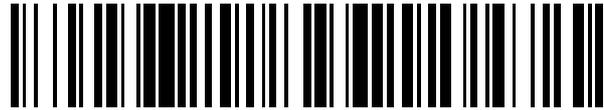


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 516**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2004 E 04011035 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 1479718**

54 Título: **Ignífugos de fosfinato con contenido en titanio**

30 Prioridad:

22.05.2003 DE 10323116

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

18.06.2014

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)
BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**SICKEN, MARTIN, DR. y
SCHLOSSER, ELKE, DL.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 469 516 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

Ignífugos de fosfinato con contenido en titanio

- 5 La invención se refiere a ignífugos de fosfinato con contenido en titanio y a masas de moldeo de material sintético ignifugadas con los mismos.

Para polímeros termoplásticos se han manifestado como aditivos anti-inflamables eficaces, sales de ácidos fosfínicos (fosfinatos). Primeramente, se describieron en esencia fosfinatos alcalinos y se reivindicó su efecto ignifugante en masas de moldeo de poliéster (documento DE-A-2 252 258) así como en poliamidas (documento DE-A-2 447 727). Posteriormente, fueron el centro de interés, ante todo, sales de zinc (documentos US-A-4.180.495; US-A-4.208.321) así como recientemente los fosfinatos de calcio y aluminio (documentos EP-A-0 699 708; DE-A-196 07 635) como ignífugos supuestamente mejor adecuados de este tipo.

- 15 Además de ello, se encontraron combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos nitrogenados que muchas veces actúan mejor como ignífugos que los fosfinatos solos (documentos WO 97/39053 así como DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727),

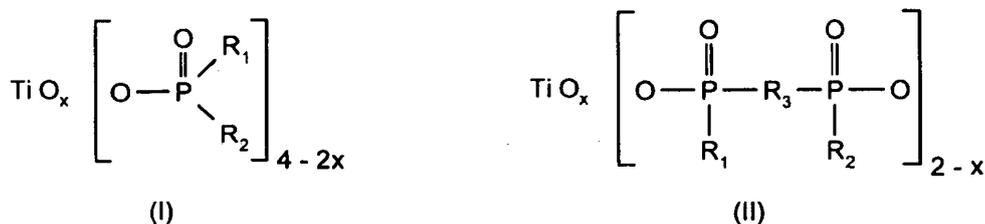
La preparación de fosfinatos de titanio y de titanilo es conocida. Así, se describieron diferentes métodos de preparación basados en la reacción de ácidos fosfínicos con alcóxidos de titanio, así como con tetracloruro de titanio [G. H. Dahl, B. P. Block, Inorg. Chem. 6 (1967) 1439].

El documento EP-A-1 024 168 da a conocer masas duroplásticas no inflamables que como componente ignífugo contienen una sal de ácido fosfínico o bien una sal de ácido difosfínico así como al menos un componente de acción sinérgica de la serie de sustancias hidróxido de metal, compuesto nitrogenado o compuesto de fósforo-nitrógeno. Se describen también sales del ácido fosfínico con contenido en titanio.

El documento EP-A-1 024 167 da a conocer una combinación de ignífugos para polímeros termoplásticos que contiene una sal de ácido (di)fosfínico y un compuesto inorgánico sintético y/o un producto mineral, añadiéndose estos últimos sólo en pequeñas cantidades.

Sorprendentemente, se encontró ahora que fosfinatos de titanio y titanilo presentan un efecto anti-inflamable particularmente bueno en polímeros termoplásticos y que, en sus efectos ignífugos y demás efectos polímeros destacan de manera claramente positiva de los fosfinatos hasta ahora favorecidos. Esto es tanto más sorprendente en cuanto que ya en el pasado se intentó determinar los representantes mejor adecuados de esta clase de sustancias. Además de ello, se encontró que también combinaciones de fosfinatos de titanio y titanilo de este tipo con compuestos nitrogenados tal como ya se describieron como sinérgicas para otros fosfinatos (documentos PCT/EP97/01664 así como DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727) adoptan, en relación con sus efectos anti-inflamables y de otro tipo, una posición extraordinaria en materiales sintéticos termoplásticos.

Por lo tanto, objeto de la presente invención son ignífugos que contienen fosfinatos de titanio y/o titanilo de las fórmulas (I) y (II)



45 en las que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan grupos alquilo C₁-C₁₀ lineales o ramificados o cíclicos, eventualmente sustituidos, o grupos arilo C₆-C₁₀, alquil C₇-C₁₈-arilo o aril C₇-C₁₈-alquilo, y R₃ significa un grupo alquilenos C₁-C₁₀ lineal o ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, un grupo arileno C₆-C₁₀, alquil C₇-C₁₈-arileno o aril C₈-C₁₈-alquilenos, y x es un número entre 0 y 1,9.

50 Preferiblemente, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, propilo, butilo y/o fenilo.

Preferiblemente, R₃ significa un grupo alquilenos C₁-C₆ lineal, fenileno o naftileno.

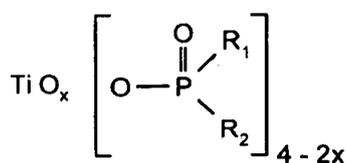
Preferiblemente R₃ significa metileno, etileno o propileno.

55

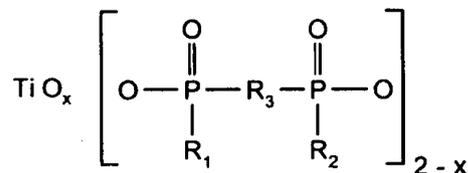
Preferiblemente, x es un número entre 0 y 1,5.

Preferiblemente, x significa 1,25 ó 1,0 ó 0.

- 5 Objeto de la invención son también masas de moldeo de polímeros termoplásticos o duroplásticos que en calidad de ignífugos (componente A) contienen fosfinatos de titanio y titanilo de las fórmulas (I) y (II)



(I)



(II)

- 10 en las que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan grupos alquilo C₁-C₁₀ lineales o ramificados o cíclicos, eventualmente sustituidos, o grupos arilo C₆-C₁₀, alquil C₇-C₁₈-arilo o aril C₇-C₁₈-alquilo, y R₃ significa un grupo alquilenos C₁-C₁₀ lineal o ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, o un grupo arileno C₆-C₁₀, alquil C₇-C₁₈-arileno o aril C₈-C₁₈-alquilenos, y x es un número entre 0 y 1,9.

- 15 De manera particularmente preferida, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, propilo, butilo y/o fenilo.

Preferiblemente, R₃ significa un grupo alquilenos C₁-C₆ lineal, fenileno o naftileno.

- 20 Preferiblemente R₃ significa metileno, etileno, propileno.

Preferiblemente, x es un número entre 0 y 1,5.

De manera particularmente preferida, x tiene un valor de 1,25 ó 1,0 ó 0.

- 25 Preferiblemente, las masas de moldeo contienen el ignífugo en cantidades de 1 a 50% en peso referido a la masa de moldeo.

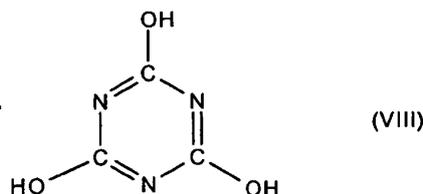
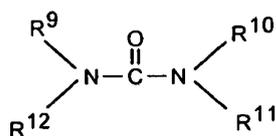
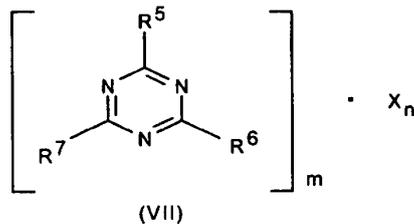
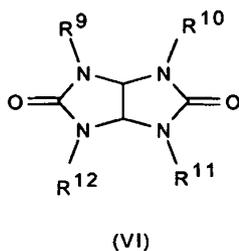
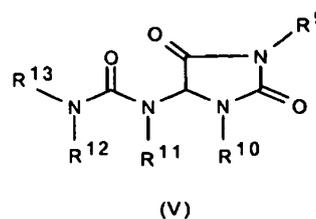
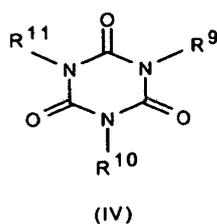
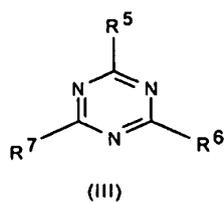
- 30 Objeto de la invención son, además de ello, masas de moldeo de polímeros termoplásticos o duroplásticos que contienen sales del ácido fosfínico del titanio en combinación con compuestos de acción sinérgica.

Estas masas de moldeo se caracterizan por que ellas o el ignífugo en calidad de componente B contienen un compuesto de fósforo, nitrógeno o de fósforo-nitrógeno.

- 35 Preferiblemente, en el caso del componente B se trata de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melam y/o polifosfatos de melon y/o productos de condensación de melamina tales como melam, melam y/o melon.

- 40 Preferiblemente, en el caso del componente B se trata de fosfatos nitrogenados de las fórmulas (NH₄)_y H_{3-y} PO₄ o bien (NH₄ PO₃)_z con y igual a 1 a 3 y z igual 1 a 10.000.

Preferiblemente, en el caso del componente B se trata de compuestos nitrogenados de las fórmulas (III) a (VIII) o mezclas de las mismas



en donde significan

R^5 a R^7 hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_{16} o alquil C_5-C_{16} -cicloalquilo, eventualmente sustituido con una función hidroxil o una función hidroxialquilo C_1-C_4 , alqueno C_2-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , acilo C_1-C_8 , aciloxi C_1-C_8 , arilo C_6-C_{12} o aril C_6-C_{12} -alquilo, $-OR^8$ y $-N(R^8)R^9$, así como N-alcídico o N-aromático,

R^8 hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_{16} o alquil C_5-C_{16} -cicloalquilo, eventualmente sustituido con una función hidroxil o una función hidroxialquilo C_1-C_4 , alqueno C_2-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , acilo C_1-C_8 , aciloxi C_1-C_8 o arilo C_6-C_{12} o aril C_6-C_{12} -alquilo,

R^9 a R^{13} los mismos grupos que R^8 , así como $-OR^8$,

m y n , independientemente uno de otro, 1, 2, 3 ó 4,

X ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

Ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxiétilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos tal como se describen en el documento EP-A-0 584 567 pueden emplearse asimismo como compuestos nitrogenados.

Preferiblemente, en el caso del componente B se trata de ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxiétilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxiétilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina.

Preferiblemente, la masa de moldeo contiene el componente B en cantidades de 1 a 30% en peso, referido a la masa de moldeo.

Preferiblemente, la masa de moldeo o el ignífugo contiene, además, como componente C un compuesto inorgánico sintético y/o un producto mineral.

Preferiblemente, en el caso del componente C se trata de un compuesto oxigenado del silicio, de compuestos de magnesio, de carbonatos de metales del segundo grupo principal del Sistema Periódico, de fósforo rojo, de compuestos de zinc o aluminio.

Preferiblemente, en el caso de los compuestos oxigenados del silicio se trata de sales y ésteres del ácido ortosilícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos, de polvo de vidrio, polvo de vidrio-material cerámico o polvo de material cerámico; en el caso de los compuestos de magnesio se trata de hidróxido de magnesio, hidrotalcita, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio y calcio; en el caso de los compuestos

de zinc se trata de óxido, estannato, hidroxiestannato, fosfato, borato o sulfuros de zinc; en el caso de los compuestos de aluminio se trata de hidróxido o fosfato de aluminio.

5 Preferiblemente, las masas de moldeo contienen el ignífugo en cantidades 3 a 40% en peso, referido a la masa de moldeo.

Preferiblemente, las masas de moldeo contienen el ignífugo en cantidades de 5 a 20% en peso, referido a la masa de moldeo.

10 De manera particularmente preferida, la masa de moldeo contiene el componente B en cantidades de 5 a 15% en peso, referido a la masa de moldeo.

Preferiblemente, la masa de moldeo o el ignífugo contiene el componente C en cantidades de 0,1 a 5% en peso, referido a la masa de moldeo.

15 Preferiblemente, la masa de moldeo o el ignífugo contiene el componente C en cantidades de 0,5 a 2% en peso, referido a la masa de moldeo.

20 Preferiblemente, en el caso de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se trata de las que en calidad de polímeros termoplásticos contienen poliestireno-HI (de alto impacto), polifeniléneteres, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y combinaciones de polímeros del tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PPE/HIPS (polifenilénéter/poliestireno-HI). Poliestireno-HI es un poliestireno con una resistencia al impacto incrementada.

25 Polímeros termoplásticos particularmente preferidos son poliamidas, poliésteres y combinaciones de PPE/HIPS.

30 Por polímeros termoplásticos se entienden, de acuerdo con Hans Domininghaus en "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5ª edición (1998), pág. 14, polímeros, cuyas cadenas de moléculas no presentan o presentan también ramificaciones laterales de mayor o menor longitud y diferentes en número que se reblandecen con el calor y que pueden ser moldeadas casi de forma arbitraria. Polímeros termoplásticos que contienen las combinaciones de ignífugos de acuerdo con la invención y eventualmente materiales de carga y de refuerzo y/u otros aditivos tales como se definen más adelante, se designan como masas de moldeo.

35 Preferiblemente, los polímeros termoplásticos no inflamables de acuerdo con la invención se utilizan para la producción de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros, así como para la producción de revestimientos o estratificados.

40 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden caracterizarse por que en el caso de los polímeros duroplásticos se trata de resinas de poliéster insaturadas o de resinas epoxídicas.

Preferiblemente, estas masas de moldeo se utilizan entonces para la producción de revestimientos o estratificados a base de resinas duroplásticas.

45 La preparación de los fosfinatos de titanio y titanilo empleados de acuerdo con la invención tiene lugar según métodos en sí conocidos a partir de tetracloruro de titanio o alcóxidos de titanio tal como tetrabutolato de titanio, y ácidos fosfínicos o bien sus sales o ésteres. En función del ácido fosfínico empleado, la relación cuantitativa de compuesto de titanio a ácido fosfínico y método de producción empleado se obtienen fosfinatos de titanio o fosfinatos de titanilo puros, es decir, aquellos compuestos de titanio-ácido fósfinico en los que el titanio se presenta en parte de forma oxídica. Estos últimos resultan predominantemente cuando la producción tiene lugar en un medio acuoso.

50 Los fosfinatos del titanio pueden presentarse en forma de monómeros o también como polímeros de coordinación en los que los ácidos fosfínicos en calidad de ligandos de quelatos bidentados al igual que puentes óxido eventualmente presentes, constituyen una red polimérica con titanio como átomo central.

55 Compuestos de titanio adecuados para la producción de los fosfinatos de titanio son los productos tetracloruro de titanio y tetrabutolato de titanio adquiribles en el comercio.

60 Ácidos fosfínicos adecuados como componentes de los fosfinatos de titanio y titanilo de acuerdo con la invención son, por ejemplo, ácido dimetilfosfínico, ácido etilmetilfosfínico, ácido dietilfosfínico, ácido etilbutilfosfínico, ácido dipropilfosfínico, ácido metil-n-propil-fosfínico, etan-1,2-di(ácido metilfosfínico), metan-di(ácido metilfosfínico), hexan-1,6-di(ácido metilfosfínico), benceno-1,4-di(ácido metilfosfínico), ácido metil-fenilfosfínico, ácido difenilfosfínico.

Preferiblemente, en el caso de los ácidos fosfínicos se trata de ácido metiletilfosfínico, ácido dietilfosfínico y etan-1,2-

di(ácido metilfosfínico).

5 La cantidad del fosfinato de titanio o bien titanilo a añadir a los polímeros puede variar dentro de amplios límites. Por lo general, se utiliza 1 a 50% en peso, referido a la masa de moldeo de material sintético. La cantidad óptima depende de la especificación ignífuga a conseguir, de la naturaleza del polímero y eventualmente de la presencia de otros ignífugos o sinérgidas tales como los compuestos nitrogenados arriba descritos. Se prefieren 3 a 40% en peso, en particular 5 a 20% en peso, referido a la masa de moldeo de material sintético.

10 Los fosfinatos de titanio o bien titanilo antes mencionados pueden emplearse en diferente forma física para la producción de las masas de moldeo de acuerdo con la invención en función del tipo de polímero utilizado y de las propiedades deseadas. Así, las sales del ácido fosfínico pueden molerse para dar una forma finamente dividida, p. ej., para conseguir una mejor dispersión en el polímero. En caso de que se desee, también se pueden emplear mezclas de diferentes sales del ácido fosfínico.

15 Las sales del ácido fosfínico conformes a la invención son térmicamente estables, no descomponen los polímeros durante la elaboración ni influyen en el proceso de producción de la masa de moldeo de material sintético. Las sales del ácido fosfínico no son volátiles bajo las condiciones de producción y elaboración habituales para polímeros termoplásticos.

20 La cantidad del componente B eventualmente a añadir a los polímeros puede variar dentro de amplios límites. Por lo general, se utiliza 1 a 30% en peso, referido a la masa de moldeo de material sintético, La cantidad óptima depende de la especificación ignífuga a conseguir, de la naturaleza del polímero y del tipo del componente B empleado. Se prefieren 1 a 30, en particular 5 a 15% en peso.

25 Para la preparación de las masas de moldeo pueden incorporarse en polímeros (termoplásticos) los fosfinatos de titanio y de titanilo de acuerdo con la invención o bien sus mezclas con el componente B, mezclando previamente, p. ej., todos los componentes en forma de polvo y/o granulado en un mezclador y, a continuación, se homogeneizan en un grupo de mezcladura (p. ej. una extrusora de doble husillo) en la masa fundida de polímero. La masa fundida se retira habitualmente en forma de cordón, se enfría y granula. Los componentes también pueden ser incorporados
30 directamente en el grupo de mezcladura por separado a través de una instalación dosificadora.

Es asimismo posible añadir por mezcladura los aditivos anti-inflamables a un granulado o bien polvo polímero y elaborar la mezcla directamente en una máquina de colada por inyección para formar piezas moldeadas.

35 En el caso de los poliésteres, por ejemplo los aditivos anti-inflamables pueden añadirse a la masa de poliéster ya también durante la policondensación.

A las masas de moldeo se pueden añadir, junto a las sustancias anti-inflamables de acuerdo con la invención, también cargas y materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio, esferas de vidrio o minerales tales como greda.
40 Adicionalmente, las masas de moldeo pueden contener además otros aditivos tales como antioxidantes, agentes fotoprotectores, agentes deslizantes, colorantes, agentes nucleantes o antiestáticos. Ejemplos de los aditivos utilizables se indican en el documento EP-A-0 584 567.

45 Las masas de moldeo de material sintético no inflamables se adecuan para la producción de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras, p. ej., mediante colada por inyección, extrusión o prensado.

50 Si deben producirse masas de moldeo duroplásticas, entonces se encuentran a disposición para ello diferentes procedimientos. Por ejemplo, una resina duroplástica puede mezclarse con el ignífugo de acuerdo con la invención y eventualmente los componentes B y C, y la mezcla resultante se prensa entonces en húmedo a presiones de 3 a 10 bar y temperaturas de 20 a 80°C (prensado en frío).

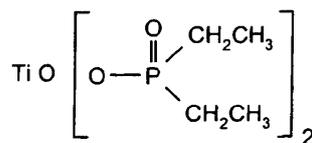
Alternativamente, este prensado en húmedo puede tener lugar también a presiones de 3 a 10 bar y a temperaturas de 80 a 150°C (prensado en templado o en caliente).

55 Finalmente, también una resina duroplástica puede mezclarse con el ignífugo de acuerdo con la invención y eventualmente los componentes B y C y luego producir esterillas de resina sintética a partir de la mezcla resultante a presiones de 50 a 150 bar y temperaturas de 140 a 160°C.

Ejemplos

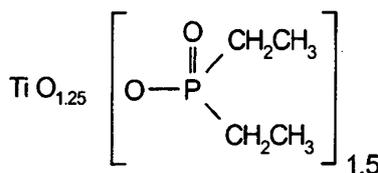
60 1. Preparación de fosfinatos de titanio

1.1. Preparación de fosfinato de titanilo a partir de tetrabutylato de titanio con R_1 , R_2 = etilo y una composición bruta correspondiente a $x = 1$ en la fórmula (I):



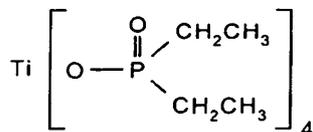
244 g (2 mol) de ácido dietilfosfínico y 340 g (1 mol) de tetrabutolato de titanio se calientan durante 4 h a 130 – 140°C bajo reflujo del butanol resultante. La disolución resultante se incorpora a continuación en 2,5 L de agua hirviendo y se calienta durante otros 30 min hasta ebullición. El sólido resultante se separa por filtración y se seca a 175°C. De esta forma se obtienen 332 g de titanilbis(fosfinato de dietilo) (= 96% del teórico) en forma de un polvo blanco que no funde hasta 300°C. Análisis elemental: fósforo (enc.: 19,8%; teórico: 20,1%); titanio: (enc.: 15,6%; teórico: 15,6%).

1.2 Preparación de fosfinato de titanilo a partir de tetracloruro de titanio con $R_1, R_2 =$ etilo y una composición bruta correspondiente a $x = 1,25$ en la fórmula (I):



A una disolución de 183 g (1,5 mol) de ácido dietilfosfínico en 400 ml de agua se añaden lentamente, con agitación y bajo enfriamiento externo con hielo, 190 g (1 mol) de tetracloruro de titanio. La disolución transparente resultante se neutraliza después de la adición de otros 300 ml de agua mediante la adición de 320 g de lejía de sosa al 50% y se calienta hasta ebullición durante 2 h. El sólido que resulta durante la neutralización se separa por filtración, se recoge en 600 ml de agua fresca y, para la liberación de cantidades residuales de cloruro, se calienta durante otras 20 h a reflujo. Después del enfriamiento, el sólido se separa por filtración y se seca en vacío a 130°C y 30 mbar. Se obtienen así 196 g de titanilbis(fosfinato de dietilo) (= 78% del teórico) en forma de un polvo blanco que no funde hasta 300°C. Análisis elemental: fósforo (enc.: 18,1%; teórico: 18,5%); titanio: (enc.: 19,3%; teórico: 19,1%).

1.3. Preparación de fosfinato de titanio a partir de tetrabutolato de titanio con $R_1, R_2 =$ etilo y una composición bruta correspondiente a $x = 0$ en la fórmula (I):



122 g (1 mol) de ácido dietilfosfínico y 85 g (0,25 mol) de tetrabutolato de titanio se calientan a reflujo en 500 ml de tolueno durante 40 h. Mientras tanto, en cada caso después de 8 h, se separan por destilación aprox. 100 ml del tolueno junto con el butanol resultante y se reemplazan por tolueno reciente. La disolución resultante se libera a continuación del disolvente empleado. De esta forma se obtienen 132 g de titantetrakis(fosfinato de dietilo) (= 100% del teórico) en forma de un líquido muy viscoso. Análisis elemental: fósforo (enc.: 22,0%; teórico: 23,1%); titanio: (enc.: 8,7%; teórico: 8,9%).

2. Componentes empleados

2.1. Polímeros usuales en el comercio (granulados):

Poliamida 6 (PA 6-GV): [®]Durethan BKV 30 (razón social Bayer AG, D) contiene 30% de fibras de vidrio.

Poliamida 6,6 (PA 6.6-GV): [®]Durethan AKV 30 (razón social Bayer AG, D) contiene 30% de fibras de vidrio.

Poli(tereftalato de butileno) (PBT-GV): [®]Celanex 2300 GV1/30 (razón social Ticona, D) contiene 30% de fibras de vidrio.

2.2 Componentes ignífugos (en forma de polvo):

Sal de aluminio del ácido dietilfosfínico, designada en lo que sigue DEPAL.

Melapur[®] MC (cianurato de melamina), razón social DSM Melapur, NL

Melapur 200 (polifosfato de melamina), razón social DSM Melapur, NL

Fosfinato de titanilo correspondiente al Ejemplo 1.1., designado en lo que sigue DEPTi ($x=1$).

Fosfinato de titanilo correspondiente al Ejemplo 1.2., designado en lo que sigue DEPTi ($x=1,25$).

Fosfinato de titanilo correspondiente al Ejemplo 1.3., designado en lo que sigue DEPTi ($x=0$).

Sal de zinc del ácido dietilfosfínico, designada en lo que sigue DEPZN.

3. Preparación, elaboración y examen de masas de moldeo de material sintético anti-inflamables

5 Los componentes ignífugos se mezclaron en la relación indicada en las tablas con el granulado polímero y eventuales aditivos y se incorporaron en una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 240 a 280°C (PBT-GV o bien PA 6-GV) o bien de 260 a 300°C (PA 6.6-GV). El cordón de polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

10 Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de colada por inyección (tipo Toshiba IS 100 EN) a temperaturas de la masa de 260 a 280°C (PBT-GV o bien PA 6-GV) o bien de 270 a 300°C (PA 6.6-GV) para dar probetas, y con ayuda del ensayo UL 94 (Underwriter Laboratories) se examinaron y clasificaron en base a la no inflamabilidad.

15 La Tabla 1 muestra ejemplos comparativos en los que la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico (DEPAL) o bien la sal de zinc del ácido dietilfosfínico (DEPZn) o bien polifosfato de melamina o bien cianurato de melamina como único componente ignífero se examinaron en PA6, PA 6.6 o bien PBT reforzadas con fibras de vidrio.

20 La Tabla 2 muestra ejemplos comparativos en los que la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico (DEPAL) o bien la sal de zinc del ácido dietilfosfínico en combinación con sinérgidas nitrogenados tal como se describen en el documento PCT/WO 97/01664, se examinaron en PA6, PA 6.6 o bien PBT reforzadas con fibras de vidrio.

25 Los resultados de los ejemplos en los que se emplearon fosfinatos de titanio o bien de titanilo conforme a la invención están listados en la Tabla 3. Todas las cantidades se indican como % en peso y se refieren a la masa de moldeo de material sintético, incluido el ignífero.

30 A partir de los Ejemplos se desprende que las sales de titanio o bien de titanilo de los fosfinatos de acuerdo con la invención presentan un efecto anti-inflamable claramente mejor en polímeros termoplásticos que los fosfinatos descritos hasta ahora. La cantidad de ignífero, referida a la masa de moldeo de material sintético, que es necesaria para alcanzar una clasificación V-0, V-1 o bien V-2, puede reducirse claramente en el caso de utilizar los fosfinatos de titanio o bien de titanilo de acuerdo con la invención.

35 La cantidad de partida de agente ignífero para alcanzar una resistencia al fuego determinada puede reducirse por consiguiente de manera considerable, lo cual repercute tanto positivamente sobre la característica mecánica de la masa de moldeo de material sintético como también conlleva ventajas ecológicas así como económicas.

40 Tabla 1: Ejemplos comparativos
Fosfinatos de aluminio o bien de zinc o bien polifosfato o bien cianurato de melamina, en cada caso solos en PBT o bien PA 6.6 reforzado con fibras de vidrio.

Polímero	DEPAL [%]	DEPZN [%]	Polifosfato de melamina [%]	Cianurato de melamina [%]	Clase según UL 94 (1,6 mm)	Tiempos de combustión posteriores ^{**}) [s]
PBT-GV	17				V-1	12/10
PBT-GV		20			V-2	10/5
PBT-GV			20		V-2	11/5
PBT-GV				25	n.c. ⁾	34/9
PA 6-GV	20				V-2	8/15
PA 6.6-GV	20				n.c. ⁾	17/27
PA 6.6-GV	25				n.c. ⁾	10/27
PA 6.6-GV		20			V-2	14/4
PA 6.6-GV			20		V-2	19/7

⁾n.c. = no clasificado

45 ^{**}) tiempos de combustión medios después del 1^{er} / 2^o tratamiento con llama (5 probetas).

Tabla 2: Ejemplos comparativos

50 Fosfinato de aluminio o bien de zinc en combinación con sinérgidas nitrogenados en PBT o bien PA 6.6 reforzado con fibras de vidrio.

ES 2 469 516 T3

Polímero	DEPAL [%]	DEPZN [%]	Cianurato de melamina [%]	Polifosfato de melamina [%]	Clase según UL 94 (1,6 mm)	Tiempos de combustión posterior ^{**) [s]}
PBT-GV		10	10		n.c. ⁾	25/20
PBT-GV		10		10	V-2	5/3
PA 6.6-GV	20		10		n.c. ⁾	2/53

⁾n.c. = no clasificado

^{**)} tiempos de combustión medios después del 1^{er} / 2^o tratamiento con llama (5 probetas).

5

Tabla 3: Invención

Fosfinato de titanio o bien de titanilo solos o en combinación con cianurato de melamina en PBT o bien PA 6.6 reforzado con fibras de vidrio.

10

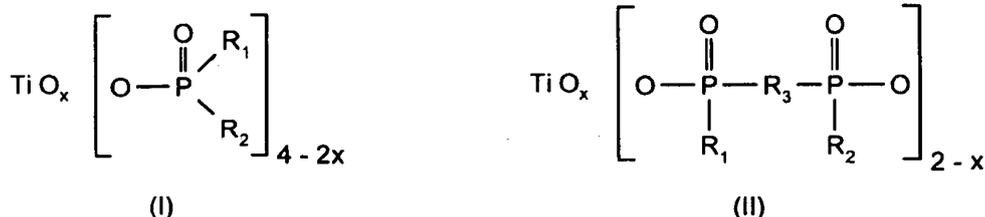
Polímero	DEPTi (x=1) [%]	DEPTi (x=1,25) [%]	DEPTi (x=0) [%]	Cianurato de melamina [%]	Clase según UL 94 (1,6 mm)	Tiempos de combustión posterior ^{**) [s]}
PBT-GV	15				V-1	3/12
PBT-GV		15			V-1	3/8
PBT-GV			15		V-1	1/8
PBT-GV	10			10	V-0	2/2
PBT-GV		10		10	V-0	1/1
PBT-GV			10	10	V-0	1/2
PA 6-GV			15		V-0	1/3
PA 6.6-GV	20				V-0	0/1
PA 6.6-GV		20			V-0	0/0
PA 6.6-GV			20		V-0	0/0

⁾n.c. = no clasificado

^{**)} tiempos de combustión medios después del 1^{er} / 2^o tratamiento con llama (5 probetas).

REIVINDICACIONES

1. Ignífugos que contienen fosfinatos de titanio y/o titanilo de las fórmulas (I) y (II)



5 en las que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan grupos alquilo C_1 - C_{10} lineales o ramificados o cíclicos, eventualmente sustituidos, o grupos arilo C_6 - C_{10} , alquil C_7 - C_{18} -arilo o aril C_7 - C_{18} -alquilo, y R_3 significa un grupo alquilenos C_1 - C_{10} lineal o ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, un grupo arileno C_6 - C_{10} , alquil C_7 - C_{18} -arileno o aril C_8 - C_{18} -alquilenos, y x es un número entre 0 y 1,9.

10 2. Ignífugos según la reivindicación 1, caracterizados por que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, propilo, butilo y/o fenilo.

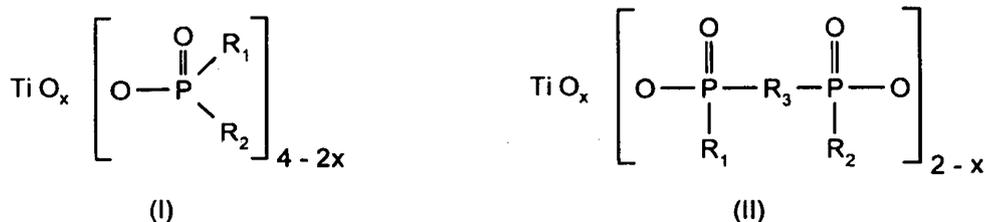
15 3. Ignífugos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados por que R_3 significa un grupo alquilenos C_1 - C_6 lineal, fenileno o naftileno.

4. Ignífugos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que R_3 significa metileno, etileno o propileno.

20 5. Ignífugos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados por que x es un número entre 0 y 1,5.

6. Ignífugos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que x significa 1,25 ó 1,0 ó 0.

25 7. Masas de moldeo de polímeros termoplásticos o duroplásticos, caracterizadas por que en calidad de ignífugos (componente A) contienen fosfinatos de titanio y/o titanilo de las fórmulas (I) y (II)



30 en las que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan grupos alquilo C_1 - C_{10} lineales o ramificados o cíclicos, eventualmente sustituidos, o grupos arilo C_6 - C_{10} , alquil C_7 - C_{18} -arilo o aril C_7 - C_{18} -alquilo, y R_3 significa un grupo alquilenos C_1 - C_{10} lineal o ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, o un grupo arileno C_6 - C_{10} , alquil C_7 - C_{18} -arileno o aril C_8 - C_{18} -alquilenos, y x es un número entre 0 y 1,9.

35 8. Masas de moldeo según la reivindicación 7, caracterizadas por que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, propilo, butilo y/o fenilo.

9. Masas de moldeo según la reivindicación 7 u 8, caracterizadas por que R_3 significa un grupo alquilenos C_1 - C_6 lineal, fenileno o naftileno.

40 10. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizadas por que R_3 significa metileno, etileno, propileno.

11. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizadas por que x es un número entre 0 y 1,5.

45 12. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizadas por que x significa 1,25 ó 1,0 ó 0.

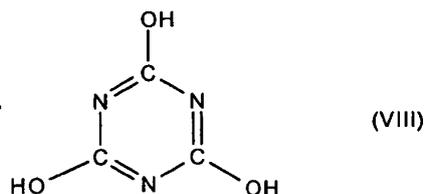
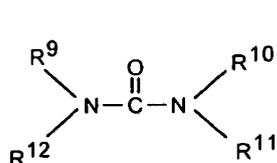
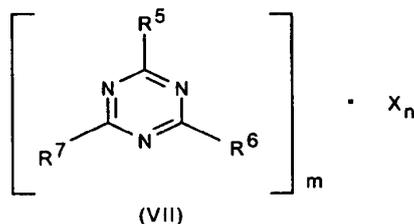
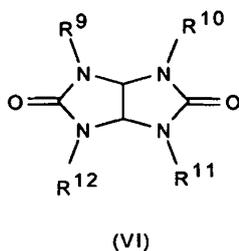
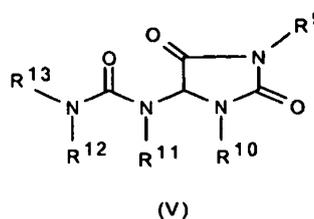
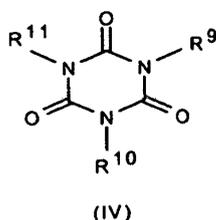
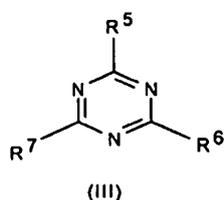
13. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizadas por que contienen el ignífugo en cantidades de 1 a 50% en peso referido a la masa de moldeo.

5 14. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizadas por que ellas o el ignífugo en cantidad de componente B contienen un compuesto de fósforo, nitrógeno o de fósforo-nitrógeno.

10 15. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizadas por que en el caso del componente B se trata de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melam y/o polifosfatos de melon y/o productos de condensación de melamina tales como melam, melam y/o melon.

15 16. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizadas por que en el caso del componente B se trata de fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ o bien $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ con y igual a 1 a 3 y z igual 1 a 10.000.

17. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizadas por que en el caso del componente B se trata de compuestos nitrogenados de las fórmulas (III) a (VIII) o mezclas de las mismas



20 en donde significan
R⁵ a R⁷

hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₁₆ o alquil C₅-C₁₆-cicloalquilo, eventualmente sustituido con una función hidroxilo o una función hidroxialquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₈, alcoxi C₁-C₈, acilo C₁-C₈, aciloxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂ o aril C₆-C₁₂-alquilo, -OR⁸ y -N(R⁸)R⁹, así como N-alicíclico o N-aromático,

25 R⁸

hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₁₆ o alquil C₅-C₁₆-cicloalquilo, eventualmente sustituido con una función hidroxilo o una función hidroxialquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₈, alcoxi C₁-C₈, acilo C₁-C₈, aciloxi C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₂ o aril C₆-C₁₂-alquilo,

R⁹ a R¹³

m y n,

los mismos grupos que R⁸, así como -O-R⁸, independientemente uno de otro, 1, 2, 3 ó 4,

30 X

ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

18. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizadas por que en el caso del componente B se trata de ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos

aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxiethyl), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, dicianidamida y/o guanidina.

- 5 19. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 18, caracterizadas por que contienen el componente B en cantidades de 1 a 30% en peso, referido a la masa de moldeo.
20. Masas de moldeo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 19, caracterizadas por que ellas o el ignífugo contienen, además, como componente C un compuesto inorgánico sintético y/o un producto mineral.
- 10 21. Masas de moldeo según la reivindicación 20, caracterizadas por que en el caso del componente C se trata de un compuesto oxigenado del silicio, de compuestos de magnesio, de carbonatos de metales del segundo grupo principal del Sistema Periódico, de fósforo rojo, de compuestos de zinc o aluminio.
- 15 22. Masas de moldeo según la reivindicación 20 ó 21, caracterizadas por que en el caso de los compuestos oxigenados del silicio se trata de sales y ésteres del ácido ortosilícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos, de polvo de vidrio, polvo de vidrio-material cerámico o polvo de material cerámico; en el caso de los compuestos de magnesio se trata de hidróxido de magnesio, hidrotalcita, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio y calcio; en el caso de los compuestos de zinc se trata de óxido, estannato, hidroxiestannato, fosfato, borato o sulfuros de zinc; en el caso de los compuestos de aluminio se trata de hidróxido o
- 20 fosfato de aluminio.