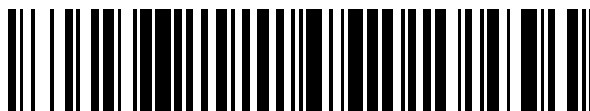


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 839**

51 Int. Cl.:

C08K 3/08 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2010 E 10774157 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2493969**

54 Título: **Poliamidas ignífugas estables al envejecimiento en caliente**

30 Prioridad:

27.10.2009 EP 09174175

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

18.11.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PRUSTY, MANORANJAN;
BAUMERT, MARTIN;
ROTH, MICHAEL y
USKE, KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 429 839 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliamidas ignifugas estables al envejecimiento en caliente

- 5 La invención se refiere a masas termoplásticas conformadas que contienen
 A) 10 a 98 % en peso de una poliamida
 B) 0,001 a 20 % en peso de polvo de hierro con un tamaño de partícula de máximo 10 μm (valor d_{50}) y una superficie BET específica de 0,1 de 5 m^2/g según DIN ISO 9277
 10 C) 1 a 40 % en peso de un agente ignífugo libre de halógenos del grupo de los compuestos que contienen fósforo o nitrógeno o condensados P-N o sus mezclas
 D) 0 a 70 % en peso de otros aditivos,
 donde la suma del porcentaje en peso de los componentes A) a D) es 100 %.
- Además la invención se refiere al empleo de masas conformadas acordes con la invención para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo, así como los cuerpos moldeados obtenibles con ellas.
- 15 Las poliamidas termoplásticas como PA6 y PA66 son empleadas frecuentemente en forma de masas conformadas fortalecidas con fibra de vidrio como materiales de construcción para componentes que están expuestos a temperaturas elevadas durante su ciclo de vida, donde ocurre deterioro termo-oxidativo. Mediante la adición de estabilizadores al calor conocidos puede inhibirse la ocurrencia de deterioro termo-oxidativo, en verdad retrasarse pero no de manera duradera, lo cual se expresa por ejemplo en un descenso de los valores mecánicos específicos. El mejoramiento de la estabilidad al envejecimiento en caliente (WAB) de poliamidas es altamente deseable puesto que mediante ello pueden alcanzarse prolongados tiempos de vida para componentes con tensión térmica, o bien puede reducirse su riesgo de falla. De modo alternativo, también un WAB mejorado puede hacer posible el empleo de componentes a temperaturas elevadas.
- 20 A partir de las DE-A 26 02 449 , JP-A 09/221590 , JPA 2000/86889 (en cada caso como material de relleno), JP-A 2000/256 123 (como aditivos de decoración) así como WO 2006/074912 y WO 2005/007727 (estabilizantes) se conoce el empleo de polvo de hierro elemental en poliamidas.
- 25 A partir de la EP-A 1 846 506 se conoce una combinación de estabilizantes que contienen Cu con óxidos de hierro para poliamidas.
- 30 La estabilidad al envejecimiento en caliente es aún insuficiente en las masas conformadas conocidas, en particular sobre largos periodos de tiempo de tensión térmica.
- 35 La superficie de los cuerpos moldeados es un área de mejoramiento puesto que en el envejecimiento en caliente se forman sitios porosos y ocurre formación de burbujas.
- 40 En la reciente inscripción EP referencia de archivo: 08171803.3 se sugieren combinaciones de polietileniminas con polvo de hierro para el mejoramiento del WAB. En los escritos mencionados se enumeran agentes ignífugos sólo de manera general.
- De allí que la presente invención basó el objetivo en poner a disposición masas conformadas de poliamida ignifugas termoplásticas, que exhiben un WAB mejorado y una buena superficie después del envejecimiento en caliente así como buenas propiedades mecánicas.
- 45 En consecuencia se encontraron las masas conformadas definidas al principio. En las reivindicaciones abajo se hallan formas preferidas de operar.
- 50 Como componente A) las masas conformadas acordes con la invención contienen 10 a 98, preferiblemente 20 a 97 y en particular 25 a 90 % en peso de por lo menos una poliamida.
- 55 Las poliamidas de las masas conformadas acordes con la invención exhiben en general un número de viscosidad de 90 a 350, preferiblemente 110 a 240 ml/g , determinados en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307.
- Se prefieren las resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (valor promedio ponderado) de por lo menos 5.000, como se describen por ejemplo en las patentes de Estados Unidos 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 y 3 393 210.
- 60 Son ejemplos de ello poliamidas, que se derivan de lactamas con anillos de 7 a 13 miembros, como policaprolactama, policaprilactama y polilaurinactama así como poliamidas, que son obtenidas mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

Como ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, en particular 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Aquí se mencionan como ácidos sólo ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico y ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

5 Como diaminas son adecuadas en particular alcanodiaminas con 6 a 12, en particular 6 a 8 átomos de carbono así como m-xililendiamina (por ejemplo Ultramid® X17 de BASF SE, una relación molar 1:1 de MXDA con ácido adípico), di-(4-aminofenil)metano, di-(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-di-(4-aminofenil)-propano, 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano o 1,5-diamino-2-metil-pentano.

10 Las poliamidas preferidas son polihexametilenadipamida, polihexametilensebacamida y policaprolactama así como copoliamidas 6/66, en particular con una proporción de 5 a 95 % en peso de unidades de caprolactama (por ejemplo Ultramid® C31 de BASF SE).

15 Además son obtenibles poliamidas adecuadas a partir de ω-aminoalquilnitrilos como por ejemplo aminocapronitrilo (PA 6) y adipodinitrilo con hexametilendiamina (PA 66) mediante la denominada polimerización directa en presencia de agua, como se describe por ejemplo en las DE-A 10313681, EP-A 1198491 y EP 922065.

20 Además se mencionan también poliamidas que son obtenibles por ejemplo mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico bajo elevada temperatura (poliamida 4,6). Por ejemplo en las EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524 se describen métodos de producción para poliamidas con esta estructura.

25 Además son adecuadas poliamidas, que son obtenibles mediante copolimerización de dos o varios de los monómeros previamente mencionados, o mezclas de varias poliamidas, donde la relación de mezcla es cualquiera. Son particularmente preferidas mezclas de poliamida 66 con otras poliamidas, en particular copoliamidas 6/66.

Además han probado ser particularmente ventajosas aquellas copoliamidas parcialmente aromáticas como PA 6/6T y PA 66/6T, cuyo contenido de triamina es inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,3 % en peso (ver EP-A 299 444). A partir de la EP-A 19 94 075 (PA 6T/61/MXD6) se conocen otras poliamidas estables a elevada temperatura.

30 La producción de las copoliamidas parcialmente aromáticas preferidas con reducido contenido de triamina puede ocurrir según el método descrito en las EP-A 129 195 y 129 196.

El subsiguiente despliegue no concluyente contiene las mencionadas, así como otras poliamidas A) en el sentido de la invención y los monómeros presentes.

35 Polímeros AB:

PA 4	Pirrolidona
PA 6	ε-Caprolactama
PA 7	Etanolactama
PA 8	Caprilactama
40 PA 9	Ácido 9-Aminopelargónico
PA 11	11-Aminoundecanoico
PA 12	Laurinactama

Polímeros AA/BB

45 PA 46	Tetrametilendiamina, ácido adípico
PA 66	Hexametilendiamina, ácido adípico
PA 69	Hexametilendiamina, ácido azelaico
PA 610	Hexametilendiamina, ácido sebácico
PA 612	Hexametilendiamina, ácido decanodicarboxílico
50 PA 613	Hexametilendiamina, ácido undecanodicarboxílico
PA 1212	1,12-dodecanodiamina, ácido decanodicarboxílico
PA 1313	1,13-diaminotridecano, ácido undecanodicarboxílico
PA 6T	Hexametilendiamina, ácido tereftálico
PA MXD6	m-xililendiamina, ácido adípico
55 PA 9 T	1,9-nonandiamina, ácido adípico
PA 61	Hexametilendiamina, ácido isoftálico
PA 6-3-T	Trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
PA 6/6T	(ver PA 6 y PA 6T)
PA 6/66	(ver PA 6 y PA 66)
PA 6/12	(ver PA 6 y PA 12)
60 PA 66/6/610	(ver PA 66, PA 6 y PA 610)
PA 6I/6T	(ver PA 6I y PA 6T)
PA PACM 12	Diaminodiciclohexilmetano, laurinactama
PA 61/6T/PACM	como PA 6I/6T + diaminodiciclohexilmetano
PA 12/MACMI	Laurinactama, dimetil-diaminodiciclohexilmetano, ácido isoftálico
65 PA 12/MACMT	Laurinactama, dimetil-diaminodiciclohexilmetano, ácido tereftálico

ES 2 429 839 T3

PA PDA-T

Fenilendiamina, ácido tereftálico

5 Las masas conformadas contienen como componente B) de 0,001 a 20, preferiblemente 0,05 a 10 y en particular 0,1 a 5 % en peso de polvo de hierro con un tamaño de partícula (también denominado como tamaño de la partícula) de máximo 10 μm (valor d_{50}), el cual es obtenible mediante descomposición térmica de pentacarbonil-hierro.

El hierro ocurre en varias modificaciones alotrópicas:

- 10 1. α -Fe (ferrita) forma de red cúbica centrada espacialmente, puede ser magnetizado, disuelve poco carbono, ocurre en hierro puro de 928°C. A 770°C (temperatura Curie) pierde sus propiedades ferromagnéticas y es paramagnético; en el rango de temperatura de 770 de 928°C el hierro es denominado también como β -Fe. A temperatura ordinaria y una presión de por lo menos 13000 MPa el α -Fe pasa al denominado ϵ -Fe bajo una reducción de volumen de aproximadamente 0,20 cm^3/mol , donde aumenta la densidad de 7,85 a 9,1 (a 20000 MPa).
- 15 2. γ -Fe (austenita) forma de red cúbica centrada en la superficie, es no magnético, disuelve mucho carbono y se observa sobre el rango de temperatura de 928 de 1398°C.
3. δ -Fe, centrado espacial, existe entre 1398°C y el punto de fusión es 1539°C.

20 El hierro metálico es en general blanco plata, con una densidad de 7,874 (metal pesado), punto de fusión 1539°C, punto de ebullición 2880°C; calor específico (entre 18 y 100°C) aproximadamente 0,5 $\text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$, fuerza tensil 220 a 280 N/mm^2 . Los valores aplican para el hierro químicamente puro. A gran escala industrial se produce el hierro mediante fundición de menas de hierro, escorias de hierro, piritas calcinadas, polvo de alto horno y mediante fusión de chatarra y aleaciones.

25 El polvo de hierro acorde con la invención es producido mediante descomposición térmica de pentacarbonil-hierro, preferiblemente a temperaturas de 150°C a 350°C. Las partículas obtenibles con ello (partículas) tienen una forma preferiblemente esférica, es decir en forma de esfera o forma aproximada de esfera (también denominada como esferolítica).

30 El hierro en polvo preferido exhibe una distribución de tamaño de partícula (distribución de tamaño de partícula) como se describe a continuación, donde se determina la distribución de tamaño de partícula por medio de difracción láser en una suspensión acuosa altamente diluida (por ejemplo con el aparato Beckmann LS13320). De modo opcional puede ajustarse el tamaño de partícula (y distribución) descrito continuación mediante molienda y/o tamizaje.

Para esto $d_{xx} = \text{XX}\%$ significa el volumen total de la partícula que es inferior al valor.

- 35 Valor d_{50} : máximo 10 μm , preferiblemente 1,6 a 8, en particular 2,9 a 7,5 μm , de modo muy particular 3,4 a 5,2 μm
Valor d_{10} : preferiblemente 1 a 5 μm , en particular 1 a 3 y de modo muy particular 1,4 a 2,7 μm
Valor d_{90} : preferiblemente 3 a 35 μm , en particular 3 a 12 y de modo muy particular 6,4 a 9,2 μm .

40 Preferiblemente el componente B) exhibe un contenido de hierro de 97 a 99,8 g/100 g, preferiblemente de 97,5 a 99,6 g/100 g. Preferiblemente el contenido de otros metales está por debajo de 1000 ppm, en particular por debajo de 100 ppm y de modo muy particular por debajo de 10 ppm.

El contenido de Fe es determinado comúnmente mediante espectroscopía infrarroja.

45 El contenido de C es preferiblemente 0,01 a 1,2, preferiblemente 0,05 a 1,1 g/100 g y en particular 0,4 a 1,1 g/100g. Éste contenido de C corresponde a aquellos polvos preferidos de hierro que no son reducidos con hidrógeno a continuación de la descomposición térmica.

El contenido de C es determinado comúnmente mediante combustión de cantidades de muestra en la corriente de oxígeno y subsiguiente detección IR del gas de CO_2 formado (por medio de Leco CS230 o CS-mat 6250 de la compañía Juwe) siguiendo la ASTM E1019.

50 Preferiblemente el contenido de nitrógeno es de máximo 1,5 g/100 g, preferiblemente de 0,01 a 1,2 g/100g.

El contenido de oxígeno es preferiblemente de máximo 1,3 g/100g, preferiblemente 0,3 de 0,65 g/100g.

55 Las determinaciones de N y O ocurren mediante calentamiento de la muestra en el horno de grafito a aproximadamente 2100°C. El oxígeno obtenido aquí en la muestra es transformado hasta CO y medido con un detector IR. El N liberado bajo las condiciones de reacción de los compuestos que contienen N es transportado con el gas de soporte y detectado por medio de WLD (detector de conductividad térmica/TC) y registrar (ambos métodos de acuerdo con ASTM E1019).

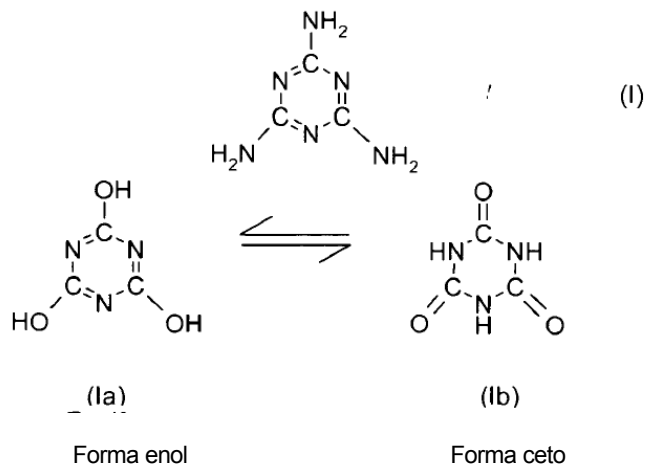
60 La densidad compactada (*tap density*) es preferiblemente de 2,5 a 5 g/cm^3 , en particular 2,7 a 4,4 g/cm^3 . En general se entiende por ella la densidad cuando el polvo es colocado en el contenedor y agitado para alcanzar una compactación. Además los polvos preferidos de hierro pueden estar revestidos superficialmente con fosfato de hierro, fosfito de hierro o SiO_2 .

La superficie BET según DIN ISO 9277 es de 0,1 a 10 m^2/g , en particular 0,1 a 5 m^2/g , preferiblemente 0,2 a 1 m^2/g y en particular 0,4 a 1 m^2/g .

Para alcanzar una particularmente buena distribución de partículas de hierro, puede emplearse una carga con un polímero. Para ello son adecuados polímeros como poliolefinas, poliésteres o poliamidas, donde preferiblemente el polímero de carga es igual al componente A). La proporción en masa de hierro en el polímero es por regla general de 15 a 80, preferiblemente 20 a 40 % de la masa.

5 Las masas conformadas acordes con la invención contienen como componente C) de 1 a 40, preferiblemente 2 a 30 y en particular 5 de 20 % en peso de un material ignífugo libre de halógeno elegido de entre el grupo de los compuestos que contienen nitrógeno o contienen fósforo o de los condensados P-N o sus mezclas.

10 El cianurato de melamina preferido según la invención (componente C) adecuado es un producto de reacción de cantidades preferiblemente equimolares de melamina (fórmula I) y ácido cianúrico o bien ácido isocianúrico (fórmulas Ia y Ib)



15 Se obtiene por ejemplo mediante reacción de soluciones acuosas de compuestos de partida a 90 a 100°C. El producto obtenible en el comercio es un polvo blanco con un tamaño promedio de núcleo d_{50} de 1,5 - 7 μm .

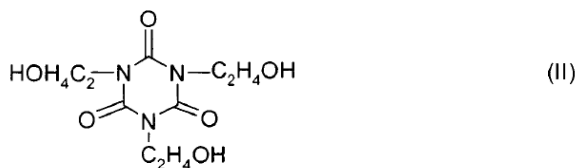
20 Otros compuestos adecuados (también denominados frecuentemente como sales o productos de adición) son melamina, melaminborato, -oxalato, -fosfato primario, -fosfato secundario y -pirofosfato secundario, ácido neopentilglicolborico-melamina así como melaminfosfato polimérico (CAS-Nr 56386-64-2).

Son sales adecuadas de guanidina

25	CAS-Nr.	
	G-carbonato	593-85-1
	G-cianurato primario	70285-19-7
	G-fosfato primario	5423-22-3
	G-fosfato secundario	5423-23-4
30	G-sulfato primario	646-34-4
	G-sulfato secundario	594-14-9
	Ácido pentaeritritolborico-guanidina	N.A.
	Ácido neopentilglicolborico-guanidina	N.A.
	así como fosfato verde de urea	4861-19-2
35	Cianurato de urea	57517-11-0
	Amelina	645-92-1
	Amelida	645-93-2
	Melem	1502-47-2
	Melon	32518-77-7
40	Melam	3576-88-3

En el sentido de la presente invención, debe entenderse por compuestos tanto por ejemplo benzoguanamina en sí misma y sus productos de adición o bien sales como también los derivados sustituidos en el nitrógeno y sus productos de adición o bien sales.

45 Además son adecuados el polifosfato de amonio $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ con n aproximadamente 200 a 1000 preferiblemente 600 a 800, y tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC) de la fórmula (II)



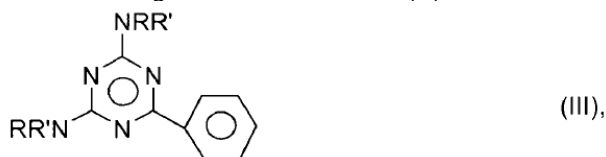
5 o sus productos de reacción con ácidos carboxílicos aromáticos $Ar(COOH)_m$, los cuales pueden estar presentes dado el caso en mezcla mutua, donde Ar significa un sistema de anillos de seis miembros de uno, dos o tres núcleos aromáticos y m 2, 3 o 4.

10 Son por ejemplo ácidos carboxílicos adecuados ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido piromelítico, ácido melofánico, ácido prenítico, ácido 1-naftoico, ácido 2-naftoico, ácidos naftalenodicarboxílicos y ácidos antracencarboxílicos.

La producción ocurre mediante reacción del tris(hidroxietil)isocianurato con los ácidos, sus ésteres de alquilo o sus halogenuros según el método de la EP-A 584 567.

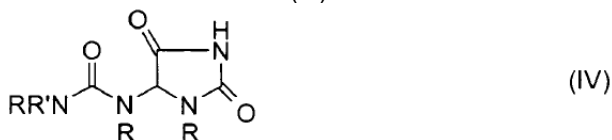
15 Tales productos de reacción representan una mezcla de ésteres monoméricos y oligoméricos, los cuales pueden también estar entrelazados. El grado de oligomerización es comúnmente 2 a aproximadamente 100, preferiblemente 2 a 20. Preferiblemente se emplean mezclas de THEIC y/o sus productos de reacción con compuestos de nitrógeno que contienen fósforo, en particular $(NH_4PO_3)_n$ o pirofosfato de melamina o fosfato de melamina polimérico. Por ejemplo la relación de mezcla de $(NH_4PO_3)_n$ a THEIC es preferiblemente de 90 a 50 a 10 a 50, en particular de 80 a 50 a 50 a 20 % en peso, referida a la mezcla de tales componentes B).

20 Además son adecuados compuestos de benzoguanamina de la fórmula (III)



25 en la cual R,R' son radicales alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 10 átomos de C, preferiblemente hidrógeno y en particular sus productos de adición con ácido fosfórico, ácido bórico y/o ácido pirofosfórico.

Se prefieren además compuestos de alantoína de la fórmula (IV)



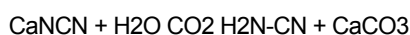
30 donde R,R' tienen los significados indicados en la fórmula III así como sus sales con ácido fosfórico, ácido bórico y/o ácido pirofosfórico así como glicolurilos de la fórmula (V) o sus sales con los ácidos arriba mencionados

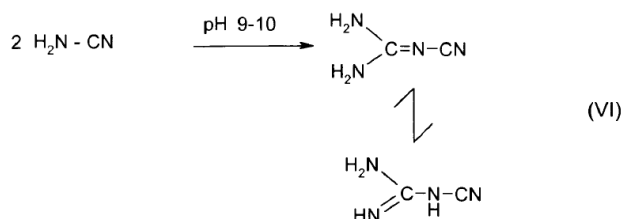


35 en los cuales R tiene el significado indicado en la fórmula (III).

Los productos adecuados son obtenibles en el mercado o según DE-A 196 14 424.

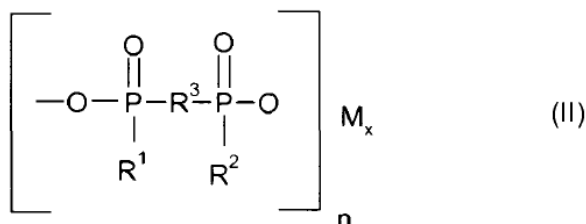
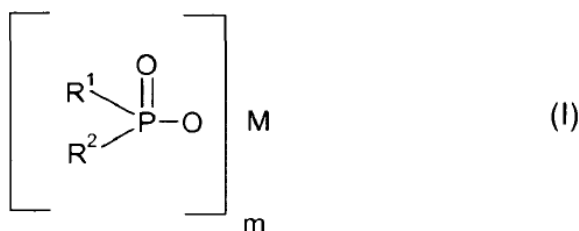
40 Se obtiene la cianguanidina (fórmula VI) que puede ser empleada de acuerdo con la invención por ejemplo mediante reacción de nitrocal (cianamida de calcio) con ácido carbónico, donde la cianamida formada a pH 9 a 10 se transforma en dímero de cianguanidina.





El producto obtenible en el comercio es un polvo blanco con un punto de fusión de 209°C a 211 °C.

- 5 Como compuestos inorgánicos que contienen fósforo se prefieren sales de ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o sales de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



- 10 donde los sustituyentes tienen los siguientes significados:
 R^1, R^2 son hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 , preferiblemente alquilo C_1 a C_4 , lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, tert.-butilo, n-pentilo; fenilo; donde preferiblemente por lo menos un radical R^1 o R^2 , en particular R^1 y R^2 es hidrógeno;
 15 R^3 alquileno C_1 a C_{10} , lineal o ramificado por ejemplo metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, tert.-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno; arileno, por ejemplo fenileno, naftileno; alquilarileno, por ejemplo metil-fenileno, etil-fenileno, tert.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno, tert.-butil-naftileno; arilalquileno, por ejemplo fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno, fenilbutileno;
 M un metal alcalino, metal alcalinotérreo, Al, Zn, Fe, boro;
 m un número entero de 1 a 3;
 20 n un número entero de 1 y 3 y
 x 1 o 2.

Se prefieren particularmente los compuestos de la fórmula II, en la cual R^1 y R^2 son hidrógeno, donde M es preferiblemente Zn o Al y se prefiere muy particularmente fosfinato de calcio.

25 Tales productos son obtenibles en el comercio como fosfinato de calcio.

Las sales adecuadas de la fórmula I o II, en la cual sólo uno de los radicales R^1 o R^2 es hidrógeno, son por ejemplo sales del ácido fenilfosfínico, donde se prefieren sus sales de Na y/o Ca.

30 En particular se prefieren compuestos de la fórmula II en la cual R^1 y R^2 son radicales etilo, donde M de modo particular preferiblemente es dietilfosfinato de Zn o Ca y Al. En particular como sistema de agente ignífugo se prefiere dietilfosfinato de Al en mezcla con melaminacianurato y/o polifosfato de melamina (3 : 1 de 1,5 : 1). Preferiblemente este contiene hasta 10, preferiblemente hasta 6 % en peso (referido al 100 % en peso de la mezcla de arriba) de un borato como sinergista.

35 Son boratos metálicos adecuados los boratos de metales de los grupos principales 1° a 3° así como de los grupos secundarios 1 a 8 del sistema periódico de elementos, donde se prefieren borato de zinc anhidro o borato de zinc de la fórmula general



5 en la cual x significa 3,3 a 3,7. Este borato de zinc es esencialmente estable a las elevadas temperaturas de procesamiento de las poliamidas parcialmente aromáticas y tiende a la escisión del agua de hidratación sólo de manera no esencial. En consecuencia los boratos de zinc con elevadas proporciones de agua de hidratación en general no son muy adecuados como sinergistas. Pueden emplearse también mezclas de boratos metálicos con óxidos metálicos, donde la relación de mezcla es cualquiera.

10 Los compuestos del componente C) que contienen fósforo son preferiblemente compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen fósforo, en los cuales el fósforo posee el estado de valencia de -3 de +5. Bajo estado de valencia debería entenderse el concepto "estado de oxidación", como es reproducido en los libros de texto de la química inorgánica de A.F. Hollemann y E. Wiberg, Walter de Gruyter y Co. (1964, ediciones 57ª a 70ª), páginas 166 a 177. Los compuestos de fósforo de los estados de valencia -3 a +5 se derivan de fosfina (-3), difosfina (-2), óxido de fosfina (-1), fósforo elemental (+0), ácido hipofosforoso (+1), ácido fosforoso (+3), ácido hipodifosfórico (+4) y ácido fosfórico (+5).

15 A partir del gran número de compuestos que contienen fósforo, se mencionan sólo unos ejemplos.

20 Son ejemplos de compuestos que contienen fósforo de la categoría de fosfina, que exhiben el estado de valencia -3, fosfinas aromáticas, como trifenilfosfina, tritoluifosfina, trionilfosfina, trinaftilfosfina y trisonilfenilfosfina, entre otras. Es particularmente adecuada trifenilfosfina.

Son ejemplos de compuestos que contienen fósforo de la categoría de difosfina, que exhiben el estado de valencia -2, tetrafenildifosfina, tetraaftildifosfina entre otras. Es particularmente adecuada tetraaftildifosfina.

25 Los compuestos de fósforo del estado de valencia -1 se derivan del óxido de fosfina.

Son adecuados óxidos de fosfina de la fórmula general (III)



30 donde R¹, R² y R³ significan grupos alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo iguales o diferentes con 8 a 40 átomos de C.

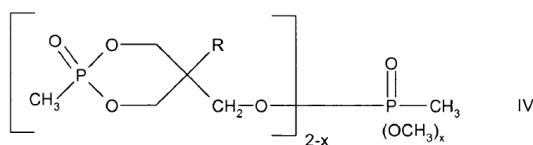
35 Son ejemplos de óxido de fosfina óxido de trifenilfosfina, óxido de tritoluifosfina, óxido de trisonilfenilfosfina, óxido de triciclohexilfosfina, óxido de tris-(n-butyl)-fosfina, óxido de tris-(n-hexil)-fosfina, óxido de tris-(n-octil)-fosfina, óxido de tris-(cianoetil)-fosfina, óxido de bencilbis-(ciclohexil)-fosfina, óxido de bencilbisfenilfosfina, óxido de fenilbis-(n-hexil)-fosfina. Se prefieren además productos oxidados de reacción de fosfina con aldehídos, en particular de t-butilfosfina con glioxal. De modo particularmente preferido se emplean óxidos de trifenil-fosfina, óxido de triciclohexilfosfina, óxido de tris-(n-octil)-fosfina y óxido de tris-(cianoetil)-fosfina.

40 Así mismo es adecuado el sulfuro de trifenilfosfina y sus derivados del óxido de fosfina como se describió arriba.

El fósforo del estado de valencia +0 es el fósforo elemental. Entran en consideración fósforo rojo y negro. Se prefiere el fósforo rojo.

45 Los compuestos de fósforo del "estado de oxidación" +1 son por ejemplo hipofosfitos naturales orgánicos puros, por ejemplo hipofosfitos orgánicos, como ésteres de hipofosfito de celulosa, ésteres de los ácidos hipofosforosos con dioles, como por ejemplo de 1,10-dodecildiol. También pueden emplearse ácidos fosfínicos sustituidos y sus anhídridos, como por ejemplo ácido difenilfosfínico. Además entran en consideración ácido difenilfosfínico, ácido di-p-toluilfosfínico, anhídrido di-cresilfosfínico, entran en consideración también compuestos como ésteres de ácido hidroquinon-, etilenglicol-, propilenglicol-bis(difenilfosfínico) entre otros. Además son adecuadas las aril(alquil)fosfinamidas, como por ejemplo difenilfosfínico-dimetilamida y derivados de ácido sulfonamidaril(alquil)fosfínico, como por ejemplo ácido p-toluilsulfonamidodifenilfosfínico. Preferiblemente se emplean ésteres de ácido hidroquinon- y etilenglicol-bis-(difenilfosfínico) y el bisdifenilfosfinato de hidroquinona.

55 Los compuestos de fósforo del estado de la oxidación +3 se derivan del ácido fosforoso. Son adecuados los fosfonatos cíclicos que se derivan de pentaeritritol, neopentilglicol o pirocatecol como por ejemplo



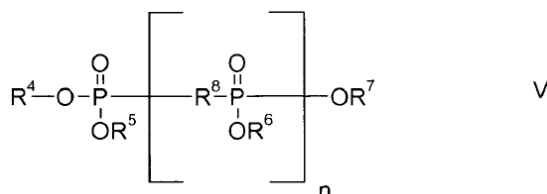
donde R es un radical alquilo C₁ a C₄, preferiblemente radical metilo, x=0 o 1 (Amgard®) P 45 de la compañía Albright & Wilson).

Además el fósforo está presente en estado de valencia +3 en triaril(alquil)fosfitos, como por ejemplo trifenilfosfito, tris(4-decilfenil)fosfito, tris(2,4-di-tert.-butilfenil)fosfito o fenildidecilfosfito entre otros. También entran en consideración difosfitos, como por ejemplo propilenglicol-1,2-bis(difosfito) o fosfitos cíclicos que se derivan de pentaeritrol, neopentilglicol o pirocatecol.

De modo particular se prefieren metilneopentilglicolfosfonato y -fosfito así como dimetilpentaeritrolidifosfonato y -fosfito.

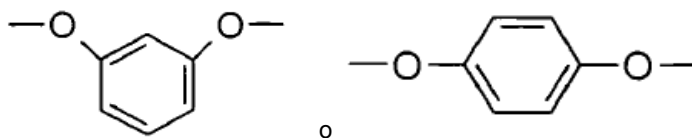
Como compuestos de fósforo del estado oxidación +4 entran en consideración sobre todo hipodifosfatos, como por ejemplo tetrafenilhipodifosfato o bisneopentilhipodifosfato.

Como compuestos de fósforo del estado de oxidación +5 entran en consideración sobre todo fosfatos sustituidos con alquilo y arilo. Son ejemplos fenilbisdodecilfosfato, feniletilhidrogenofosfato, fenil-bis(3,5,5-trimetilhexil)fosfato, etildifenilfosfato, 2-etilhexildi(toluil)fosfato, difenilhidrogenofosfato, bis(2-etilhexil)-p-toluilfosfato, tritoluilfosfato, bis(2-etilhexil)-fenilfosfato, di(nonil)fenilfosfato, fenilmetilhidrogenofosfato, di(dodecil)-p-toluilfosfato, p-toluil-bis(2,5,5-trimetilhexil)fosfato o 2-etilhexildifenilfosfato. Son particularmente adecuados los compuestos de fósforo en los cuales cada radical es un radical ariloxi. Muy particularmente son adecuados trifenilfosfato y resorcinol-bis-(difenilfosfato) y sus derivados sustituidos en el núcleo de la fórmula general V (RDP):



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

R⁴-R⁷ un radical aromático con 6 a 20 átomos de C, preferiblemente un radical definido el cual puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de C preferiblemente metilo,
 R⁸ un radical fenol divalente, preferiblemente



y n significa un valor promedio entre 0,1 a 100, preferiblemente 0,5 a 50, en particular 0,8 a 10 y de modo muy particular 1 a 5.

Los productos RPD obtenibles en el comercio bajo las marcas comerciales Fyroflex® o Fyrol® -RDP (Akzo) así como CR 733-S (Daihachi) están condicionados por la mezcla del método de producción de aproximadamente 85 % RDP (n=1) con aproximadamente 2,5 % de trifenilfosfato así como aproximadamente 12,5 % de fracciones oligoméricas, en las cuales el grado de oligomerización usualmente es inferior a 10.

Además pueden emplearse también fosfatos cíclicos. Con esto es particularmente adecuado el difenilpentaeritrolidifosfato y fenilneopentilfosfato.

Aparte de los compuestos de fósforo de bajo peso molecular citados, entran en consideración compuestos de fósforo oligoméricos y poliméricos.

Tales compuestos orgánicos de fósforo, libres de halógenos, poliméricos con fósforo en la cadena de polímero surgen por ejemplo en la producción de halogenuros de fosfina pentacíclicos insaturados, como se describen por ejemplo en la DE-A 20 36 173. El peso molecular medido mediante osmometría de presión de vapor en dimetilformamida del óxido de polifosfolina debería estar en el rango de 500 a 7000, preferiblemente en el rango de 700 a 2000.

Para esto el fósforo posee el estado de la oxidación -1.

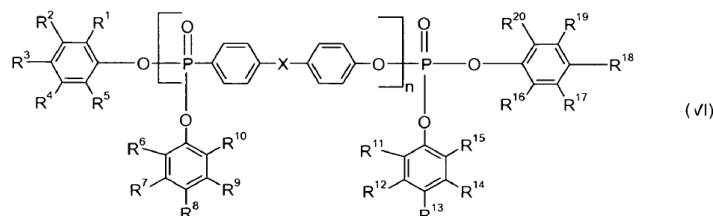
5 Además pueden emplearse polímeros de coordinación de ácidos aril(alquil)-fosfónicos como por ejemplo poli-β-metilfenilfosfinato de sodio (I). Su producción es indicada en DE-A 31 40 520. El fósforo posee el número de oxidación +1.

10 Además pueden surgir tales compuestos de fósforo poliméricos libres de halógeno mediante la reacción de un cloruro de ácido fosfónico, como por ejemplo cloruro de ácido fenil-, metil-, propil-, estiril- y vinilfosfónico con fenoles difuncionales, como por ejemplo hidroquinona, resorcinol, 2,3,5-trimetilhidroquinona, bisfenol-A, tetrametilbifenol-A.

15 Otros compuestos poliméricos de fósforo libres de halógeno que pueden estar presentes en las masas conformadas acordes con la invención son producidos mediante reacción de tricloruro de óxido de fósforo o dicloruros de ésteres de ácido fosfórico con una mezcla de fenoles mono-, bi- y tri funcionales y otros compuestos que portan grupos hidroxilo (ver Houben-Weil-Müller, editorial Thieme, Stuttgart, Organische Fosforverbindungen parte II (1963)). Además pueden producirse fosfonatos poliméricos mediante reacciones de transesterificación de ésteres de ácido fosfónico con fenoles difuncionales (ver DE-A 29 25 208) o mediante reacciones con ésteres de ácido fosfónico con diaminas o diamidas o hidracidas (ver USPS 4 403 075). Entra en consideración también el poli(amoniofosfato) inorgánico.

20 Pueden emplearse también pentaeritritolfosfitos, -fosfatos y -fosfonatos oligoméricos según EP-B 8 486, por ejemplo Mobil Antiblaze® 19 (marcas comerciales registradas de la compañía Mobil Oil).

Además se prefieren compuestos de fósforo de la fórmula general VI



25 en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:
 R^1 a R^{20} independientemente uno de otro hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con hasta 6 átomos de C
 n un valor promedio de 0,5 a 50 y
 X un enlace sencillo, C=O, S, SO₂, C(CH₃)₂.

30 Son compuestos C) preferidos aquellos en los cuales R^1 a R^{20} son independientemente uno de otro hidrógeno y/o un radical metilo. Para el caso en que R^1 a R^{20} signifiquen independientemente uno de otro un radical metilo, se prefieren aquellos compuestos C) en los cuales los radicales R^1 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} , R^{15} , R^{16} , R^{20} en la posición orto al oxígeno del grupo fosfato representan por lo menos un radical metilo. Además se prefieren compuestos C) en los cuales por cada anillo aromático está presente un grupo metilo, preferiblemente en la posición orto y los otros radicales son hidrógeno.

35 En particular como sustituyentes se prefieren SO₂ y S, así como de modo muy particular preferiblemente C(CH₃)₂ para X en la fórmula (VI) de arriba.

40 Preferiblemente n tiene como valor promedio 0,5 a 5, en particular 0,7 a 2 y en particular ≈ 1 .

Los datos de n como valor promedio surgen por el método de producción de los compuestos arriba citados, de modo que usualmente el grado de oligomerización es inferior a 10 y están presentes pequeñas fracciones (usualmente < 5 % en peso) de trifenilfosfato, donde esto varía de carga a carga. Los compuestos C) son obtenibles en el mercado como CR - 741 de la compañía Daihachi.

45 Además son adecuados condensados P-N, en particular aquellos como los descritos en WO 2002/96976.

En particular son combinaciones C) preferidas mezclas de compuestos que contienen fósforo y nitrógeno, donde se prefieren las relaciones de mezcla de 1:10 a 10:1, preferiblemente 1:9 a 9:1.

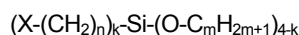
50 Como componente D) las masas conformadas acordes con la invención pueden contener hasta 70, preferiblemente hasta 50 % en peso de otros aditivos.

55 Como materiales de relleno D1) en forma de partículas o fibras se mencionan fibra de carbono, fibra de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, tiza, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, los cuales se emplean en cantidades de 1 a 50 % en peso, en particular 1 a 40, preferiblemente 10 a 40 % en peso.

[0090] como materiales de relleno preferidos en forma de fibras se mencionan fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, donde se prefieren particularmente fibras de vidrio como vidrio E. Estos pueden ser empleados como ovillos o vidrio de corte de las formas comunes en el comercio.

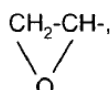
Para el mejoramiento de su compatibilidad con los termoplásticos, los materiales de relleno en forma de fibras pueden ser tratados superficialmente de manera previa con un compuesto de silano.

Son compuestos adecuados de silano aquellos de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH₂-,



HO-,

n un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4

m un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2

k un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

Son compuestos preferidos de silano aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos, que contienen como sustituyente X un grupo glicídilo.

Los compuestos de silano son empleados para el revestimiento superficial en general en cantidades de 0,01 a 2, preferiblemente 0,025 a 1,0 y en particular 0,05 a 0,5 % en peso (referidas a E)).

Son adecuados también materiales de relleno minerales en forma de aguja.

En el sentido de la invención, se entiende por materiales de relleno minerales en forma de aguja un material mineral de relleno con carácter fuertemente pronunciado de forma de aguja. Como ejemplos se mencionan wolastonitas en forma de aguja. Preferiblemente el mineral exhibe una relación UD-(diámetro longitudinal) de 8 : 1 a 35 : 1, preferiblemente de 8 : 1 de 11 : 1. Dado el caso, el material mineral de relleno puede ser tratado previamente con el compuesto de silano previamente mencionado; sin embargo el tratamiento previo no es absolutamente necesario.

Como otros materiales de relleno se mencionan caolín, caolín calcinado, wolastonita, talco y tiza así como adicionalmente nanomateriales de relleno en forma de placas de agujas, preferiblemente en cantidades entre 0,1 y 10 %. Para eso se emplean aquí preferiblemente bohemita, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad de los nanomateriales de relleno en forma de placa con los agentes ligantes orgánicos, se modifican por vía orgánica los nanomateriales de relleno en forma de placas según el estado de la técnica. La adición de los nanomateriales de relleno en forma de placa o en forma de aguja hasta los nanocompuestos acordes con la invención conduce a una elevación adicional de la fortaleza mecánica.

Como componente D2) las masas conformadas acordes con la invención pueden contener 0,05 a 3, preferiblemente 0,1 a 1,5 y en particular 0,1 a 1 % en peso de un lubricante.

Se prefieren sales de Al, de metal alcalino, de metales alcalinotérreos o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferiblemente con 12 a 44 átomos de C.

Preferiblemente los iones metálicos son alcalinotérreos y Al, donde se prefieren particularmente Ca o Mg.

Las sales metálicas preferidas son estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al y una mezcla de diestearato de Al con triestearato de Al (Alugel® 30DF de la compañía Baerlocher).

Pueden emplearse también mezclas de diferentes sales, donde la relación de mezcla es cualquiera.

Los ácidos carboxílicos pueden ser mono o divalentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido laurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y de modo particular preferiblemente ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

Los alcoholes alifáticos pueden ser mono a tetravalentes. Son ejemplos de alcoholes n-butanol, n-octanol, estearilalcohol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, donde se prefieren glicerina y pentaeritritol.

Las aminas alifáticas pueden ser mono a trivalentes. Para ello son ejemplos aquí estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, donde se prefieren particularmente etilendiamina y hexametildiamina. Son ésteres o amidas preferidos glicerindiésterato, glicerintriestearato, etilendiaminadiésterato, glicerinmonopalmitato, glicerintrilaurato, glicerinmonobehenato y pentaeritritoltetraésterato.

5 Pueden emplearse también en combinación mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas, donde la relación de mezcla es cualquiera.

10 Como componente D3) las masas conformadas acordes con la invención pueden contener 0,05 a 3, preferiblemente 0,1 a 1,5 y en particular 0,1 a 1 % en peso de un estabilizante de Cu, preferiblemente un halogenuro de Cu (I), en particular en mezcla con un halogenuro alcalino, preferiblemente KJ, en particular en la relación 1 : 4, o un fenol estéricamente impedido o sus mezclas.

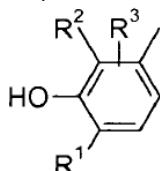
15 Como sales del cobre monovalente entran en consideración preferiblemente acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Estas están presentes en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferiblemente 10 a 250 ppm, referidas a la poliamida.

20 Se obtienen propiedades ventajosas en particular cuando el cobre está presente en distribución molecular en la poliamida. Esto se alcanza cuando a la masa conformada se añade un concentrado, que contiene la poliamida, una sal de cobre monovalente y un halogenuro alcalino en forma de una solución homogénea sólida. Por ejemplo un concentrado típico consiste en 79 a 95 % en peso de poliamida y 21 a 5 % en peso de una mezcla de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de cobre en la solución sólida homogénea está preferiblemente entre 0,3 y 3, en particular entre 0,5 y 2 % en peso, referida al peso total de la solución y la relación molar de yoduro de cobre (I) a yoduro de potasio está entre 1 y 11,5, preferiblemente entre 1 y 5.

25 Las poliamidas adecuadas para el concentrado son homopoliamidas y copoliamidas, en particular poliamida 6 y poliamida 6.6.

30 Como fenoles D3) estéricamente impedidos son adecuados en principio todos los compuestos con estructura fenólica, que exhiben en el anillo fenólico por lo menos un grupo estéricamente demandante.

Preferiblemente entran en consideración por ejemplo compuestos de la fórmula

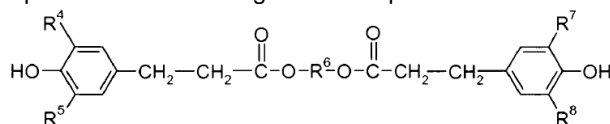


35 en la cual: R¹ y R² significan un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, donde los radicales R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y R³ puede ser un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

40 En la DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) se describen por ejemplo antioxidantes de los tipos mencionados.

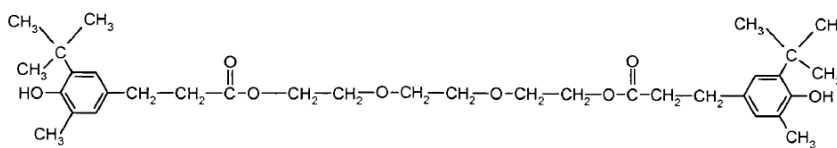
Otro grupo preferido de fenoles estéricamente impedidos se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, en particular de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

Son compuestos particularmente preferidos de esta categoría los compuestos de la fórmula

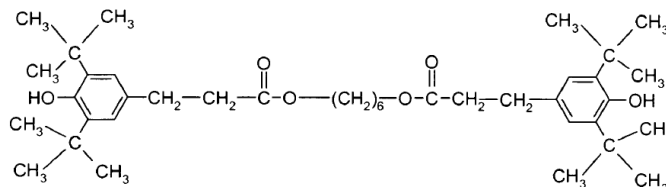


45 donde R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ representan independientemente uno de otro grupos alquilo C₁-C₈, que pueden estar sustituidos en sí mismos (por lo menos uno de ellos es un grupo estéricamente demandante) y R⁶ es un radical alifático divalente con 1 a 10 átomos de C, que puede exhibir en la cadena principal también enlaces C-O.

50 Los compuestos preferidos que corresponden a esta fórmula son



(Irganox® 245 de la compañía Ciba-Geigy)



5

(Irganox® 259 de la compañía Ciba-Geigy).

Como ejemplos ventajosos se mencionan en suma fenoles estéricamente impedidos:

- 10 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tert.-butilfenol), 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxifenil)-propionato],
 pentaeritroluil-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxifenil)-propionato], diestearil-3,5-di-tert.-butil-4-
 hidroxibencilfosfonato, 2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-tert.-butil-4-hidroxihidrocinaurato, 3,5-di-
 tert.-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriazolamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-tert.-butilfenil)-5-clorobenzotriazol,
 2,6-di-tert.-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-
 bis-(2,6-di-tert.-butilfenol), 3,5-di-tert.-butil-4-hidroxibencildimetilamina.

15

Han probado ser particularmente efectivos y de allí preferiblemente empleados 2,2'-metilen-bis-(4- metil-6-tert.-butilfenil), 1,6-
 hexanodiol-bis-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox® 259), pentaeritroluil-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butil-4-
 hidroxifenil)-propionato] así como N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-tert.-butil-4-hidroxihidrocinauro (Irganox® 1098) y el
 previamente descrito Irganox® 245 de la compañía Ciba Geigy, que es particularmente bien adecuado.

20

Los antioxidantes D), que pueden ser empleados individualmente o como mezcla están presentes por regla general en
 cantidades de 0,05 hasta 3 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso, en particular 0,1 a 1 % en peso, referidas al
 peso total de las masas conformadas A) a D).

25

En muchos casos han probado ser particularmente ventajosos los fenoles estéricamente impedidos con no más de un grupo
 estéricamente impedido en la posición orto respecto a los grupos hidroxi fenólicos; en particular en la evaluación de la
 estabilidad del color por almacenamiento en luz difusa por prolongados periodos de tiempo.

30

Como componente D4) las masas conformadas acordes con la invención pueden contener 0,05 a 5, preferiblemente 0,1 a 2
 y en particular 0,25 a 1 % en peso de una nigrosina.

35

En general se entiende por nigrosinas un grupo de colorantes negros o grises de fenazina relacionados con las indulinas
 (colorantes de azina) en diferentes formas de operar (solubles en agua, solubles en grasa, solubles en gasolina), que
 encuentra aplicación en la tinción e impresión de lana, en la tinción de negro de sedas, en la coloración de cuero, cremas
 para zapatos, barnices, plásticos, esmaltado al fuego, tintas y similares, así y también como colorantes para microscopia.

Industrialmente se obtiene la nigrosina mediante calentamiento de nitrobenzeno, anilina y sal ácida de anilina con metales.
 Hierro y FeCl₃ (nombre del niger latino = negro).

40

El componente D4) puede ser empleado como base libre o también como sal (por ejemplo clorhidrato).

Otros detalles de las nigrosinas se encuentra por ejemplo en la versión electrónica de Lexikon Römpp Online, versión
 2.8, editorial Thieme Stuttgart, 2006, palabra clave "Nigrosin".

45

Otros aditivos comunes D) están por ejemplo en cantidades de hasta 25, preferiblemente de hasta 20 % en peso de
 polimerizado de caucho elástico (frecuentemente también denominados como modificadores de resistencia al impacto,
 elastómeros o cauchos).

50

De modo muy general son copolimerizados que están constituidos preferiblemente de por lo menos dos de los siguientes
 monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, vinilacetato, estireno, acrilonitrilo y ésteres del
 ácido acrílico o bien metacrílico con 1 de 18 átomos de C en el componente de alcohol.

Tales polímeros son descritos por ejemplo en Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, vol. 14/1 (editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961) páginas 392 a 406 y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977).

5 A continuación se presentan algunos tipos preferidos de tales elastómeros.

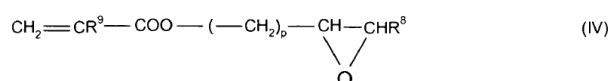
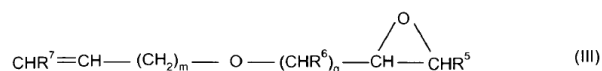
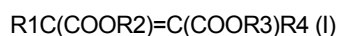
Los tipos preferidos de tales elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o bien etileno-propileno-dieno (EPDM).

10 En general los cauchos de EPM no tienen ya prácticamente ningún doble enlace, mientras que los cauchos de EPDM pueden exhibir de 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de C.

15 Como monómeros de dieno para cauchos EPDM se mencionan por ejemplo dienos conjugados como isopreno y butadieno, no conjugados con 5 a 25 átomos de C como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno y dicitopentadieno así como norbornenos de alqueno como 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metil-triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitopentadieno. El contenido de dieno del caucho EPDM es preferiblemente 0,5 a 50, en particular 1 a 8 % en peso, referido al peso total del caucho.

20 Los cauchos EPM o bien EPDM pueden estar injertos preferiblemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. Aquí se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo glicidil(met)acrilato, así como anhídrido maleico.

25 Otro grupo de cauchos preferidos son copolímeros de etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente los cauchos pueden contener aún ácidos dicarboxílicos como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, por ejemplo ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contiene grupos epoxi. Estos derivados de ácidos dicarboxílicos o bien monómeros que contienen grupos epoxi son incorporados preferiblemente mediante adición de monómeros que contienen ácidos dicarboxílicos o bien grupos epoxi de las fórmulas generales I o II o III o IV hasta dar
30 mezclas de monómero en el caucho



35 donde R^1 a R^9 representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5.

40 Preferiblemente los radicales R^1 a R^9 son hidrógeno, donde m representa 0 o 1 y g representa 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

45 Los compuestos preferidos de las fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido maleico, y ésteres que contienen grupos epoxi del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, como glicidilacrilato, glicidilmetacrilato y los ésteres con alcoholes terciarios, como t-butilacrilato. Si bien estos últimos no exhiben grupos carboxilo libres, se comportan de modo cercano a los ácidos libres y por ello se denominan como monómeros con grupos carboxilo latentes.

De manera ventajosa los copolímeros consisten en 50 a 98 % en peso de etileno, 0,1 a 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o ácido metacrílico y/o monómeros que contienen grupos anhídrido de ácido así como las cantidades residuales de ésteres de ácido (met)acrílico.

50 Son particularmente preferidos los copolimerizados de
50 a 98, en particular 55 a 95 % en peso de etileno,
0,1 a 40, en particular 0,3 a 20 % en peso de glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato, ácido (met)acrílico y/o anhídrido maleico, y

1 a 45, en particular 5 a 40 % en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexil-acrilato.

Otros ésteres preferidos de los ácidos acrílico y/o metacrílico son los metil-, etil-, propil- e i- o bien t-butilésteres.

5 Aparte de ello, como comonómeros pueden emplearse también vinilésteres y viniléteres.

Los copolímeros de etileno previamente descritos pueden ser producidos según métodos de por sí conocidos, preferiblemente mediante copolimerización aleatoria bajo elevada presión y alta temperatura. En general los métodos correspondientes son conocidos.

10 Los elastómeros preferidos son también polymerizados por emulsión, cuya producción es descrita por ejemplo por Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsificantes y catalizadores que pueden ser empleados son de por sí conocidos.

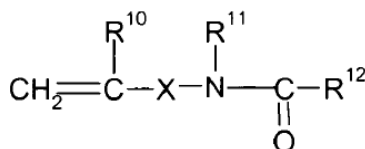
15 Básicamente pueden emplearse elastómeros construidos de manera homogénea o también aquellos con una construcción en capas. La construcción en tipo de capas es determinada por el orden de adición de los monómeros empleados; también este orden de adición afecta la morfología de los polímeros.

20 Solo como representantes se mencionan aquí como monómeros para la producción de la parte de caucho de los elastómeros, acrilato, por ejemplo n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato, los correspondientes metacrilatos, butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros pueden ser copolimerizados con otros monómeros como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, viniléteres y otros acrilatos o metacrilatos como metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato y propilacrilato.

25 La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición al vidrio inferior a 0°C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura exterior o una capa intermedia (para elastómeros con construcción de más de dos capas); para elastómeros con varias capas, varias capas pueden consistir también de una fase de caucho.

30 Si en la construcción del elastómero, aparte de la fase de caucho participan aún uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición al vidrio superiores a 20°C), entonces estos son producidos en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico como metilacrilato, etilacrilato y metilmetacrilato como monómero principal. Aparte de ello pueden emplearse también aquí pequeñas proporciones de otros comonómeros.

35 En algunos casos se ha destacado como ventajoso emplear polymerizados en emulsión, que en la superficie exhiben grupos reactivos. Tales grupos son por ejemplo grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amido así como grupos funcionales, que pueden ser introducidos mediante el empleo de monómeros de la fórmula general



40 donde los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:

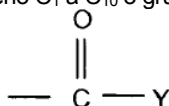
R¹⁰ hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,

R¹¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo, en particular fenilo,

R¹² hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o -OR¹³

R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo C₆ a C₁₂, que puede estar sustituido dado el caso por grupos que contienen O o N,

45 X un enlace químico, un grupo alquilenos C₁ a C₁₀ o grupo arileno C₆-C₁₂ o



Y O-Z o NH-Z y

50 Z un grupo alquilenos C₁ a C₁₀ o grupo arileno C₆ a C₁₂.

También en la EP-A 208 187 se describen monómeros injertos adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

55 Como otros ejemplos se mencionan aún acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico como (N-t-butilamino)-etilmetacrilato, (N,N-dimetilamino)etilacrilato, (N,N-dimetilamino)-metilacrilato y (N,N-dietilamino)etilacrilato.

Además, las partículas de la fase de caucho pueden estar también entrelazadas. Como monómeros que tienen efecto entrelazador están por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenceno, dialilftalato y dihidrodiciclopentadienilacrilato así como los compuestos descritos en la EP-A 50 265.

5 Además pueden emplearse también los denominados monómeros con efecto de entrelazamiento injerto (*graft-linking monomers*), es decir monómeros con dos o más dobles enlaces que pueden formar polímeros, que durante la polimerización reaccionan con diferentes velocidades. Preferiblemente se emplean aquellos compuestos en los cuales polimeriza por lo menos un grupo reactivo con aproximadamente la misma velocidad que el resto de monómeros, mientras que los otro(s) grupo(s) reactivo(s) polimeriza(n) por ejemplo de manera claramente más lenta. Las velocidades de polimerización diferentes traen consigo una determinada proporción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a continuación se injerta sobre tal caucho otra fase, entonces los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan por lo menos parcialmente con los monómeros injertos con formación de enlaces químicos, es decir la fase injerta está entrelazada por lo menos parcialmente con enlaces químicos con la base injerta.

15 Son ejemplos de tales monómeros que tienen efecto entrelazador injerto los monómeros que contienen grupos alilo, en particular alilésteres de ácidos carboxílico etilénicamente insaturados como alilacrilato, alilmetacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, dialilitaconato o los correspondientes compuestos de monoalilo de estos ácidos dicarboxílicos. Aparte de ello existe una multiplicidad de otros monómeros adecuados con efecto entrelazador injerto; para más detalles se hace referencia aquí por ejemplo a la US-PS 4 148 846.

20 En general la proporción de estos monómeros que entrelazan en el polímero que modifica la resistencia al impacto es de hasta 5 % en peso, preferiblemente no más de 3 % en peso, referido al polímero que modifica la resistencia al impacto.

25 A continuación se citan algunos polimerizados en emulsión preferidos. Primero son de mencionar algunos polimerizados injertos con un núcleo y por lo menos una capa exterior, que tiene la siguiente estructura:

Tipo	Monómero para el núcleo	Monómero para la envoltura
I	Buta-1,3-dieno, isopreno, n-butilacrilato, etilhexilacrilato o sus mezclas	Estireno, acrilonitrilo, metilmetacrilato
II	Como I pero empleando entrelazadores	Como I
III	como I o II	n-butilacrilato, etilacrilato, metilacrilato, buta-1,3-dieno, isopreno, etilhexil-acrilato
IV	como I o II	como I o III pero empleando monómeros con grupos reactivos como se describe aquí
V	Estireno, acrilonitrilo, metilmetacrilato o sus mezclas	Primera envoltura de monómero como se describe bajo I y II para el núcleo, segunda envoltura como se describe bajo I o IV para la envoltura

30 En lugar de polimerizados injertos con una construcción de varias capas, pueden emplearse también elastómeros homogéneos, es decir de una capa, de buta-1,3-dieno, isopreno y n-butilacrilato o sus copolímeros. Estos productos también pueden ser producidos mediante el empleo de monómeros entrelazados o monómeros con grupos reactivos.

35 Son ejemplos del polimerizados preferidos en emulsión copolímeros de n-butilacrilato/ácido (met)acrílico, copolímeros de n-butilacrilato/glicidilacrilato o de n-butilacrilato/glicidilmetacrilato, polimerizados injertos con un núcleo interno de n-butilacrilato o a base de butadieno y una envoltura externa de los copolímeros previamente mencionados y copolímeros de etileno con comonómeros que suministran grupos reactivos.

Los elastómeros descritos pueden ser producidos también según otros métodos comunes, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

40 Así mismo se prefieren cauchos de silicona, como se describe en la DE-A 37 25 576, la EP-A 235 690, la DE-A 38 00 603 y la EP-A 319 290.

Evidentemente pueden emplearse también mezclas de los tipos de caucho previamente citados.

45 Como componente D) las masas conformadas termoplásticas acordes con la invención pueden contener agentes auxiliares de procesamiento comunes como estabilizantes, retardadores de oxidación, agentes contra la descomposición en caliente y descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes desmoldantes, agentes de color como colorantes y pigmentos, formadores de semilla, suavizantes, etc..

50 Como ejemplos de retardadores de oxidación y estabilizantes al calor se mencionan fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos y aminas (por ejemplo TAD), hidroquinonas, aminas aromáticas secundarias como difenilaminas, diferentes

representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1 % en peso, referidas al peso de las masas termoplásticas conformadas.

5 Como estabilizantes UV que son empleados en general en cantidades de hasta 2 % en peso, referidas a la masa conformada, se mencionan diferentes resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

Pueden añadirse como colorantes también pigmentos inorgánicos, como dióxido de titanio, azul ultramarina, óxido de hierro y hollín, además pigmentos orgánicos, como ftalocianinas, quinacridona, perileno así como colorantes, como antraquinonas.

10 Como formadores de semillas pueden emplearse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, óxido de silicio así como preferiblemente talco.

15 Las masas conformadas termoplásticas acordes con la invención pueden ser producidas también según métodos de por sí conocidos, en los cuales los componentes de partida son mezclados y a continuación extrudidos en dispositivos comunes de mezcla como extrusores de caracol, molinos Brabender o molinos Banbury. Después de la extrusión puede enfriarse y desmenuzarse el material extrudido. Pueden mezclarse previamente también los componentes individuales y después añadirse los materiales de partida restantes de modo individual y/o así mismo en mezcla. Las temperaturas de mezcla están por regla general en 230 a 320°C.

20 Según otro modo preferido de trabajar, pueden mezclarse los componentes B) a C) así como dado el caso D) con un prepolímero, ser acabados y ser granulados. El granulado obtenido es a continuación condensado de modo continuo o discontinuo en fase sólida empleando gas inerte, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

25 Las masas conformadas termoplásticas acordes con la invención se distinguen por la buena capacidad para ser procesadas con simultáneas buenas propiedades mecánicas, así como una fuerza de unión lineal y estabilidad térmica claramente mejoradas.

30 Estas son adecuadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo. A continuación se mencionan algunos ejemplos: cofias de cabeza de cilindro, cubiertas para motocicleta, tubos de succión, tapas de radiador de enfriamiento de aire, conectores eléctricos, ruedas dentadas, hélices de ventilador, cajas para agua de enfriamiento.

35 En el ámbito de E/E pueden producirse con poliamidas de fluidez mejorada conectores, partes de conectores, uniones de conectores, interruptores de membrana, dispositivos de tableros de circuitos impresos, componentes microelectrónicos, bobinas, uniones de conectores I/O, conectores para placas de circuitos impresos (PCB), conectores para placas flexibles de circuitos impresos (FPC), conectores circuitos integrados flexibles (FFC), uniones de conectores de alta velocidad, bloques terminales, uniones de conexión, conectores de equipos, componentes para arnés de cables, soportes de circuitos, componentes de soportes de circuitos, soportes de circuitos tridimensionales moldeados por inyección, elementos de unión eléctrica, componentes de mecatrónica.

40 En el espacio interior de los autos es posible una aplicación para tableros de instrumentos, conectores de columna de dirección, partes de asientos, soportes de cabeza, consolas centrales, componentes de engranaje y módulos de puertas, en el campo exterior de los autos es posible una aplicación para manijas de puertas, componentes de espejos exteriores, componentes de limpiaparabrisas, cajas protectoras de limpiaparabrisas, rejillas decorativas, rieles para techos, marcos para techos corredizos, cubiertas para motores, cofias de cabeza de cilindro, tubos de succión (en particular colectores de succión), limpiaparabrisas así como partes externas de carrocería.

50 Para el ámbito doméstico y de la cocina es posible el uso de poliamidas de fluidez mejorada para la producción de componentes de aparatos de cocina, como por ejemplo freidoras, planchas, botones, así como aplicaciones en el ámbito de la jardinería recreativa, por ejemplo componentes para sistemas de irrigación o aparatos para jardinería y manijas para puertas.

Ejemplos

55 Se emplearon los siguientes componentes:

Componente A/1

60 Poliamida 66 con un número de viscosidad VZ de 148 ml/g, medido como solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307. (Se empleó Ultramid® A27de BASF SE).

Componente B/1

Hierro en polvo CAS-Nr. 7439-89-6:

Fe	g/100 g	min. 97.7	detección IR
C	g/100 g	máximo 1.0	IRS

ES 2 429 839 T3

N	g/100 g	máximo 1.0	TCD
O	g/100 g	máximo 0.6	IRS

Distribución de tamaño de partícula: (difracción láser con Beckmann LS13320)

d_{10} 1,4 a 2,7 μm

d_{50} 3,4 a 5,2 μm

d_{90} 6,4 a 9,2 μm

5

Superficie BET 0,44 m^2/g (DIN ISO 9277)

Componente C

10 2:1 Mezcla de dietilfosfinato de aluminio y polifosfato de melamina, adicionalmente 5 % de borato de zinc (Exolit® OP1312 de la compañía Clariant GmbH)

Componente D/1

Fibras de vidrio

Componente D/2

15 Di/triesterato de Al (Alugel® 30 DF de la compañía Baerlocher)

Componente D/31

Cu/J/KJ en la relación 1:4 (carga al 20% en PA6)

Componente D/32

Irganox® 1098 de la compañía BASF SE

20

Las masas conformadas fueron producidas en un ZSK 26 a una carga de 25 kg/h y perfil plano de temperatura aproximado 280°C.

Se realizaron las siguientes mediciones:

25 prueba tensil según ISO 527, valores de comportamiento mecánico antes y después de almacenamiento en caliente a 200°C en el horno de convección

VZ: c = 5 g/l en ácido sulfúrico al 96%, según ISO 307

propiedades ignífugas según UL 94

30 En las tablas se encuentran las composiciones de las masas conformadas y los resultados de las mediciones.

Tabla 1: Composiciones

Componentes	[% en peso]						
Ejemplo	A/1	B/1	C	D/1	D/2	D/31	D/32
1V	54,6	-	20	25	0,2	-	0,2
2	53,6	1	20	25	0,2	-	0,2
3	53,5	1	20	25	0,2	0,3	0,2

35

Tabla 2: Propiedades mecánicas

Ejemplo	Fuerza tensil (tensión de ruptura)				
	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h
1V	152	125	101	74	46
2	139	120	101	83	71
3	135	125	115	95	79
Ejemplo	Elongación de ruptura (alargamiento de ruptura)				
	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h
1V	2.97	2.10	1.30	0.91	0.68
2	2.79	2.40	1.58	1.29	1.37
3	2.57	2.50	1.88	1.55	1.36

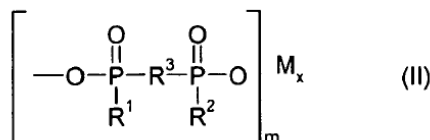
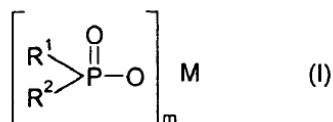
40

Tabla 3: Ignífugo UL 94

Ejemplo	Fuerza de 1,6 mm
1V	V0
2	V1
3	V0

REIVINDICACIONES

1. Masas termoplásticas conformadas que contienen
 5 A) 10 a 98 % en peso de una poliamida
 B) 0,001 a 20 % en peso de hierro en polvo con un tamaño de partícula de máximo 10 µm (valor d_{50} : determinado por medio de difracción láser según la descripción) y una superficie específica BET de 0,1 a 5 m²/g según DIN ISO 9277
 C) 1 a 40 % en peso de un agente ignífugo libre de halógeno del grupo de los compuestos que contienen fósforo o nitrógeno o condensados P-N o sus mezclas
 10 D) 0 a 70 % en peso de otros aditivos,
 donde la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a D) es 100 %.
2. Masas termoplásticas conformadas según la reivindicación 1, que contienen como componente D3) 0,05 a 3 % en peso de un estabilizante de Cu o un fenol estéricamente impedido o sus mezclas.
 15
3. Masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 o 2, en las cuales el componente B) exhibe un valor d_{10} de 1 a 5 µm.
4. Masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales el componente B) exhibe un valor d_{90} de 3 a 35 µm.
 20
5. Masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales el componente B) exhibe un contenido de C de 0,05 a 1,2 g/100g (según ASTM E 1019).
6. Masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 a 5, en las cuales el componente B) es obtenible mediante descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro.
 25
7. Masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 a 6, en las cuales el componente B) exhibe una densidad compactada de 2,5 a 5 g/cm³.
 30
8. Masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 a 7, en las cuales el componente C) está construido de sales de ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o sales de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros



- donde los sustituyentes tienen el siguiente significado:
 35 R^1, R^2 hidrógeno, alquilo C₁ a C₈, preferiblemente alquilo C₁ a C₄, lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, tert-butilo, n-pentilo; fenilo; donde preferiblemente por lo menos un radical R^1 o R^2 , en particular R^1 y R^2 es hidrógeno;
 R^3 alquileno C₁ a C₁₀, lineal o ramificado, por ejemplo metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, tert.-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno; arileno, por ejemplo fenileno, naftileno; alquilarileno, por ejemplo metilfenileno, etil-fenileno, tert.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno, tert.-butil-naftileno; arilalquileno, por ejemplo fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno, fenil-butileno;
 40 M un metal alcalinotérreo, metal alcalino, Al, Zn, Fe, boro;
 m un número entero de 1 a 3;
 n un número entero de 1 a 3 y
 45 x 1 o 2.

9. Empleo de las masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados.
10. Fibras, láminas y cuerpos moldeados obtenibles a partir de las masas termoplásticas conformadas según las reivindicaciones 1 a 8.
 50