen una serie de patentes del grupo japonés Daicel Chemical Industries relacionadas con la ignifugación de PC a partir de su combinación con boratos (EP 892010).
- **Siliconas:** el empleo de ciertos grados de siliconas puede mejorar la resistencia a la llama de compuestos de PC sin provocar la pérdida de transparencia. En este sentido, tanto Dow Corning Toray Silicone como General Electric han propuesto grados de PC conteniendo siliconas con propiedades mejoradas de resistencia a la llama. Las siliconas de por sí solas no permiten alcanzar las clasificaciones más restrictivas en cuanto a resistencia al fuego por lo que se añaden pequeñas cantidades de compuestos halogenados como co-aditivos. Existen siliconas especialmente diseñadas para PC donde con un nivel de adición de sólo un 10% se consigue la clasificación UL94 V0.

3.8. PMMA

El polimetacrilato arde con una llama chisporroteante luminosa y amarilla con poca producción de humos. Este material funde y volatiliza en condiciones pirólíticas por lo que no queda residuo. El olor de los gases desprendidos es dulce. El PMMA se descompone en un 90% por depolimerización del monómero que arde en la fase gaseosa. El oxígeno de los grupos ésteres da lugar a combustiones prácticamente completas, siendo la razón de que se produzca tan poco humo.

Se trata de un plástico transparente y sus aplicaciones explotan esta capacidad de dejar pasar la luz sin reflexión ni difracción. Compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el acrílico se destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado. Es esta transparencia la que provoca problemas a la hora de seleccionar una estrategia de ignifugación por medio de aditivos: la transparencia se pierde.

Por esta razón, la estrategia más común para la obtención de PMMA resistente al fuego es su modificación a nivel molecular, introduciendo grupos funcionales a la

cadena de MMA que generen un compuesto final resistente al fuego. Entre estos compuestos distinguimos: dietil-etil fosfonato (DEEP) y dietil(metacriloximetil) fosfonato (DEMMP). Ambos grupos se mezclan con MMA para formar copolímeros que presenta buenas propiedades de resistencia al fuego. En el caso del DEEP se produce el plastificado del PMMA mientras que el DEMMP mantiene las propiedades físicas y mecánicas del PMMA sin modificar.

Además, cabe destacar que el método escogido de polimerización del PMMA puede influir en su mecanismo y temperatura de descomposición y por consiguiente también en sus propiedades de resistencia al fuego.

En el caso de que la aplicación permita sacrificar la transparencia del PMMA para obtener un producto resistente a la llama, se pueden emplear los siguientes aditivos, considerados eficaces:

- **Trihidróxido de Aluminio (ATH).** El hidróxido de aluminio mejora el comportamiento al fuego del PMMA cuando se emplea en altas concentraciones (hasta un 60%). Las variables claves para la obtención de materiales con buena resistencia al fuego son la cantidad de aditivo empleado así como el tamaño de partícula del ATH. Se detecta que a menor tamaño de partícula se obtienen mejores propiedades mecánicas.
- **Dihidróxido de magnesio (MDH).** El comportamiento es similar al ATH aunque su temperatura de descomposición es ligeramente superior. Las cantidades a emplear son las mismas que en el caso del ATH y también influye la granulometría sobre las propiedades finales de resistencia al fuego.
- **Fósforo rojo.** Reacciona con el PMMA dando lugar a ésteres fosfóricos que descomponen a altas temperaturas aumentando el residuo carbonoso dejado por el PMMA y mejorando su resistencia a la llama. Tiene los principales problemas asociados a esta sustancia (coloración, toxicidad y riesgo de explosión). El fósforo rojo se comercializa encapsulado con polímeros para prevenir los riesgos asociados a su uso en plásticos.
- **Polifosfatos (de amonio y de melamina).** Estos compuestos son eficaces en polímeros con oxígeno en su cadena molecular, y por tanto, también en el PMMA. Actúan como un sistema intumescente: diluyendo gases combustible en la fase gaseosa, aumentando la generación de la capa protectora carbonizada e hinchando esta capa para una mejora de la eficacia de la misma en cuanto a protección al fuego se refiere.
- **Compuestos organofosforados.** En general los compuestos en base fósforo son efectivos en este polímero aunque su aplicación está muy limitada dada la pérdida de transparencia que conlleva su uso. Existe un buen grupo de monómeros que, conteniendo fósforo, se emplean en la polimerización de PMMA modificado con buenas propiedades de resistencia a la llama.
- **Combinaciones de gel de sílice con carbonato potásico.** Esta combinación de aditivos en una concentración total no mayor a un 10% presenta una alta efectividad en PMMA para la mejora de la resistencia al fuego. El principal inconveniente es la emisión de cantidades mayores de monóxido de carbono durante la combustión aunque los niveles de adición son mucho menores que con otros sistemas convencionales.

3.9. PLÁSTICOS TÉCNICOS DE ALTAS PRESTACIONES

Existe una serie de materiales poliméricos de creciente interés debido a sus propiedades, conocidos como polímeros de altas prestaciones. Estos polímeros poseen estabildades térmicas muy elevadas comparadas con los sus homólogos commodities o técnicos, llegando hasta 720 °C en el caso de ciertos polifenilenos. Estos polímeros poseen el inconveniente de que su procesabilidad es complicada y costosa pero sus propiedades son superiores a la del resto de plásticos.

En cuanto a la estructura de estos polímeros, suele ser altamente aromática y con entrecruzamientos que suelen dar elevadas cantidades de residuos carbonosos durante su descomposición. La mayor parte de estos polímeros poseen propiedades resistentes a la llama de forma inherente no siendo necesario el uso de aditivos o tratamientos a tal efecto. Actualmente las aplicaciones de estos polímeros se encuentran muy restringidas debido a su elevado coste. Esto aleja a estos materiales de los grandes mercados de consumos, más relacionados con el riesgo de la aparición de incendios.

A continuación se describen algunos de los diferentes plásticos de altas prestaciones que se pueden encontrar en el mercado y su respuesta al calor y el fuego.

- Poli(éter éter cetona) – PEEK

Este polímero es empleado en aplicaciones de sustitución de materiales metálicos debido a sus elevadas propiedades mecánicas unido a su elevada temperatura de servicio (250 °C) sin pérdida permanente de propiedades. Este polímero es muy resistente a la degradación térmica y posee una temperatura de fusión de 343 °C.

Este polímero por sí solo es capaz de cumplir la clasificación UL94 V0 y posee un valor de LOI de 37%.

- Polifenilen Eter (PPE)

Este tipo de polímeros suele ir modificado con poliestireno de alto impacto para mejorar su procesabilidad. PPE puro se inflama con dificultad dando lugar a una llama clara, con residuo carbonoso dándose lugar a la fusión del polímero y la formación de una capa carbonosa. Una vez eliminado el foco de ignición la combustión continúa de forma autónoma. Los productos de descomposición tienen un ligero olor a fenol. El PPE combinado con HIPS da lugar a una llama amarilla con residuo carbonoso.

El PPE puro es resistente a temperaturas no superiores a 210 °C incluso hasta 290 °C en la ausencia de aire. La descomposición en aire empieza a los 200 °C aproximadamente y se completa un 50% en 90 minutos a 250 °C. Los productos de descomposición consisten principalmente en acetona, fenol y estructuras con un elevado grado de entrecruzamiento.

Es uno de los pocos plásticos de altas prestaciones que no son resistentes al fuego por sí solos. Normalmente se emplea poliestireno bromado para la ignifugación de estas sustancias. El empleo de RDP se ha de hacer en cantidades mucho mayores (del 5 al 30%, menos si se combinan con nanoclays) que en el caso del PS bromado y provoca problemas adicionales de reducción del valor de la HDT. Se han desarrollado también PPE bromado pero su uso a altas temperaturas provoca problemas de corrosión en moldes, limitando su aplicabilidad.

- Sulfuro de polifenileno. (PPS)

El PPS tiene una densidad de 1,36 g/cm³, es altamente cristalino y funde en el rango de 270 °C a 285 °C. Es resistente a temperaturas de hasta 260 °C y arde con una llama luminosa naranja-amarilla dando lugar a humo gris. Forma un residuo carbonoso negro que extingue la llama inmediatamente al retirar el foco de ignición. Los productos de descomposición tienen un ligero olor a estireno y sulfuro de hidrógeno.

El PPS es poco resistente a la descomposición oxidativa. No se generan residuos volátiles hasta 500 °C, aunque entre 500 y 700 °C se da descomposición en hidrógeno, metano y óxidos carbonosos. En atmósferas de nitrógeno hasta un 40% queda como residuo a 1000 °C.

- Poliéter sulfonas

Las más importantes de este grupo de polímeros son las poliéter sulfonas (PES) y las poliaril sulfonas y las polisulfonas (PSU).

Las PES poseen muy buena resistencia a la temperatura incluso con respecto a la degradación por oxidación térmica pudiendo ser sometidas a temperaturas de hasta 250 °C. Son complicadas de quemar y arden con una llama amarilla, con residuo carbonoso y arden de forma autónoma una vez retirada la fuente de ignición. Cuando arden, suelen fundir en un residuo marrón que puede volverse negro. La descomposición da lugar a productos con un ligero olor a sulfuro de hidrógeno. A partir de 380 °C la descomposición de las polisulfonas basadas en el bisfenol A da lugar a dióxido de azufre, metano, óxidos carbonosos, hidrógeno y fenol o derivados de éste.

- Poliimidas (PI)

Las poliimidas no arden ni funden por aplicación de una llama externa, pero se vuelven marrones e incandescentes dando carbonización sin apenas generar humos. Se produce un ligero olor a fenol.

Dependiendo del tipo, las poliimidas son resistentes hasta 260-320 °C y pueden ser sometidas durante cortos períodos de tiempo a temperaturas de hasta 500 °C. El bajo número de átomos de hidrógeno en las cadenas da lugar a una gran estabilidad al mecanismo de degradación termo-oxidativa. El agua presente en el material se elimina durante la descomposición térmica.

A temperaturas mayores, óxidos de carbón, amoníaco, pequeñas cantidades de hidrógeno y compuestos aromáticos como la anilina, fenol o benceno son liberados dejando un residuo de hasta un 60% del peso inicial del polímero.

- Polinaftalatos (PEN)

Dentro de los polinaftalatos, el más empleado es el PEN o polietilen naftalato. Posee propiedades similares al PET aunque éstas son algo superiores en fibras y Films. Actualmente se emplean mezclas PET/PEN en envase y embalaje para la mejora de las propiedades barrera.

En este tipo de plásticos, la estrategia más adecuada de ignifugación es la de emplear cianurato de melamina junto con un organofosfinato que además actúa como plastificante mejorando la dispersión del cianurato de melamina.

Tabla 8. Tabla resumen de los diferentes polímeros de altas prestaciones disponibles en el mercado.

NOMBRE COMERCIAL	POLÍMERO	FABRICANTE	UL94	COMENTARIOS
VespeI®	PI	DuPont	V0	-
Sintimid®	PI	Degussa	V0	-
VICTREX® PEEK™	PEEK	Victrex	V0	-
TORLON®	PAI	Solvay	V0	Sólo inyección
Fortron®	PPS	Ticona	V0	-
Rabel R®	PPSU	Solvay	V0	Serie R7700
Ultrem®	PEI	GE Plastic	V0	-
Primospire™ SRP	PPP	Solvay	V0	-

Nota:

PAI – Poliamida imida ; PEI – Poli(eterimida); PPP – Poli(p-fenileno); PPSU – Poli(fenilen sulfona)

3.10. PLASTICOS ESPUMADOS

Existen materiales espumados a partir de prácticamente cualquier material polimérico comercial. Esta guía sólo hace referencia a aquellos espumados hechos a partir de materiales termoplásticos y elastoméricos. Para otro tipo de espumados se pueden encontrar recopilaciones de estrategias de ignifugación en las referencias 5 y 32..

El comportamiento en combustión de estos materiales difiere del comportamiento del material sólido por diversas razones. La combustión del polímero es un fenómeno superficial por lo que la superficie total disponible marcará la magnitud de la combustión. Debido a su baja densidad específica los espumados tienen una elevada cantidad de superficie por unidad de peso. Esto suele resultar en una pirólisis casi completa en la superficie expuesta al foco de calor con llama, siempre y cuando exista suficiente oxígeno para mantener la llama. Por todo esto las espumas tienen una mayor tendencia que los plásticos sólidos a arder.

En espumas rígidas con estructuras de celda cerradas se puede dar el efecto adicional de acumulación de calor que se da a consecuencia de la baja conductividad térmica de estos sistemas. Esta acumulación de calor contribuye a la pirólisis y la combustión.

En cualquier caso, los materiales espumados solo contienen un 2 o 3% en volumen de material combustible por lo que su aporte al comportamiento en un incendio, por ejemplo, es mucho menor que los materiales sólidos. Además, los agentes espumantes empleados, como el dióxido de carbono o hidrocarburos halogenados, pueden reducir la inflamabilidad por dilución de gases combustibles y aislamiento de la zona de combustión al oxígeno.

- ESPUMAS DE POLIESTIRENO

En las proximidades de una llama, las espumas de poliestireno arden como el poliestireno sólido con una llama amarilla continua que deja rastro carbonoso y con olor dulce. Normalmente la combustión continúa hasta que se retira el foco de ignición. Frecuentemente, el poliestireno expandido al ser sometido a la llama se retira de la zona expuesta por fusión y contracción dificultando la ignición. La espuma de

poliestireno es resistente a exposiciones cortas a temperaturas de hasta 100 °C y empieza la descomposición a unos 300 °C.

Las espumas de poliestireno expandido para paneles de construcción suelen contener una mezcla de acetileno bromuro y ftalocianino de cobre. Normalmente, los mismos aditivos y tratamientos empleados para el poliestireno sólido son válidos para el caso de sus espumas. Los aditivos más empleados para este grupo de materiales son los cicloalcanos bromados y aromáticos bromados con cadenas laterales de tipo alifático. Estos compuestos se emplean sin el uso de sinérgicos basados en antimonio, al contrario que el PS sólido.

Se destaca también el amplio uso de aditivos inorgánicos como el carbonato de calcio, silicatos o fibra de vidrio. Al contrario que el PS sólido, el uso de compuestos retardantes a la llama en base fósforo está mucho menos extendido que en el caso del PS sólido, siendo el aditivo más común el 2,3-dibromopropil fosfato.

Otro aditivo interesante para su empleo como retardante a llama son los iniciadores de radicales libres debido a que aceleran la depolimerización haciendo que el plástico se “escape” de la zona de la llama con mayor facilidad.

- ESPUMAS DE PVC

Dentro de las espumas de PVC podemos distinguir entre espumas rígidas y espumas de PVC plastificado, la primera con estructura de celdas cerradas y la última con celdas cerradas o abiertas.

Las espumas de PVC rígido descomponen a 220 °C y solo arden con la presencia de una llama externa que colorea de verde y carbonización completa. El material carbonizado se hincha, alcanza la incandescencia y es consumido. La autoignición solo se da a elevadas temperaturas (a diferencia del PVC sólido) debido a la baja densidad específica del material que hace que, comparativamente la liberación de calor sea menor con respecto al PVC sólido.

El comportamiento al fuego de las espumas de PVC plastificado depende en gran medida del contenido de plastificantes y otros aditivos. La presencia de plastificantes provoca que normalmente la llama deje rastro carbonoso en estos materiales. La gran variabilidad en los aditivos empleados en estos materiales hace que sea muy difícil generalizar el comportamiento de combustión de espumas de PVC plastificado.

En principio se pueden definir a las espumas de PVC rígidas como resistentes al fuego de forma inherente debido a su alto contenido en cloro (hasta un 56%). En cuanto a las espumas de PVC flexibles, su comportamiento se ve influenciado por el tipo de plastificante empleado, siendo los más aptos los de tipo alquil-aril fosfatos (ésteres de fosfatos). Los lubricantes basados en ftalatos empeoran el comportamiento al fuego de las espumas que los contienen.

- ESPUMAS POLIOLEFÍNICAS

Las combinaciones de parafinas cloradas con trióxidos de antimonios (u otros sinérgicos metálicos) se suelen emplear para la ignifugación de espumas poliolefinicas. Aquellas espumas que emplean sistemas azo- como agente espumante necesitan aditivos en base fósforo debido a las mayores temperaturas de proceso alcanzadas (280 °C) en la preparación de estas espumas.

4. PROCESADO DE POLÍMEROS FR

Hasta ahora se ha puesto en primer plano la importancia de seleccionar correctamente un retardante a la llama para obtener el comportamiento deseado de un plástico frente a un incendio o una fuente de ignición. Para esto tenemos que tener en cuenta el tipo de polímero con el que tenemos que trabajar y el paquete de aditivos que incorpora.

Pero tanto o más importante que la formulación, es la selección de ciertos parámetros de proceso. Esto nos va a permitir obtener mejores propiedades mecánicas y de comportamiento al fuego, menor consumo de aditivos y por tanto, productos más competitivos. Dentro de estos parámetros de proceso podemos distinguir la cizalla aplicada al material durante la fase de compounding, temperaturas de proceso, dosificación y tiempo de residencia en las máquinas de proceso, entre otros.

4.1. ESTABILIDAD DE LOS ADITIVOS FR DURANTE EL PROCESADO.

El principal problema del procesado de plásticos con este tipo de aditivos constituye la elevada cantidad de FR necesarios para cumplir los requerimientos de resistencia al fuego, en ocasiones en cantidades superiores al 60% sobre el peso total del material. Estas elevadas cantidades hacen necesaria una fase de compounding previa al conformado y, de la calidad del material y la dispersión dependerá en buena parte el obtener los requerimientos fijados.

Una óptima dispersión de los aditivos FR en la matriz plástica permite reducir la cantidad de aditivo al mejorar su eficacia, ya que existe una mayor proporción del polímero expuesta a la acción del retardante. En cualquier caso, esto no supone una tarea sencilla y directa ya que se necesitan fuerzas de cizalla elevadas para romper los agregados y aglomerados presentes lo que en muchas ocasiones puede conducir a la degradación acelerada de los aditivos FR. Se debe de alcanzar un compromiso entre una buena dispersión y la degradación producida por la cizalla para alcanzar el mejor balance de propiedades.

Por otro lado, una larga exposición a las altas temperaturas presentes durante el procesado provocan que algunos aditivos degraden y este efecto se ve acrecentado por las elevadas presiones a las que se ven sujetos los materiales dentro de las máquinas. Como norma general podemos aceptar que la estabilidad térmica del aditivo retardante a la llama debe de ser 40 °C superior a la temperatura de fundido del material.

Además de actuar sobre la temperatura del proceso, podemos actuar sobre el tiempo de residencia del material. Durante la fase de compounding, se recomienda evitar el uso de configuraciones de husillo muy restrictivas ya que éstas aumentan el tiempo de residencia lo que provoca que el material esté sujeto durante un mayor período a altas temperaturas. Cuando no sea posible actuar sobre el diseño del husillo, trabajar a velocidades elevadas puede conseguir el efecto aunque un exceso en las revoluciones del husillo puede provocar un aumento de la cizalla.

Un ejemplo de los problemas que pueden surgir se da en el procesado de poliamidas con cianuratos de melamina. Aunque teóricamente, la estabilidad térmica del cianurato de melamina es suficiente para su uso en poliamidas, las temperaturas de procesado de estos termoplásticos son tan cercanas a las de descomposición que siempre existe cierta pérdida de eficacia asociada a la degradación del aditivo. Este problema se hace

más importante al emplear husillos con elevados grados de cizalla ya que el aditivo no presenta buena estabilidad a la cizalladura. Este problema ha de tenerse en cuenta también para los procesos de inyección donde las presiones generadas y la cizalla son mucho más elevadas.

Los problemas asociados a la degradación del aditivo durante el procesado son: dificultades de procesado asociadas a la acumulación de gases en el interior de la máquina, salida fluctuante del material, roturas de hilo antes de la granulación. Un ejemplo de estrategia para el procesado durante el compounding es el empleo de husillos diseñados para materiales con fibra de vidrio y de bomba de vacío para evacuar los gases generados en el interior de la máquina. Durante la inyección se recomienda emplear las condiciones de la ventana de procesado que menos presión y cizalla generen, lo que generalmente supone bajas presiones de compactación y contrapresión.

Adicionalmente, caben destacar los problemas asociados a la dosificación de este tipo de aditivos debido a su baja densidad aparente. Esto puede obligar a la instalación de elementos vibratorios o husillos especiales para evitar la formación de “cuevas” o *bridging*.

4.2. DOSIFICACIÓN Y GRANULACIÓN DE ADITIVOS FR.

La dosificación durante el proceso de compounding de este tipo de aditivos es un factor clave debido a las elevadas cantidades empleadas.

Si atendemos a la alimentación en la extrusora, se recomienda alimentar los aditivos a través de un puerto lateral. De esta forma podemos reducir el tiempo de residencia en máquina y evitamos que el aditivo atraviese la zona de fundido donde funde el polímero y la cizalla es muy elevada. En casos como el del ATH donde las cantidades pueden llegar al 65%, se obtienen mejores resultados si se divide la alimentación en dos puertos laterales, consiguiéndose un mejor mojado de las cargas y en definitiva una mejor dispersión final.

Con respecto a los dosificadores, se dan ciertos problemas asociados a la baja densidad aparente de algunos de estos aditivos, principalmente por sus pequeños tamaños de partícula. El principal problema es la aparición de cuevas o espacios vacíos dentro de la tolva del dosificador, de tal forma que el husillo no es capaz de alimentar más material. Este tipo de problema se reduce acoplando un accesorio vibrador a la tolva o a través de modelos de dosificador con agitación interna. La baja densidad aparente obliga a su vez a trabajar con dosificadores sobredimensionados debido a los elevados flujos de material necesarios para cubrir las proporciones demandadas.

En aditivos inorgánicos o higroscópicos que se vayan a emplear en polímeros hidrolizables se deberán emplear tolvas secadoras para evitar la humedad que degrade los polímeros.

En cuanto a la granulación se han de tener las consideraciones propias de materiales muy cargados, teniendo cuidado en el caso de ciertos fosfatos debido a su elevada solubilidad en agua. Algunos sistemas disponibles son: corte en cabeza con refrigeración por aire, corte en cabeza por refrigeración por agua, y baño de enfriamiento y granuladora. El primero resulta el más adecuado en polímeros semi-cristalinos con elevadas cantidades de carga y cuando se usen aditivos solubles en

aguas. El baño y granuladora no deben emplearse en materiales muy cargados por los problemas relacionados con la rotura del hilo durante el enfriamiento.

4.3. USO DE OTROS ADITIVOS.

La mayor parte de los problemas que se encuentran durante el procesado de estos materiales puede ser solucionados o minimizados con el uso correcto de ciertos aditivos.

La formulación de un plástico con propiedades de resistencia al fuego no debe ser planteada únicamente desde el punto de vista del polímero a ignifugar, sino de la formulación completa del material ya que los aditivos empleados influirán de distintas maneras sobre el comportamiento final.

La compatibilidad química entre el aditivo y el polímero donde se introduce tiene una gran influencia sobre la calidad del material final. En el caso de que la compatibilidad sea baja, por ejemplo como ocurre entre las poliolefinas y los aditivos inorgánicos, el uso de compatibilizantes químicos mejorará la dispersión y las propiedades mecánicas. Dentro de estos aditivos compatibilizantes podemos encontrar los titanatos, el anhídrido maleico, silanos, siloxanos, etc.

Se recomienda evitar el uso de lubricantes en caso de ser posible ya que este tipo de sustancias suelen tener un gran poder calorífico y buena inflamabilidad los que empeorará el comportamiento final del material. Actualmente, existen ciertos aditivos basados en siliconas que pueden actuar como lubricantes sin disminuir las propiedades de resistencia al fuego del material final.

Otro tipo de aditivos que se añaden con el fin de minimizar el impacto sobre las propiedades finales del material son las ayudas de proceso. Las ayudas de proceso se emplean para mejorar la dispersión de las cargas y otros aditivos en la matriz plástica y mejoran la procesabilidad pudiéndose incluso aumentar la producción.

En el caso de que se usen aditivos para la protección de los materiales frente a la luz combinados con retardantes a la llama, es especialmente crítico prestar atención a las interacciones entre estos dos aditivos ya que se pueden producir desactivaciones o inhibiciones de la funcionalidad de cada aditivo. Este es el caso de los aditivos HALS y los compuestos bromados, donde las sustancias ácidas generadas por éstos últimos desactivan a los HALS, al combinarse con el nitrógeno de sus moléculas.

5. ENSAYOS Y NORMATIVA DE RESISTENCIA AL FUEGO

Durante el transcurso de un incendio se dan varias etapas donde las condiciones que afectan a la combustión varían en gran medida y por tanto, el comportamiento de los materiales puede ser diferente en cada una de dichas etapas. Por esta razón han surgido una serie de ensayos para evaluar el comportamiento al fuego de los materiales en diferentes condiciones para poder verificar los diferentes escenarios presentes en un incendio, desde la iniciación hasta el *flash-over* o fuego desarrollado.

Las normativas en este tema emplean dos tipos de estrategias a la hora de diseñar una batería de ensayos para la caracterización de un material: la primera se basa en la facilidad de una material de ser inflamado y que está asociada con la fase de ignición en un incendio; la segunda, está basada en comprobar el comportamiento de los materiales en la fase *preflash-over* para evita retardar el desarrollo completo del incendio.

A continuación se describen los principales elementos de la reacción al fuego de un material.

IGNICIÓN. Cuando un material se expone a un flujo de calor a partir de una fuente de radiación, su temperatura superficial empieza a aumentar. La temperatura interior también aumenta pero a un ritmo inferior debido a la baja conductividad térmica de los plásticos. Si la temperatura del plástico es suficiente empieza de descomposición y se emiten gases combustibles que se mezclan con el aire. En ciertas condiciones esta mezcla alcanza el límite mínimo e inflamabilidad y se produce la ignición. La facilidad de que esto sucede determina la resistencia de un material a la ignición.

LIBERACIÓN DE CALOR. La tasa a la que un material libera calor durante su combustión es el factor más importante para el desarrollo del incendio.

PROPAGACIÓN DE LAS LLAMAS. Este factor determina la posibilidad de que un objeto en llamas contagie a otros a su alrededor.

PRODUCCIÓN DE HUMO Y SUSTANCIAS CORROSIVAS. La producción de humo tiene el inconveniente de que disminuye la visibilidad y por tanto, las probabilidades de escapar durante un incendio. La producción de gases corrosivos y asfixiantes supone un grave riesgo para las personas en un incendio, muchas veces mayor que el propio fuego.

A su vez, existen diversas escalas a la hora de realizar los ensayos de reacción al fuego de los materiales. Existen ensayos que van de la escala laboratorio a escala real con la fabricación de escenarios que reproducen exactamente las condiciones de una habitación durante un incendio. Cada escala proporciona un nivel de información diferente que es necesario saber interpretar para poder diseñar estrategias efectivas de protección contra el fuego.

En los apartados siguientes se revisarán algunos de los principales ensayos para determinar la reacción al fuego de los distintos materiales poliméricos sin la intención de hacer una recopilación intensiva sobre los métodos de caracterización de la reacción al fuego.

5.1. Ensayo UL 94 Vertical.

Este estándar de Underwriters Laboratories se ha convertido en un ensayo muy popular para la caracterizar de forma rápida y económica diferentes materiales plásticos. Se realiza sobre el material plástico en probeta, no sobre la pieza final, y mide como una barra de polímero arde después de ser expuesta a una fuente de ignición de bajo poder calorífico.

Este tipo de ensayo tiene la misión de caracterizar la reacción del fuego a pequeñas fuentes de ignición como pueden ser velas, sobrecalentamientos en componentes eléctricos o electrónicos, etc. El ensayo establece cuatro tipo de clasificaciones: V0, V1, V2 y no clasificable. La clasificación de los materiales se da en función de varios aspectos como la auto-extinción de la llama, el goteo de material inflamado o la reacción a varias exposiciones de la fuente calorífica.

Las dimensiones de la probeta son de 125x13 mm de largo y ancho respectivamente y tres espesores diferentes: 0,8 mm; 1,6 mm; y 3,2 mm según la aplicación del material. Normalmente los espesores más finos tienen mayor inflamabilidad debido a la mayor relación de superficie expuesta a la llama.

El ensayo consiste en aplicar la llama de un mechero Bunsen durante 10 segundos a uno de los extremos de una probeta sujeta en posición vertical con unas pinzas. La llama se aplica una primera vez y se retira hasta que el fuego se extingue y entonces, se aplica una segunda vez durante otros 10 segundos y se vuelve a retirar. La clasificación se asigna según las especificaciones de la Tabla 9.

Tabla 9. Clasificación de los materiales según la norma UL94 Vertical Test.

	<i>Tiempo de auto-extinción después de la primera aplicación (s)</i>	<i>Tiempo de auto-extinción después de la primera aplicación (s)</i>	<i>Tiempo total de auto-extinción (10 exposiciones a 5 probetas) (s)</i>	<i>Posibilidad de goteo (inflamando el algodón).</i>
V0	10	10	50	NO
V1	30	30	250	NO
V2	30	30	250	SI

5.2. ÍNDICE DE OXÍGENO (LOI).

Este tipo de ensayo muy común en la I+D y determina la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera controlada que permite la auto-extinción de la llama en un material. Este tipo de ensayo no representa ningún escenario real pero es bastante reproducible e insensible al espesor de la probeta. Se suele emplear como *screening* para investigación debido a la posibilidad de realizar estudios estadísticos a diferencia de la normativa UL94 donde se da una clasificación.

5.3. ENSAYO DE HILO INCANDESCENTE (GWT).

En este ensayo un hilo incandescente se presiona durante 30 segundos contra la probeta y posteriormente es retirado. De este ensayo se obtienen dos valores: GWIT o temperatura de ignición y es la temperatura a la que la probeta se inflama con llamas durante 5 segundos o más; el GWFI o índice de inflamabilidad es la temperatura a la que las llamas duran hasta 30 segundos.

5.4. CALORÍMETRO DE CONO.

Este tipo de prueba se encuentra dentro de las clasificadas como de media escala. Es uno de los ensayos que más información aporta y se ha empleado a niveles de I+D como en herramientas de ingeniería de la protección del fuego debido a la capacidad de escalar sus resultados a escenarios reales. En este tipo de ensayo, el calor y el humo son medidos junto con la pérdida de masa y la inflamabilidad en varias condiciones de flujos de calor.

En este tipo de ensayo se determina la tasa de liberación de calor, el tiempo de ignición, la pérdida de peso de la muestra durante la combustión, el calor efectivo de combustión (calor generado por pérdida de masa), tasa de generación de humo, de dióxido de carbono, de monóxido de carbono y de algunos otros gases como halogenuros de hidrógeno.

Este tipo de ensayo ha encontrado interés en ciertos autores a la hora de buscar correlaciones con otros ensayos. Se pueden encontrar correlaciones en cuanto a la tasa de liberación de calor, la tasa media de liberación de calor y el calor liberado a los 60 segundos con las clasificaciones UL94³⁹. No se encuentran correlaciones en el resto de parámetros.

6. CUESTIONES MEDIOAMBIENTALES

Actualmente, existe una gran presión social sobre el uso de retardantes a la llama debido a los hallazgos de persistencia de algunas de estas sustancias y a su impacto sobre la salud humana y el medio ambiente. Estas preocupaciones se han traducido en una serie de normativas y legislaciones que regulan o impiden el uso de algunas de estas sustancias.

Aunque se han encontrado trazas de retardantes a la llama (polibromados) en lugares y animales muy alejados de las zonas normales de uso de estos aditivos, se ha venido aplicando el principio de prudencia de una forma exagerada hacia el conjunto completo de los aditivos retardantes a la llama. La toxicidad potencial de algunas de estas sustancias es cierta, existen evidencias que así lo apuntan, pero se han venido tratando el conjunto de los retardantes a la llama como un todo sin prestar atención a las grandes diferencias en cuanto a toxicidad, bioacumulación o persistencia que existen entre los diferentes FR halogenados.

Por otro lado, muchas veces se obvian los beneficios que este tipo de sustancias ofrecen para la salud y la reducción de las pérdidas materiales en el caso de que se evite un incendio. La sustitución sistemática de aditivos halogenados por aditivos no halogenados ha provocado que algunas aplicaciones no cuenten con soluciones tan efectivas en la protección contra el fuego aumentando así el riesgo de generación de incendios.

El impacto de un retardante a la llama en el medio ambiente se da a lo largo de todo el ciclo de vida de estos productos. Las diferentes vías por las que un retardante a la llama puede ser emitido al medio ambiente son las siguientes:

- Producción y manipulación del propio retardante a la llama. Estas emisiones se asocian a las corrientes residuales del proceso de producción y a las emisiones asociadas al embalaje, almacenaje y transporte de dichas sustancias.
- Fabricación de los compuestos plásticos con retardantes a la llama.
- Fabricación del producto acabado a partir del compound.
- Uso del producto durante su vida de servicio. Las emisiones en este caso están asociadas a la migración de los retardantes a la llama hacia la superficie del material y posterior evaporación o extracción por lavado (o humedad).
- Vertido de los productos que contienen retardantes a la llama una vez la vida en servicio ha llegado a su fin.
- Combustión de los materiales que contienen retardantes a la llama en un incendio.

Dentro de este grupo de focos de emisión de los retardantes a la llama, el que mayor preocupación genera dados los volúmenes implicados es el asociado al final de la vida útil del plástico: reciclaje e incineración. La conocida emisión de dioxinas y furanos por parte de ciertos compuestos polibromados, desaconseja la incineración y tratamientos térmicos a no ser que se puedan controlar las condiciones a las que se dan estos procesos de forma muy estricta. Por el contrario el reciclaje mecánico se recomienda en casi todos los casos.

Dentro del grupo de productos donde se emplean retardantes a la llama, el que más preocupación causa es el de los equipos eléctricos y electrónicos debido a su gran volumen y tasa de crecimiento interanual. Dado el aumento del consumo de los

productos que requieren este tipo de aditivos, la importancia de aspectos como la gestión de residuos o el control de emisiones se hacen fundamentales para minimizar el impacto sobre el medio y sobre las personas.

En este sentido, la UE ha desarrollado la directiva 2002/96/EC para la gestión residuos de equipos eléctricos y electrónicos conocida como **WEEE** (Waste of Electric and Electronic Equipment) y la directiva 2002/95/EC, conocida como **RoHS** (Restriction of Hazardous Substances), donde se restringe el uso de diversas soluciones halogenadas.

La directiva WEEE se acordó por el parlamento europeo el 13 de febrero de 2003, fue traspuesta a las legislaciones de los estados miembros el 13 de agosto del 2004 y entró en vigor el 13 de agosto de 2005. Esta directiva apoya el aumento del reciclaje de residuos del sector E&E fijando unas cantidades mínimas por persona y año que deben ser recicladas (4 kg). En esta directiva también se establecen una serie de tasas de recuperación para determinadas clases de equipos.

La directiva RoHS entró en aplicación el día 1 de julio del 2006 y establece una serie de listas negativas de sustancias que no pueden ser usadas o que poseen restricciones en cuanto a las cantidades presentes en los productos. Esta directiva hace referencia a seis grupos principales de sustancias: plomo y sus derivados, mercurio, cadmio, cromo hexavalente, PBBs (bifenilos polibromados) y PBDEs (Penta- y Octa-bromo difenil éter). El Deca-BDE quedó al margen de estas restricciones aunque esta decisión ha sido recurrida a la Corte de Justicia Europea por Dinamarca y el Parlamento Europeo.

Otra serie de medidas para promocionar el uso de aditivos de bajo impacto frente a los halogenados, considerados (no siempre de forma correcta) de alto impacto, es el uso campañas de marketing verde como puede ser el uso de las ecoetiquetas. Existen varios tipos de ecoetiquetados que tienen el objetivo de diferenciar aquellos productos con bajo impacto para el medio ambiente de otros de mayor impacto. Algunas ecoetiquetas en este sentido son: Blue Angel en Alemania, Etiqueta Ecológica Europea, ecoetiquetas de países nórdicos (Nordic Label o Swan Label), entre otras. Todas ellas establecen límites de contenido de halógenos e impiden el uso de ciertos aditivos.

¹ Minkoff, G. I., Tipper, C.F.H.; Chemistry of Combustion Reactions, 1962. London, Butterworth.

² Day, M.J.; Stamp, D.V.; Thompson, K.; Dixon-Lewis, G.; Inhibition of hydrogen-air and hydrogen-nitrous oxide flames by halogen compounds, Thirteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, PA, 1971, 705-712.

³ Hastie, J.W.; Mass spectrometric studies of flame inhibition: Analysis of antimony trihalides in flames, Combustion and flame, 1973, 21, 49-54.

⁴ Martin F.J.; Price, K. R.; Flammability of epoxy resins, Journal of Applied Polymer Science, 1968, 12(1), 143-158.

⁵ Wilkie A.C., Morgan A.B.; Fire Retardancy of Polimeric Materials, 2nd Edition, CRC Press, 2010.

⁶ Bourbigot, S., Le Bras, M., Trémillon, J-M., Bréant, P., and Delobel, R. 1996. 4A Zeolitic synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethilenic polymers – Study of the constituent monomers. Polym. Deg. Stab. 54:275-283.

- ⁷ Bourbigot, S., Le Bras, M. 1996. Mineral fillers in intumescent fire retardant formulations. – Criteria for the choice of a natural clay, filler for the ammonium polyphosphate/pentaeritritol. *Fire Mater.* 20:39-49.
- ⁸ Samyn, F. Bourbigot, S. Duquesne, S. and Delobel, R. 2007 Effect of zin borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Thermochim. Acta* 456:134-144.
- ⁹ Lewin, M. 2005. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. *Polym. Deg. Stab.* 88:13-19.
- ¹⁰ Sauerwein, R., *Proceedings of Fire and Materials 2001*, Interscience, San Francisco, CA, 395, 2001.
- ¹¹ Kirschbaum, G.S., Recent developments in ATH and magnesium hidroxides – A Challenge to tradicional materials, *Proceedings of the 1995 Fall Conference of the Fire Retardant Chemical Association*, Rancho Mirage, CA, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, October 29-November 1, 1995, p.145.
- ¹² Austin, P.J., Buch R.R. and Kashiwagi, T., Gasification of silicones fluids under external thermal radiation part I., Gasification rate and and global heat of gasification, *Fire Mater.*, 1998, 22, 221.
- ¹³ Austin, P.J., Buch R.R. and Kashiwagi, T., Gasification of silicones fluids under external thermal radiation part II., Gasification rate and and global heat of gasification, *Fire Mater.*, 1998, 22, 239.
- ¹⁴ Kashiwagi, T., Cleary, T.G., Davis, G.C., Lupinsky, J.H., A non-halogenated, flame retarded polycarbonate, *Conference of Advanced Fire Resistant Aircraft Interior Materials*, Atlantic City, NJ, February 9-11, 1993, 175.
- ¹⁵ Benrashid, R., Nelson, G.L., Flammability improvement of polyurethanes by incorporation of a silicone moiety into the structure of block copolymers, in *Fire and Polymers (ACS Symposium, Series 599)*, American Chemical Society, Washington D.C., 1995, p.217.
- ¹⁶ Hermansson, A., Hjertberg, T., Sultan, B.A., The flame retardant mechanism of polyolefins modified with chalk and silicone elastómero, *Fire Mater.*, 2003, 27, 51.
- ¹⁷ Hermansson, A., Hjertberg, T., Sultan, B.A., Linking the flame retardant mechanism of ethylene.acrylate copolymer, chalk and silicone elastomer system with its intumescent behaviour, *Fire Mater.*, 2005, 29, 407.
- ¹⁸ Ebson, J.R., Hunt, B.J., Joseph, P., Thermal degradation and flammability characteristics of some polystyrenes and poly(methylmetacrylate)s chemically modified with silicon containing groups, *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, 83, 181.
- ¹⁹ <http://www.hybridplastics.com>
- ²⁰ Lichtenhan, J.D., Gilman, J.W., Preceramic additives as FIRE retardants for plastics, U.S. Patent 6.362.279, 2002.
- ²¹ *Proceedings of POSS Nanotechnology conference*, Hungtington Beach, CA, Sept 2002.
- ²² Gilman, J.W., Enviromentally safe FIRE retardants for polymeric materials – I. Silica gel-potassium carbonate additive, in *Society for the advancement of Material and Process Engineering (SAMPE)*, Anaheim, CA, Mar 24-28, 1996, 708.
- ²³ Kashiwagi, T., *Fire Mater.*, 24, 277, 200.
- ²⁴ Wei, P., Hao, J., Du, J., Han, Z., Wang, J., An investigation on synergism of an intumescent flame retardant based on silica and alumina, *J Fire Sci.* 2003, 87, 1541.
- ²⁵ Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel, R., Breantb, P., Tremillon, J.M., 4^a zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers-study of the effect of the constituent monomers, *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 54, 275.
- ²⁶ Shen K., Ferm D.J., Artículo presentado en el 10^o Annual BBC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stanford, CT, Mayo 1999.
- ²⁷ Amigouet, P., Shen, K., *Proceedings of the Flame Retardatns 2006 Conference*, Londres, 2006, Interscience Communications, Greenwich, UK, 155-162.

-
- ²⁸ Gatti, N., Costanzi, S., Proceedings of the Flame Retardants 2004 Conference, Londres, 2004, Interscience Communications, Greenwich, UK, 163-170.
- ²⁹ Okisaki, F., Proceedings of Spring FRCA Conference, New Orleans, 2003, 168-175.
- ³⁰ Innes, J., Intertech Conference on Enviromentally Friendly Flame Retardants, Baltimore, MD, 2007.
- ³¹ Beyer, G., AMI Conference Fire REsistance in Plastics 2006, Düsseldorf, Alemania, 2006.
- ³² Weil, E.D., Levchik, S.V., Flame Retardants for Plastics and Textiles Parctical Applications, Ed Hanser, Munich, 2009.
- ³³ Hirschler, M., PVC Handbook, Wilkie C.E., Summers, J.W., Daniels, C.A, Hanser, Munich, 2005,, pp 419-482.
- ³⁴ Takehashi, T., Khouri, F.F., Mercx, F.P.M., De Moor, J.J.M., Patente US 5773502 (1998).
- ³⁵ Klatt, M., Gareis, B., Yamomoto, M., Patente europea 0932642 (2001).
- ³⁶ Komberg, N., Adda, M., Peled, M., PCT Patent Publication 06/008738 (2006).
- ³⁷ Radloff, D., Spiess, H.W., Books, J.T., Dowling, K.C., J. Appl Polym Sci (1996) 60, pp 715-720.
- ³⁸ Nouvertne, W., US Patent 3775367 (1973).
- ³⁹ Morgan, A., Bundy, M., FIRE Mater. (2007) 31, pp. 257-283.

Informe realizado por:



Financia:



Publicado en:



www.observatorioplastico.com