

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 548**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 5/5313** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2010 E 10712951 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2417191**

54 Título: **Composición mejorada de poliamida, retardante de la llama, libre de halógeno**

30 Prioridad:

**09.04.2009 US 168035 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.01.2014**

73 Titular/es:

**SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA, LLC.  
(100.0%)  
4500 McGinnis Ferry Road  
Alpharetta, GA 30005, US**

72 Inventor/es:

**NORFOLK, LINDA M.;  
CUPTA, GLENN W. y  
RONEY, CHARLES T.**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 436 548 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición mejorada de poliamida, retardante de la llama, libre de halógeno

5 La presente invención se refiere ampliamente a una composición de polímero resistente a la llama, no halogenada, que comprende una poliamida semiaromática. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de polímero resistente a la llama que comprende una poliamida semiaromática de este tipo que ofrece un comportamiento de procesamiento mejorado. La invención también se refiere en particular a un proceso para la preparación de dicha composición de polímero resistente a la llama, así como a artículos o partes de artículos hechos de dicha composición. Las composiciones inventadas ofrecen efectos de corrosión reducida sobre equipos de procesamiento en estado fundido.

## Antecedentes

15 Las poliamidas semiaromáticas (como las derivadas de ácidos ftálicos y diaminas dialifáticas, es decir, poliftalamidas, o las derivadas de diaminas aromáticas y diácidos alifáticos) son polímeros que tienen excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas que las hacen útiles para una amplia variedad de diferentes aplicaciones.

20 Para determinados usos finales, es deseable que composiciones a base de estas poliamidas semiaromáticas, en particular las que comprenden unidades derivadas de diaminas alifáticas y diácidos aromáticos, sean retardantes de la llama, de modo que cumplan la norma UL 94 V-0 para alto grado de retardo de la llama.

25 Un método usado generalmente para conferir retardo de la llama a polímeros implica la incorporación de agentes retardantes de la llama halogenados.

30 Sin embargo, especialmente en el caso de las poliamidas semiaromáticas de alto punto de fusión, los retardantes de la llama halogenados tienden a descomponerse térmicamente a la temperatura de moldeo. Los productos de degradación de retardantes de la llama halogenados (tales como haluros de hidrógeno) corroen las superficies de la prensa extrusora de composición y confieren un mal aspecto superficial a los artículos moldeados hechos a partir de las mismas.

35 Se hicieron varios intentos en la última década para solucionar este problema. El documento US 5.773.500 enseña que la incorporación de óxido de calcio en composiciones de poliftalamida halogenadas mejora su estabilidad térmica. La descripción del documento US 5.773.500 ilustra el efecto de óxidos de calcio, zinc y magnesio analizando los gases residuales producidos por la descomposición de las combinaciones de poliftalamida halogenada con estos óxidos. La tabla 6 muestra que se producen cloruro y bromuro de hidrógeno en altas cantidades cuando no se usan estos óxidos aunque también demuestra una reducción significativa de la producción de estos gases de haluro de hidrógeno cuando se usan estos óxidos.

40 Para cumplir las exigencias de las regulaciones actuales y fabricantes respetuosos con el medioambiente, se ha hecho un enorme esfuerzo en los últimos años para desechar el uso de retardantes de la llama halogenados. Como resultado, se han descrito varios retardantes de la llama libres de halógeno y composiciones de polímero retardantes de la llama libres de halógeno.

45 Por tanto, se describen en la técnica anterior composiciones de poliamida retardantes de la llama libres de halógeno, en las que la poliamida es una poliamida semiaromática y el retardante de la llama es un fosfinato y/o difosfinato de metal, solas o en combinación con otros agentes sinérgicos (véase por ejemplo el documento US 2006/0264542 A1). Tales composiciones están disponibles en el mercado. Se comercializan las calidades AMODEL<sup>®</sup> HFFR-4133 y IXEF<sup>®</sup> 1524 por Solvay Advanced Polymers, L.L.C. Otros proveedores comercializan calidades similares tales como Zytel<sup>®</sup> HTNFR52G30NH de DuPont y Grivory<sup>®</sup> HT2V-3XV0 de EMS. Todas estas composiciones de poliamida retardantes de la llama libres de halógeno, y en particular las basadas en poliftalamida, aunque son muy atractivas debido a sus propiedades de retardo de la llama, sin embargo padecen otro inconveniente: su alto punto de fusión conduce a la degradación térmica de compuestos de fosfinato y/o difosfinato de metal retardantes de la llama a su temperatura de procesamiento (generalmente por encima de 270°C o incluso 300°C), de ese modo a la formación de productos de descomposición que están compuestos principalmente por ácidos fosfínicos y sus derivados. Por tanto, son corrosivos para aceros comúnmente usados en el equipo de procesamiento en estado fundido. Esto conduce a costes de mantenimiento superiores puesto que los equipos de procesamiento en estado fundido necesitan comprobarse regularmente y las partes de estos equipos necesitan cambiarse frecuentemente. Esto da como resultado finalmente costes de fabricación superiores de artículos hechos de poliamidas semiaromáticas.

60 Ya se han hecho propuestas para hacer frente a este problema. Se evaluaron varios materiales para reducir estos efectos corrosivos pero todos padecen o bien la no reducción de la corrosión o bien una reducción significativa de las propiedades mecánicas de las composiciones. El documento WO 2009/009360 da a conocer composiciones de poliamida que comprenden una poliamida 6,T/6,6, un fosfinato y/o difosfinato, bohemia, fibras de vidrio y borato de zinc que tienen efectos de corrosión reducidos sobre equipos de procesamiento en estado fundido. Sin embargo, estas composiciones todavía padecen determinados inconvenientes: la presencia de borato de zinc se evita

preferiblemente por cuestiones sanitarias y, además, el óxido de aluminio bohemita tiene un efecto abrasivo que potencia la corrosión.

5 El solicitante ha encontrado sorprendentemente que la incorporación de óxido de calcio en estas composiciones de poliamida semiaromáticas de la técnica anterior reduce sorprendentemente la corrosividad de la composición mientras que se mantiene sustancialmente el nivel de las propiedades mecánicas de la poliamida semiaromática.

Por tanto, la invención proporciona una composición de polímero que comprende:

- 10 - al menos una poliamida semiaromática que tiene un punto de fusión de al menos 270°C;
- al menos un compuesto organofosforado seleccionado del grupo que consiste en una sal fosfínica, una sal difosfínica y productos de condensación de las mismas;
- 15 - al menos el 0,01% en peso, en base al peso total de la composición, de óxido de calcio.

### Descripción detallada

20 Para el fin de la presente descripción, el término "poliamida semiaromática" debe entenderse que define cualquier polímero del cual más del 15% en moles, preferiblemente más del 35% en moles, todavía más preferiblemente más del 50% en moles y lo más preferiblemente más del 80% en moles de las unidades de repetición, en base al número total de moles de unidades de repetición, comprenden al menos un grupo amida (-CONH-), al menos un grupo arileno, tal como fenileno, naftaleno, p-bifenileno y metaxilileno, y al menos un grupo no aromático, tal como un grupo alquileo.

25 Dichas unidades de repetición pueden obtenerse en particular mediante reacción de condensación entre monómero de ácido dicarboxílico con un monómero de diamina.

30 Preferiblemente, la poliamida semiaromática es una poliftalamida.

35 Para el fin de la presente descripción, el término "poliftalamida" debe entenderse que define cualquier polímero del cual al menos el 35% en moles, preferiblemente al menos el 50% en moles y más preferiblemente al menos el 75% en moles de las unidades de repetición, en base al número total de moles de unidades de repetición, se forman mediante la reacción de policondensación entre al menos un ácido ftálico y al menos una diamina. Los ácidos ftálicos incluyen uno cualquiera de ácido orto-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y mezclas de los mismos. La al menos una diamina es ventajosamente una diamina alifática (tal como por ejemplo: hexametildiamina, nonanodiamina, 2-metil-1,5-pentadiamina y 1,4-diaminobutano), preferiblemente una amina alifática C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, más preferiblemente una diamina alifática C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y todavía más preferiblemente hexa, deca y dodecametildiamina. La poliftalamida de la presente invención no comprende preferiblemente ninguna otra unidad de repetición distinta a las formadas por el ácido ftálico y la diamina mencionados anteriormente.

40 Poliftalamidas adecuadas están disponibles comercialmente como poliftalamidas AMODEL<sup>®</sup> de Solvay Advanced Polymers, L.L.C.

45 Según la presente invención, la poliftalamida es preferiblemente una politereftalamida.

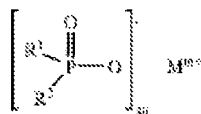
50 Para el fin de la presente descripción, el término "politereftalamida" debe entenderse que define cualquier polímero del cual al menos el 35% en moles de las unidades de repetición, preferiblemente al menos el 50% en moles y más preferiblemente al menos el 75% en moles de las unidades de repetición, en base al número total de moles de unidades de repetición, se forman mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico con al menos una diamina alifática.

55 Más preferiblemente, las unidades de repetición de la politereftalamida se forman mediante la reacción de policondensación entre, por un lado, monómero de ácido tereftálico, al menos también un monómero de ácido dicarboxílico alifático y, por otro lado, al menos un monómero de diamina alifática y además opcionalmente monómero de ácido isoftálico. Ventajosamente, el monómero de ácido tereftálico (TA) y el monómero de ácido dicarboxílico alifático (AA) pueden usarse juntos como una mezcla en una razón en moles TA/AA comprendida entre 4/1 y 0,2/1, preferiblemente entre 3/1 y 0,5/1, más preferiblemente entre 2,2/1 y 0,7/1 y todavía más preferiblemente entre 2/1 y 1/1.

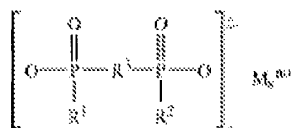
60 Un grupo de politereftalamidas preferidas son las politereftalamidas que consisten esencialmente en unidades de repetición formadas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico, al menos un ácido dicarboxílico alifático y al menos una diamina alifática. En esta realización, la razón en moles del ácido tereftálico y ácido dicarboxílico alifático puede ser de desde 50 hasta 80 (incluyendo 55, 60, 65, 70 y 75) para el ácido tereftálico y no más de 25 (incluyendo 5, 10, 15 y 20) para el diácido alifático. En otra realización, la razón en moles puede ser de desde 35 hasta 65 para el ácido tereftálico y desde 30 hasta 60 para el ácido dicarboxílico alifático.

- Otro grupo de politereftalamidas preferidas son las politereftalamidas que consisten esencialmente en unidades de repetición formadas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, al menos un ácido dicarboxílico alifático y al menos una diamina alifática. En esta realización, la razón en moles del ácido tereftálico y diácido alifático puede ser de desde 50 hasta 80 (incluyendo 55, 60, 65, 70 y 75) para el ácido tereftálico; desde 10 hasta 40 (incluyendo 15, 20, 25 y 35) para el ácido isoftálico; y no más de 25 (incluyendo 5, 10, 15 y 20) para el ácido dicarboxílico alifático. En otra realización, la razón en moles puede ser de desde 35 hasta 65 para el ácido tereftálico; no más de 20 para el ácido isoftálico; y desde 30 hasta 60 para el diácido alifático.
- En estas dos últimas realizaciones, el ácido dicarboxílico alifático es preferiblemente ácido adípico o ácido sebácico, más preferiblemente ácido adípico. Además, la diamina alifática comprende preferiblemente desde 3 hasta 12 átomos de carbono (tal como hexametildiamina, metilpentametildiamina y nonanodiamina), más preferiblemente desde 4 hasta 12 y lo más preferiblemente 6, 10 ó 12 átomos de carbono. Se obtuvieron excelentes resultados cuando se usó hexametildiamina.
- En otra realización preferida la poliamida semiaromática es una poliamida con al menos el 50% en moles, preferiblemente al menos el 70% en moles, incluyendo hasta el 100% en moles, de unidades de repetición obtenidas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adípico por un lado; y al menos una diamina, preferiblemente una alifática por otro lado. Dentro de este grupo, la razón en moles de ácido tereftálico/isoftálico/adípico puede ser de desde 50 hasta 80/desde 10 hasta 40/no más de 25. En otra realización la razón en moles de ácido tereftálico/isoftálico/adípico puede ser de desde 35 hasta 65/no más de 20/desde 30 hasta 60. En realizaciones preferidas el componente de diamina para estas mezclas de ácido es hexametildiamina.
- En determinadas realizaciones de la presente invención, el componente de ácido dicarboxílico usado en la formación de la poliftalamida comprende una razón en moles de grupos dicarboxílicos aromáticos en el intervalo de desde al menos el 50% en moles de grupos aromáticos hasta el 100% de grupos aromáticos. En una realización preferida de la presente invención, el polímero de poliftalamida comprende de desde el 50% en moles hasta el 95% en moles de unidades de hexametiltereftalamida, desde el 25% en moles hasta el 0% en moles de unidades de hexametilenoisoftalamida y desde el 50% en moles hasta el 5% en moles de unidades de hexametilenoadipamida. Poliftalamidas particularmente adecuadas para su uso en la presente invención están disponibles como poliftalamidas AMODEL<sup>®</sup> A-1000, A-4000, A-5000 y A-6000 de Solvay Advanced Polymers, LLC.
- Por supuesto, puede usarse más de una poliamida semiaromática en la presente composición según la invención.
- El punto de fusión de la poliamida semiaromática de la presente invención puede medirse mediante cualquier técnica adecuada conocida por el experto en la técnica; muy a menudo, se mide mediante calorimetría diferencial de barrido, usando ventajosamente la norma ASTM D 3418-03. Precisamente, el solicitante usó un calorímetro de DSC modelo Q20 de TA Instruments para medir el punto de fusión de la poliamida semiaromática usando la norma ASTM D 3418-03.
- El punto de fusión de la poliamida semiaromática es de al menos 270°C, más preferiblemente de al menos 280°C, todavía más preferiblemente de al menos 290°C, incluso más preferiblemente de al menos 300°C y lo más preferiblemente de al menos 310°C. Además, es preferiblemente de como máximo 370°C, más preferiblemente de como máximo 365°C, todavía más preferiblemente de como máximo 360°C y lo más preferiblemente de como máximo 350°C.
- El porcentaje en peso de la poliamida semiaromática en el peso total de la presente composición es generalmente de al menos el 30% en peso, preferiblemente de al menos el 35% en peso, más preferiblemente de al menos el 40% en peso, todavía más preferiblemente de al menos el 45% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 50% en peso. Además, el porcentaje en peso de la poliamida semiaromática en el peso total de la presente composición es generalmente de como máximo el 85% en peso, preferiblemente de como máximo el 80% en peso, más preferiblemente de como máximo el 75% en peso, todavía más preferiblemente de como máximo el 70% en peso y lo más preferiblemente de como máximo el 65% en peso.
- En una realización preferida, la composición de polímero según la invención comprende:
- al menos una poliamida semiaromática de la cual al menos el 35% en moles de las unidades de repetición se forman mediante la copolicondensación entre monómero de ácido tereftálico (TA), al menos un monómero de ácido dicarboxílico alifático (AA) y al menos un monómero de diamina alifática en una razón en moles TA/AA comprendida entre 2/1 y 1/1;
  - al menos un compuesto organofosforado seleccionado del grupo que consiste en una sal fosfínica, una sal difosfínica y productos de condensación de las mismas;
  - óxido de calcio.

Tal como se mencionó, la composición según la invención comprende al menos un compuesto organofosforado seleccionado del grupo que consiste en sal fosfínica (fosfinato) de fórmula (I), una sal difosfínica (difosfinato) de fórmula (II) y productos de condensación de las mismas.



5 (I)



(II)

10 en las que: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son idénticos o diferentes y son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado, o arilo; R<sup>3</sup> es alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, lineal o ramificado, arileno, alquilarileno o arilalquilenos C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>; M es Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K o una base de nitrógeno protonada; m es de 1 a 4; n es de 1 a 4; x es de 1 a 4.

En las fórmulas (I) y (II):

15 M es preferiblemente calcio, aluminio o zinc;

las bases de nitrógeno protonadas son preferiblemente las bases protonadas de amoníaco, melamina, trietanolamina, en particular NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;

20 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, idénticos o diferentes, son preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado, y/o fenilo, de manera particularmente preferible metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

25 R<sup>3</sup> es preferiblemente metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno. Otro significado preferido de R<sup>3</sup> es fenileno o naftileno.

30 Se prefieren fosfinatos como compuesto organofosforado. Se han descrito fosfinatos adecuados en el documento US 6.365.071. Fosfinatos particularmente preferidos son fosfinatos de aluminio, fosfinatos de calcio y fosfinatos de zinc. Se obtuvieron excelentes resultados con fosfinatos de aluminio. Entre los fosfinatos de aluminio, se prefieren etilmetilfosfinato de aluminio y dietilfosfinato de aluminio. Se obtuvieron en particular excelentes resultados cuando se usó dietilfosfinato de aluminio.

35 Combinaciones sinérgicas de los fosfinatos especificados con compuestos que contienen nitrógeno que tienen acción más efectiva como compuesto organofosforado que los fosfinatos solos en muchos polímeros (véanse por ejemplo los documentos US 6.365.071, US 6.207.736, US 6.509.401) también son según la invención.

La acción retardante de la llama de los fosfinatos/difosfinatos puede mejorarse mediante combinación con otros retardantes de la llama conocidos, preferiblemente agentes sinérgicos que contienen nitrógeno, o retardantes de la llama de fósforo/nitrógeno.

40 Los agentes sinérgicos que contienen nitrógeno comprenden preferiblemente benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida, guanidina, carbodiimidias.

45 Los agentes sinérgicos que contienen nitrógeno comprenden preferiblemente productos de condensación de melamina. A modo de ejemplo, productos de condensación de melamina son melem, melam o melon, o compuestos de este tipo con un nivel de condensación superior, o si no una mezcla de los mismos y, a modo de ejemplo, pueden prepararse mediante el proceso descrito en el documento US 5.985.960.

50 Los agentes sinérgicos que contienen fósforo/nitrógeno pueden comprender productos de reacción de melamina con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados, o comprender productos de reacción de productos de condensación de melamina con ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados, o si no comprender una mezcla de los productos especificados.

55 Los productos de reacción con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados son compuestos que se producen mediante reacción de melamina o de los compuestos de melamina condensados, tales como melam, melem o melon, etc., con ácido fosfórico. A modo de ejemplo, estos son fosfato de dimelamina, pirofosfato de dimelamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melon y polisales mixtas, por ejemplo las descritas en los documentos US 6.121.445 y US 6.136.973.

El agente sinérgico que contiene fósforo/nitrógeno también puede ser hidrogenofosfato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio o polifosfato de amonio.

5 Otros agentes sinérgicos retardantes de la llama conocidos también puede incluirse opcionalmente en la composición según la invención. Los ejemplos de tales agentes sinérgicos incluyen óxidos de metal tales como sílice, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de magnesio y similares; hidróxidos de metal y óxidos de hidróxidos tales como hidróxido de aluminio, bohemitita, hidróxido de magnesio y similares; sales de metal  
10 tales como un borato de zinc, carbonato de zinc, carbonato de magnesio, carbonato de bario, metaborato de bario y similares.

El porcentaje en peso del compuesto organofosforado en el peso total de la composición inventada es generalmente de al menos el 5% en peso, preferiblemente de al menos el 8% en peso, más preferiblemente de al menos el 10% en peso, todavía más preferiblemente de al menos el 12% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 13% en peso. Además, el porcentaje en peso del compuesto organofosforado en el peso total de la composición de polímero es generalmente de como máximo el 35% en peso, preferiblemente de como máximo el 25% en peso, más preferiblemente de como máximo el 23% en peso, todavía más preferiblemente de como máximo el 20% en peso y lo más preferiblemente de como máximo el 18% en peso.

20 Cuando un (o más) agente(s) sinérgico(s) retardante(es) de la llama se incluye(n) también opcionalmente en la presente composición, el porcentaje en peso de dicho agente sinérgico en el peso total de la composición es generalmente de al menos el 0,1% en peso, preferiblemente de al menos el 0,5% en peso y más preferiblemente de al menos el 1% en peso. Además, el porcentaje en peso de dicho agente sinérgico en el peso total de la composición es generalmente de como máximo el 10% en peso, y preferiblemente de como máximo el 5% en peso.

25 Tal como se mencionó anteriormente, la composición según la invención también comprende óxido de calcio.

El porcentaje en peso del óxido de calcio en el peso total de la composición es generalmente de al menos el 0,01, preferiblemente de al menos el 0,05, más preferiblemente de al menos el 0,1, todavía más preferiblemente de al menos el 0,12 y lo más preferiblemente de al menos el 0,15% en peso. Además, el porcentaje en peso del óxido de calcio en el peso total de la composición de polímero es generalmente de como máximo el 5, preferiblemente de como máximo el 4, más preferiblemente de como máximo el 3, todavía más preferiblemente de como máximo el 2 y lo más preferiblemente de como máximo el 1% en peso. Se obtuvieron excelentes resultados cuando el porcentaje en peso del óxido de calcio en el peso total de la composición era del 0,2% en peso.

35 El óxido de calcio de la composición inventada tiene preferiblemente un tamaño de partícula de 1 a 5 micrómetros. Se obtuvieron excelentes resultados con un tamaño de partícula promedio de 3 micrómetros. La pureza del óxido de calcio de la composición inventada es preferiblemente superior al 95% y más preferiblemente superior al 95,5%. Se obtuvieron buenos resultados con un óxido de calcio del 96% de pureza.

40 La composición según la invención puede contener además una variedad de otros polímeros, aditivos, cargas y similares, denominados conjuntamente constituyentes en el presente documento. Los constituyentes convencionales de la composición incluyen cargas particuladas y agentes de nucleación tales como talco y sílice, promotores de la adhesión, modificadores del impacto, estabilizadores frente a la luz, compatibilizadores, agentes de curado, lubricantes, partículas de metal, agentes de desmoldeo, pigmentos orgánicos y/o inorgánicos como  $\text{TiO}_2$  y negro de carbono, colorantes, endurecedores tales como cauchos, plastificantes, agentes antiestáticos, reductores de la viscosidad en estado fundido tales como polímeros cristalinos líquidos, agentes de nucleación y similares.

50 En general, el peso de dichos constituyentes opcionales, en base al peso total de la composición, está ventajosamente por debajo del 50% en peso, preferiblemente por debajo del 30% en peso, más preferiblemente por debajo del 15% en peso y todavía más preferiblemente por debajo del 5% en peso.

55 En una realización particular, la composición según la presente invención puede comprender además un material de refuerzo, tal como fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra polimérica y carga mineral. El material de refuerzo se selecciona preferiblemente de fibras de vidrio, cargas minerales y mezclas de las mismas.

La fibra de vidrio usada tiene generalmente un diámetro de desde 6 hasta 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 8 hasta 13  $\mu\text{m}$  y una razón de longitud con respecto a grosor en el intervalo de desde 50 hasta 500, preferiblemente en el intervalo de desde 150 hasta 400. La fibra de vidrio puede ser fibra de vidrio de sección transversal no circular que tiene un eje mayor que se dispone perpendicular a una dirección longitudinal del agente de refuerzo y que corresponde a la distancia lineal más larga en la sección transversal. La sección transversal no circular tiene un eje menor que corresponde a la distancia lineal más larga en la sección transversal en una dirección perpendicular al eje mayor. La razón de la longitud del eje mayor con respecto a la del acceso menor está preferiblemente entre 1,5:1 y 6:1. La razón está más preferiblemente entre 2:1 y 5:1 y aún más preferiblemente entre 3:1 y 4:1. Por tanto, en dicha realización particular, la composición comprende desde el 10 hasta el 60% en peso, en particular desde el 20 hasta el 50% en peso, de un agente de refuerzo [todos los porcentajes basados en el peso total de la composición].

La carga mineral es preferiblemente wollastonita. Por tanto, en dicha realización particular, la composición comprende desde el 10 hasta el 50% en peso, en particular desde el 20 hasta el 40% en peso, de un constituyente de material de refuerzo [todos los porcentajes basados en el peso total de la composición].

5 Los componentes esenciales de la composición junto con dichos constituyentes adicionales opcionales pueden incorporarse en la poliamida semiaromática mediante una variedad de diferentes métodos y etapas procedimentales que tienen como objetivo proporcionar su mezcla meticulosa. Por ejemplo, es posible incorporar los componentes y  
10 constituyentes adicionales opcionales mencionados anteriormente mezclándolos en el polímero en una fase temprana: al comienzo o al final de la policondensación de la poliamida semiaromática, o en un proceso de composición posterior. Un determinado método comprende mezclar en seco los componentes esenciales y constituyentes opcionales en forma de polvo o granular, en proporciones apropiadas, usando por ejemplo una mezcladora mecánica, tal como una mezcladora de tambor y similares. Entonces se funde la mezcla de manera discontinua o en un dispositivo continuo, como prensas extrusoras y similares, extruyendo la mezcla para dar  
15 hebras y cortando las hebras para dar gránulos. La mezcla que va a fundirse también puede prepararse mediante métodos de mezcla madre bien conocidos. El dispositivo de fundición continua también puede alimentarse con los componentes y constituyentes de la composición añadidos por separado sin mezclado previo en seco.

20 También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de la composición de polímero según la presente invención en el que se mezclan entre sí la al menos una poliamida semiaromática, el al menos un compuesto organofosforado y óxido de calcio.

La presente invención también se refiere a artículos conformados o partes de artículos conformados que comprenden la composición.

25 Los artículos conformados según la invención son ventajosamente partes eléctricas o electrónicas tales como conectores eléctricos, es decir, un dispositivo conductor para unir entre sí circuitos eléctricos. Los conectores eléctricos pueden tener diversas conformaciones y usos finales. Pueden seleccionarse en particular de conectores de cables, conectores de un único punto, conectores macho y hembra, conectores de álabe, conectores circulares,  
30 mini-puentes, maxi-puentes, cabezales de pines, conectores de enchufe macho y enchufe hembra, conectores de USB macho y hembra, soportes de lentes de cámara, carcasas de interruptores, carcasas electrónicas de móviles, carcasas de baterías... Las composiciones según la presente invención son particularmente muy adecuadas para la fabricación del cabezal de los conectores mencionados anteriormente.

35 Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición de polímero inventada en aplicaciones eléctricas o electrónicas.

Los artículos conformados según la invención se forman ventajosamente mediante moldeo. Pueden usarse diversas técnicas de moldeo para formar artículos conformados o partes de artículos conformados de la composición. Pueden  
40 moldearse polvos, gránulos, perlas, escamas, material remolido u otras formas de la composición, con o sin líquido u otros aditivos, premezclados o alimentados por separado. En realizaciones particulares, la composición puede moldearse por compresión. Pueden determinarse las condiciones exactas mediante moldeo de prueba y error de muestras pequeñas. Pueden estimarse los límites de temperatura superiores a partir de análisis térmico tal como análisis termogravimétrico. Pueden estimarse los límites de temperatura inferiores a partir de la T<sub>g</sub> tal como se mide  
45 por ejemplo mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), o métodos similares. La composición puede moldearse por inyección. Un experto en la técnica reconocerá los factores que influyen en la capacidad de moldeo por inyección incluyendo las propiedades de relajación de la tensión del material y la dependencia de la temperatura de la viscosidad en estado fundido.

50 La composición también puede extrudirse. Los ejemplos no limitativos incluyen ángulo, canaleta, barra hexagonal, barra hueca, perfil en I, tira de unión, tubos, tubo rectangular, varilla, lámina, placa, barra cuadrada, tubo cuadrado, sección en T, tubos de pared delgada, microtubos, hebras, hebras rectangulares u otras formas según se requiera para una aplicación particular. Relacionada con la extrusión está la pultrusión, en la que un refuerzo de fibra, tal como fibra de vidrio o carbono, se añade de manera continua a una matriz de composición extrudida en estado  
55 fundido; resultarán materiales compuestos con resistencia a la compresión y módulos excepcionales.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de óxido de calcio para reducir el efecto corrosivo de composiciones de poliamida semiaromática libres de halógeno que comprenden al menos un compuesto organofosforado, y en particular fosfinatos, difosfinatos y/o productos de condensación de los mismos, mientras que  
60 se mantiene sustancialmente sus propiedades mecánicas, y en particular sus propiedades de tracción, inflamabilidad e impacto Izod. Estas composiciones de poliamida semiaromática que comprenden un compuesto organofosforado ofrecen preferiblemente todos los atributos descritos anteriormente de la composición según la presente invención.

La presente invención se describe en mayor detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos no limitativos.

65

## Ejemplos

- Componentes y constituyentes usados:

- 5 (1) Poliamida semiaromática (PA1): AMODEL<sup>®</sup> A 4002, comercializada por Solvay Advanced Polymers, L.L.C.: poliiftalamida que resulta de la policondensación de, respectivamente, el 32,5% en moles de ácido tereftálico y el 17,5% en moles de ácido adípico con el 50% en moles de hexametilendiamina que tiene un punto de fusión medido según la norma ASTM D 3418-03 igual a 330°C;
- 10 (2) Fibra de vidrio: fibra de vidrio cortada, 10 µm de diámetro, 4,5 mm de longitud comercializada por Saint-Gobain Vetrotex America, grado 983 (SGVA 983);
- (3) Retardante de la llama (FR): Exolit<sup>®</sup> OP 1230, un dietilfosfinato de aluminio comercializado por Clariant;
- 15 (4) Lubricante: Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) GRSN-9820 comercializado por Dow Chemical;
- (5) Óxido de calcio, CA602 comercializado por Mississippi Lime, mediana de tamaño de partícula de 3 micrómetros;
- (6) Óxido de magnesio KYOWAMAG MF-150 comercializado por Mitsui Plastics Inc.;
- 20 (7) Óxido de zinc ZINCOXID ACTIV 44B comercializada por Rhein Chemie Corporation;
- (8) Estearato de zinc comercializado por Baerlocher GmbH;
- 25 (9) Concentrado de color: CONCENTRATE, negro de carbono CPTA-00025759, que es una resina de AMODEL<sup>®</sup> A-1004 con el 20% en peso de negro Vulcano adquirido de Clariant.

- Preparación de las composiciones de polímero

30 Se prepararon las composiciones de polímero de los ejemplos y ejemplos comparativos mediante combinación en estado fundido en una prensa extrusora de doble husillo. Entonces se enfriaron las hebras y se cortaron para dar gránulos.

- Propiedades de las composiciones de polímero

35 Se sometieron a prueba las composiciones de polímero de los ejemplos 1, 2 y 3 (según la invención) y la composición de polímero según los ejemplos comparativos C1, C2, C3, C4, C5 y se clasificaron según el retardo de la llama, en base a la prueba de drenaje vertical UL 94 (Underwriters Laboratories), propiedades mecánicas según la norma ISO 527-2 1993(E) (tracción) y norma ISO 180 2000(E) (resistencia al impacto). Se moldearon las muestras para dar barras para la prueba de la llama y barras para las pruebas de tracción de 0,8 mm de grosor. Se usaron las

40 barras para la llama para una prueba de examen de drenaje vertical UL interna.

Se determinó la corrosión mediante un procedimiento de moldeo interno:

*Prueba de corrosión en moldeo*

45 Se determinó el efecto corrosivo de las muestras procesando 100 kg de cada muestra en una máquina de moldeo Toyo 55 equipada con un husillo de 28 mm. La máquina de moldeo estaba equipada con un anillo de seguridad hecho de acero P20. Se midió el diámetro exterior del anillo antes de la prueba. Tras completarse el procesamiento de la muestra, se desmontó el husillo y se limpió. Se midió de nuevo el diámetro exterior del anillo de seguridad para

50 determinar el desgaste. En la tabla 1 se notifica la diferencia en diámetro. Se usó un nuevo anillo de seguridad para cada muestra. Se controló la temperatura de fusión hasta aproximadamente 335-338°C. La temperatura del molde era de 93°C. Se secaron las muestras antes de la prueba hasta menos del 0,08% de humedad.

- Resultados

55 Los ejemplos 1, 2 y 3, todos según la presente invención, que contenían óxido de calcio a diferentes niveles mostraron un excelente comportamiento durante las pruebas de inflamabilidad y bajo efecto corrosivo sobre el anillo de seguridad de la máquina de moldeo. Por el contrario, el ejemplo C5 sin ningún compuesto retardante de la llama ofreció tal como se esperaba muy buenas propiedades mecánicas y muy poco efecto corrosivo aunque era

60 insatisfactorio en lo que respecta a su comportamiento de inflamabilidad. El ejemplo C4 mostró que la incorporación de un retardante de la llama a la composición C5 mejoró el comportamiento de inflamabilidad aunque aumentó enormemente su efecto corrosivo. Los intentos por hacer frente a este problema mediante la incorporación de diversos compuestos metálicos tales como óxido de zinc, óxido de magnesio y estearato de zinc (en los ejemplos C1, C2 y C3) no solucionaron esta cuestión específica. La composición C3 no contenía ningún lubricante puesto que

65 el estearato de zinc actúa ya como lubricante. Puesto que se sabe que los estearatos metálicos, y el estearato de zinc en particular, actúan como eliminadores de ácido, se esperaba que C3 fuese la mejor respuesta al problema



## ES 2 436 548 T3

encarado, debido a la presencia de Exolit® y la formación de ácidos fosfínicos y sus derivados durante el procesamiento en estado fundido. Sin embargo, las composiciones C1, C2 y C3 no satisficieron al mismo tiempo los requisitos de altas propiedades mecánicas, buenos resultados de inflamabilidad y bajo efecto corrosivo que se lograron mediante los ejemplos 1, 2 y 3.

5

Tabla 1: composiciones de polímero y resultados

<b>EJEMPLOS</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
Amodel® A4002	51,5	51,3	50,9	51,3	51,3	51,4	51,7	65
Fibra de vidrio	33	33	33	33	33	33	33	34,5
Exolit® OP1230	15	15	15	15	15	15	15	-
LLDPE	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,3	0,5
Óxido de calcio	0,2	0,4	0,8	-	-	-	-	-
Óxido de zinc	-	-	-	0,4	-	-	-	-
Óxido de magnesio	-	-	-	-	0,4	-	-	-
Estearato de zinc	-	-	-	-	-	0,6	-	-
Concentrado de color	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resistencia a la tracción (MPa)	155	140	137	118	83	144	147	200
Alargamientos por tracción (%)	-	1,7	1,7	1,3	0,8	1,8	1,9	1,8
Módulo de tracción (MPa)	-	11900	11200	-	-	12000	12700	12700
Impacto Izod (kJ/m <sup>2</sup> )	-	9	7	-	-	-	7	-
Inflamabilidad	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	HB
Cambio en el DE del anillo (mm)	0,14	0,13	0,10	-	-	0,22	0,20	0,07

V-0: se detiene la combustión en el plazo de 10 segundos en una muestra vertical; no se permitieron goteos.

V-1: se detiene la combustión en el plazo 30 segundos en una muestra vertical; no se permitieron goteos.

HB: combustión lenta en una muestra horizontal; velocidad de combustión < 76 mm/min.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de polímero, que comprende:
- 5 - al menos una poliamida semiaromática que tiene un punto de fusión de al menos 270°C;
- al menos un compuesto organofosforado seleccionado del grupo que consiste en una sal fosfínica, una sal difosfínica y productos de condensación de las mismas;
- 10 - al menos el 0,01% en peso, en base al peso total de la composición, de óxido de calcio.
2. Composición de polímero según la reivindicación 1, en la que contiene desde el 30 hasta el 85% en peso de la al menos una poliamida semiaromática, en base al peso total de la composición.
- 15 3. Composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que contiene desde el 5 hasta el 25% en peso del al menos un compuesto organofosforado, en base al peso total de la composición.
4. Composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que contiene desde el 0,05 hasta el 3% en peso de óxido de calcio, en base al peso total de la composición.
- 20 5. Composición de polímero según la reivindicación 4, en la que contiene desde el 0,15 hasta el 1% en peso de óxido de calcio, en base al peso total de la composición.
6. Composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto organofosforado es un fosfinato.
- 25 7. Composición de polímero según la reivindicación 6, en la que el fosfinato es dietilfosfinato de aluminio.
8. Composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que comprende además un material de refuerzo.
- 30 9. Composición de polímero según la reivindicación 8, en la que el material de refuerzo se selecciona de fibras de vidrio, cargas minerales y mezclas de las mismas.
- 35 10. Composición de polímero según la reivindicación 9, en la que la fibra de vidrio es una fibra de vidrio de sección transversal no circular y la carga mineral es wollastonita.
11. Proceso para la preparación de la composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se mezclan entre sí la al menos una poliamida semiaromática, el al menos un compuesto organofosforado y óxido de calcio.
- 40 12. Uso de la composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en aplicaciones eléctricas o electrónicas.
- 45 13. Artículo que comprende la composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
14. Artículo según la reivindicación 13, en el que es un conector.
- 50 15. Uso de óxido de calcio para reducir el efecto corrosivo de composiciones de poliamida semiaromática libres de halógeno que comprenden fosfinatos, difosfinatos y/o productos de condensación de los mismos.