

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 666**

51 Int. Cl.:

C08K 5/51 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2004 E 04010429 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 1475407**

54 Título: **Combinación de nano-materiales compuestos y de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos**

30 Prioridad:

08.05.2003 DE 10320465

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

15.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HÖROLD, SEBASTIAN, DR.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 507 666 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

Combinación de nano-materiales compuestos y de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos

5 El invento se refiere a una combinación de nano-materiales compuestos y de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos, así como a unas masas de moldeo poliméricas, que contienen tales combinaciones de nano-materiales compuestos y de agentes ignifugantes.

10 Al contrario que los materiales de carga estratificados convencionales tales como caolín, talco o mica, el espesor de capa típico de los nano-materiales compuestos es más delgado en un factor de 10 a 50. El diámetro de los nano-materiales de carga completamente extrafoliados fluctúa entre 100 y 500 nm en el caso de un espesor de capa de solamente 1 nm.

15 La alta finura de las partículas y la pronunciada relación de las longitudes a los espesores, de por encima de 100, son responsables del hecho de que, ya con unas bajas concentraciones de materiales de carga, situadas en el intervalo de unos pocos tantos por ciento en peso, se puedan alcanzar unos extraordinarios mejoramientos de las propiedades en el caso de una serie de materiales poliméricos. En particular, se pueden mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de unos materiales termoplásticos. Mediante la formación de unos retículos tridimensionales se puede mejorar la estabilidad frente a la llama.

20 De manera preferida, pasan a emplearse unos materiales de carga que están constituidos sobre la base de silicatos de aluminio en el caso de la producción de unos nano-materiales compuestos. Estos materiales de carga tienen una estructura estratificada. En el silicato estratificado montmorillonita de sodio, entre las capas se encuentran iones de sodio y agua, y la distancia entre las capas individuales es de 1-2 nm. En el caso de un intercambio de los iones de sodio por unos iones orgánicos, sobre todo con unos compuestos de amonio orgánicos cuaternarios, esto conduce a unos materiales de carga que tienen unas distancias entre las capas que son manifiestamente más grandes, de 2-3 nm. Estos materiales de carga son designados en la bibliografía como arcillas orgánicas o nano-materiales de carga.

30 La producción de unos materiales compuestos del tipo de nano-materiales de carga y polímeros (nano-materiales compuestos) se puede efectuar mediante una polimerización in situ de un monómero en las capas del silicato estratificado modificado de una manera correspondiente. El monómero puede penetrar en este caso en las capas del silicato en estado de una solución o sin ningún disolvente. La polimerización puede ser iniciada mediante unos agentes iniciadores adecuados, que se deben de encontrar asimismo en las capas.

35 De un modo técnicamente más sencillo, unos nano-materiales compuestos se pueden producir mediante una extrusión. En este caso, los nano-materiales de carga y los polímeros son mezclados en una masa fundida. En el caso de existir una suficiente compatibilidad entre el polímero y el silicato estratificado, el polímero puede penetrar en las capas.

40 Si, en el caso de la producción de los nano-materiales compuestos, las capas del nano-material de carga son dispersadas total o parcialmente, son posibles dos estructuras diferentes:

- en el caso de unas estructuras intercaladas, las cadenas poliméricas se encuentran situadas entre las capas de silicatos
- 45 - en el caso de unas estructuras exfoliadas, las capas de silicatos individuales están distribuidas completamente y de una manera homogénea en la matriz polimérica.

También son posibles unas mezclas de ambas estructuras.

50 Debido a su especial estructura, los nano-materiales compuestos muestran unos extraordinarios mejoramientos de sus propiedades, entre otros, un aumento de la rigidez, un mejoramiento de la resistencia a los golpes, de la estabilidad térmica y de la ininflamabilidad (Beyer, G., Nanocomposites, ein neuartiges Flammschutzsystem [Nano-materiales compuestos, un nuevo sistema ignifugante], Congreso especializado "Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel" [Materiales sintéticos, protección contra los incendios y agentes ignifugantes] del 28./29.11.2001 en Würzburg (Alemania)).

55 Puesto que con unos nano-materiales de carga como el único agente ignifugante no se puede conseguir una suficiente ignifugación, en la bibliografía se han descrito unos intentos de combinar a los nano-materiales de carga con otros agentes ignifugantes.

60 El documento de solicitud de patente alemana DE 199 21 472 A1 describe una composición polimérica ignifugada que se compone de un polímero, de un hidróxido de magnesio o aluminio, y de un silicato estratificado intercalado orgánicamente.

65 El documento de solicitud de patente internacional PCT/WO 99/29767 describe la producción de una mezcla de un nano-material compuesto y una poliamida a base de una poliamida 6, agua y una montmorillonita. La adición del

nano-material de carga repercute ventajosamente sobre la estabilidad de forma en caliente. No se ha descrito ningún efecto retardador de la llama.

5 El documento de solicitud de patente europea EP-0 132 228 A1 describe unas masas de moldeo de poliésteres ininflamables reforzadas con unos materiales de carga de refuerzo (de manera preferida con fibras de vidrio), unos agentes ignifugantes, de 0,2 a 4 % de un silicato estratificado eventualmente modificado con radicales orgánicos, usado como en agente anti-escurrimiento, y de 0,05 a 2 % de una sal de un metal alcalino de un ácido monocarboxílico con 6 hasta 22 átomos de C. Como aditivos retardadores de la llama se describen unos compuestos halogenados orgánicos, en particular unos compuestos de bromo o cloro a solas o con unos compuestos de fósforo o antimonio que actúan sinérgicamente.

10 Por fin, se encontró de modo sorprendente que el efecto retardador de la llama de determinados agentes ignifugantes orgánicos fosforados se puede mejorar considerablemente mediante la adición de unos nano-materiales de carga.

15 Los agentes ignifugantes tienen que ser añadidos frecuentemente en unas altas dosificaciones, con el fin de asegurar una suficiente ininflamabilidad del material sintético de acuerdo con la normas internacionales. A causa de su reactividad química, que es necesaria para conseguir el efecto ignifugante a altas temperaturas, los agentes ignifugantes pueden perjudicar a la estabilidad en la elaboración de los materiales sintéticos. Por ejemplo, se puede llegar a una degradación reforzada de los polímeros, a unas reacciones de reticulación, a unos desprendimientos de gases o a unas descoloraciones. Éstos son unos efectos, que en el caso de la elaboración de los materiales sintéticos sin agentes ignifugantes eventualmente no aparecen en absoluto o sólo aparecen de una manera debilitada. Mediante la combinación conforme al invento de unos agentes ignifugantes con unos nano-materiales compuestos, se puede disminuir manifiestamente la dosificación de estos agentes ignifugantes, lo que conduce a una elaboración mejorada de los materiales sintéticos.

20 En particular para unos polímeros termoplásticos, las sales de ácidos fosfínicos (fosfinatos) se han acreditado como unos eficaces aditivos retardadores de la llama (véanse los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727). Unos fosfinatos de calcio y aluminio han sido descritos como especialmente efectivos en poliésteres y perjudican a las propiedades materiales de las masas de moldeo poliméricas en menor grado que p.ej. las sales de metales alcalinos (véase el documento EP-A-0 699 708).

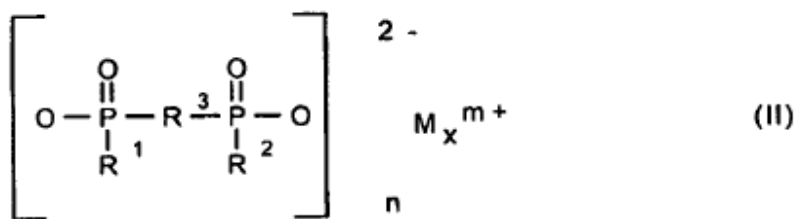
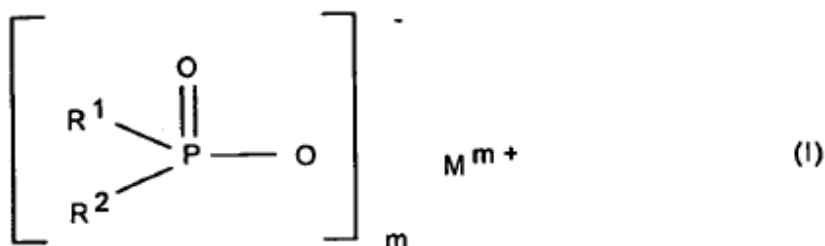
25 Además de esto, se encontraron unas combinaciones sinérgicas de fosfinatos con unos determinados compuestos nitrogenados, que actúan como agentes ignifugantes en toda una serie de polímeros de un modo más efectivo que los fosfinatos a solas (véanse los documentos PCT/EP97/01664 así como DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727).

30 Para la estabilización de unas masas de moldeo poliméricas con unos agentes ignifugantes fosforados se han acreditado como eficaces ciertas/os carbodiimidias, isocianatos e isocianuratos (véase el documento DE-A-199 20 276).

35 El documento DE-A-196 14 424 describe unos fosfinatos en unión con unos productos sinérgicos nitrogenados en poliésteres y poliamidas. El documento DE-A-199 33 901 describe unos fosfinatos en combinación con un polifosfato de melamina como agentes ignifugantes para poliésteres y poliamidas. El efecto de los fosfinatos y de los productos sinérgicos nitrogenados se describe en lo esencial para unos ensayos de incendios según la norma UL 94 en el ensayo vertical. No obstante, el efecto en el ensayo en un alambre incandescente según la norma IEC es todavía insuficiente. Mediante las dosificaciones que son necesarias para el ensayo UL 94 se llega también a una degradación de los polímeros y a unas descoloraciones de los materiales sintéticos que han sido aprestados de manera ininflamable, las cuales todavía no se han podido corregir eficazmente hasta ahora.

40 Por lo tanto fue una misión del presente invento poner a disposición unas combinaciones de agentes ignifugantes para poliamidas o poliésteres que, junto al cumplimiento de diversas normas de incendios, exigidas en los sectores eléctrico y electrónico, también ejerzan un efecto estabilizador sobre el material sintético. El problema planteado por esta misión se resuelve mediante la adición de unos nano-materiales de carga eventualmente en común con unos productos sinérgicos nitrogenados como agentes ignifugantes.

45 50 Por lo tanto, es un objeto del invento una combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga para polímeros termoplásticos, que contiene como el componente A una sal de ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



en la que

- 5 R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado, y/o arilo;
 R^3 significa alquileno de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, lineal o ramificado, o bien arileno de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, alquil-(arileno de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$) o (aril de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$)-alquileno
 M significa Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi y/o Mn;
 m significa de 1 a 4;
 n significa de 1 a 4;
 x significa de 1 a 4,

10 como el componente B unos productos de condensación de la melamina y/o de unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o un ácido polifosfórico y/o unos productos de reacción de los productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico o un ácido polifosfórico y/o unas mezclas de éstos, y/o como el componente C, un silicato estratificado intercalado orgánicamente, un óxido nanoesférico o unos nanotubos de carbono, teniendo éstos una distancia entre las capas de 1,5 a 4 nm.

15 De manera preferida, R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

20 De manera preferida, R^3 significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc.-butil-naftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

25 De manera preferida, en el caso del componente B se trata de unos productos de condensación de la melamina, tales como melem, melam, melon y/o unos compuestos de éstos que tienen un grado de condensación más alto.

30 De manera preferida, en el caso del componente B se trata de unos productos de reacción de la melamina con un ácido polifosfórico y/o de unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico, o de unas mezclas de éstos.

35 De manera preferida, en el caso de los productos de reacción se trata de pirofosfato de dimelamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melem, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y/o de unas polisales mixtas de este tipo.

Como material de partida para los silicatos estratificados intercalados orgánicamente se emplean de manera preferida unas esmectitas hinchables, tales como una montmorillonita, hectorita, saponita o beidellita.

De manera preferida, los silicatos estratificados están intercalados con unos compuestos de amonio cuaternarios, unas aminas protonadas, unos iones orgánicos de fosfonio y/o unos ácidos aminocarboxílicos.

40 El invento se refiere también a una masa de moldeo de un material sintético que ha sido aprestada de manera ininflamable, que contiene la combinación conforme al invento de unos nano-materiales de carga y de unos agentes ignifugantes, tratándose en el caso del material sintético de unos polímeros termoplásticos del tipo de un poliestireno-HI (acrónimo del inglés "High-Impact" = de alto impacto), de unos poli(fenilen-éteres), de unas

poliamidas, de unos poliésteres, de unos policarbonatos y de unas mezclas preparadas o unas mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o de PC/ABS (un policarbonato / un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o de PPE/HIPS (un poli(fenilen-éter) / un poliestireno-HI) de unos materiales sintéticos.

5 De manera especialmente preferida, en el caso del material sintético se trata de unas poliamidas, unos poliésteres y unas mezclas preparadas de PPE/HIPS.

10 De manera preferida, en la masa de moldeo de material sintético se emplean: el componente A en una proporción de 2 a 20 % en peso, el componente B en una proporción de 1 a 30 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 20 % en peso, referidas a la masa de moldeo de material sintético.

15 De manera especialmente preferida, en la masa de moldeo de material sintético se emplean: el componente A en una proporción de 5 a 10 % en peso, el componente B en una proporción de 5 a 10 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 10 % en peso, referidas a la masa de moldeo de material sintético.

20 El invento se refiere finalmente también a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as, que contienen la combinación conforme al invento de nano-materiales de carga y agentes ignífugantes, que están caracterizadas/os por que en el caso de los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as se trata de un poliestireno-HI (de alto impacto), de unos poli(fenilen-éteres), de unas poliamidas, de unos poliésteres, de unos policarbonatos y de unas mezclas preparadas o unas mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o del tipo de PC/ABS (un policarbonato / un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno), de una poliamida, un poliéster y/o un ABS,

25 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen: el componente A en una proporción de 2 a 20 % en peso, el componente B en una proporción de 1 a 30 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 20 % en peso, referidas al contenido de polímeros.

30 De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen: el componente A en una proporción de 5 a 10 % en peso, el componente B en una proporción de 5 a 10 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 10 % en peso, referidas al contenido de polímeros.

35 De manera preferida, en el caso del componente C se trata de un silicato que contiene radicales de bentonitas o de montmorillonita, que está modificado con un catión de amonio orgánico cuaternario.

40 Sorprendentemente, se encontró que las combinaciones conformes al invento de fosfinatos y de productos sinérgicos nitrogenados, tales como, por ejemplo, un polifosfato de melamina, tienen una estabilidad manifiestamente mejorada en el caso de su incorporación en unos polímeros, cuando se añaden unos determinados nano-materiales de carga.

Las combinaciones conformes al invento reducen la descoloración de los materiales sintéticos en el caso de la elaboración en una masa fundida y reprimen la degradación de los materiales sintéticos para dar unas unidades con un peso molecular más pequeño. Además, ellas mejoran el comportamiento frente a los incendios.

45 De manera preferida, M significa calcio, aluminio o zinc.

Por el concepto de "bases nitrogenadas protonadas" se entienden de manera preferida las bases protonadas de amoníaco, melamina, trietanolamina, en particular de NH_4^+ .

50 Unos fosfinatos adecuados se han descrito en el documento PCT/WO 97/39053, al cual se hace referencia expresa por la presente.

Unos fosfinatos preferidos son unos fosfinatos de aluminio, calcio y zinc.

55 Unos hipofosfitos preferidos son los hipofosfitos de calcio, zinc y aluminio.

De manera especialmente preferida, en el caso del componente B se trata de un polifosfato de melamina.

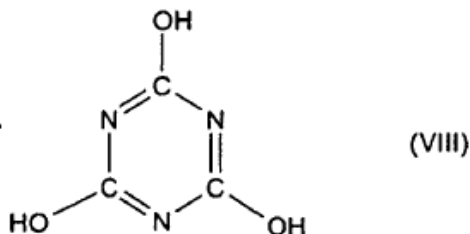
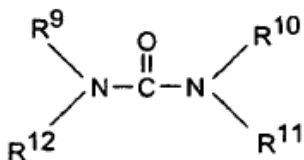
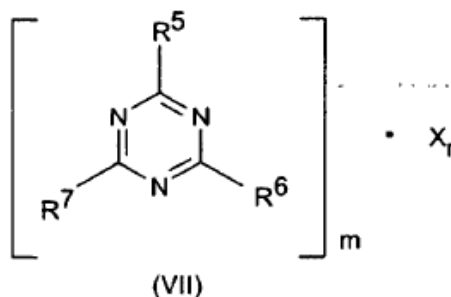
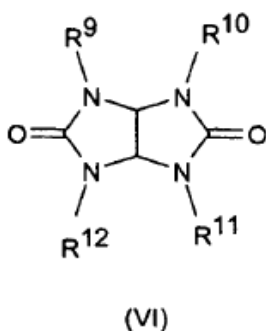
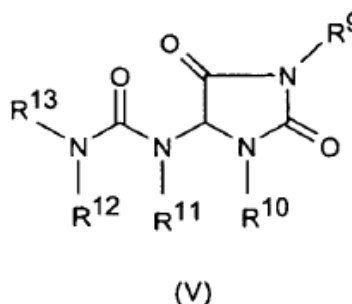
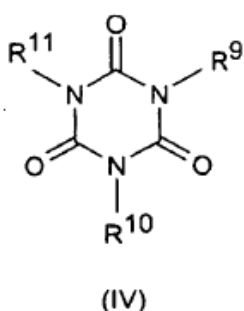
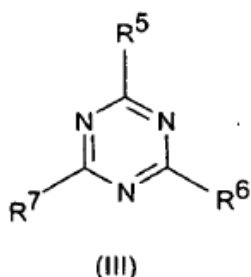
60 En otra forma de realización de la masa de moldeo de un material sintético, se emplean: el componente A en una proporción de 2 a 20 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 5 % en peso, referidas a la masa de moldeo de material sintético.

65 En otra forma de realización, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen: el componente A en una proporción de 2 a 20 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 5 % en peso, referidas al contenido de polímeros.

5 Unos componentes preferidos del tipo de agentes ignifugantes nitrogenados son unos productos de condensación de la melamina y/o unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico y/o unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico y/o unas mezclas de éstos. Se prefieren especialmente el fosfato, pirofosfato o polifosfato de melamina, así como unos correspondientes fosfatos de melam, melem y melon. Se prefiere asimismo un polifosfato de amonio.

10 Los nano-materiales de carga precedentemente mencionados se pueden incorporar en el material sintético en las etapas de procedimiento más diversas. Así, en el caso de unas poliamidas o de unos poliésteres es posible añadir y mezclar los nano-materiales de carga a y en la masa fundida polimérica ya al comienzo o al final de la polimerización/policondensación o en un subsiguiente proceso de composición y formulación. Esto se practica en particular en el caso del empleo de unas tandas patrón de pigmentos o aditivos. Además de ello existe la posibilidad de aplicar por medio de un tratamiento en tambor en particular unos aditivos pulverulentos sobre el granulado polimérico eventualmente caliente debido al proceso de desecación.

15 En particular, también se pueden incorporar unos compuestos nitrogenados de las fórmulas (III) hasta (VIII) o unas mezclas de éstos



20 en las que R⁵ hasta R⁷ significan hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo de C₅-C₁₆ o alquil-(cicloalquilo de C₅-C₁₆), posiblemente sustituido con una función de hidroxilo o de hidroxilo-alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₈, alcoxi de C₁-C₈, acilo de C₁-C₈, aciloxi de C₁-C₈, arilo de C₆-C₁₂ o (aril de C₆-C₁₂)-alquilo, -OR⁸ y -N(R⁸)R⁹, así como con un radical alicíclico que contiene N o aromático que contiene N,

R⁸ significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo de C₅-C₁₆ o alquil-(cicloalquilo de C₅-C₁₆), posiblemente sustituido con una función de hidroxilo o de hidroxilo-alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₈, alcoxi de C₁-C₈, acilo de C₁-C₈, aciloxi de C₁-C₈, o bien arilo de C₆-C₁₂ o (aril de C₆-C₁₂)-alquilo,
 5 R⁹ hasta R¹³ significan los mismos grupos que R⁸, así como -O-R⁸,
 m y n significan independientemente uno de otro 1, 2, 3 o 4,
 X significa unos ácidos, que pueden formar aductos con unos compuestos de triazina (III).

Adicionalmente, pueden estar contenidas unas carbodiimidas.

10 También son conformes al invento unas combinaciones sinérgicas de los mencionados fosfinatos con los compuestos nitrogenados precedentemente mencionados, que en toda una serie de polímeros actúan como agentes ignífugantes de un modo más efectivo que los fosfinatos a solas (véanse los documentos DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727). El efecto ignífugante de los fosfinatos modificados superficialmente se puede
 15 mejorar mediante una combinación con otros agentes ignífugantes, de manera preferida con unos productos sinérgicos nitrogenados o con unos agentes ignífugantes que contienen fósforo y nitrógeno.

De manera preferida, la mezcla de agentes ignífugantes contiene: de 2 a 20 % en peso de un fosfinato, de 5 a 30 % en peso de un agente ignífugante nitrogenado y de 0,05 a 5 % en peso de un óxido o hidróxido de metal o de unos
 20 óxidos-hidróxidos u óxido-hidróxido-carbonatos mixtos, estando los datos cuantitativos referidos al material sintético aprestado de manera ininflamable.

De manera especialmente preferida, la mezcla de agentes ignífugantes contiene: de 5 a 10 % en peso de un fosfinato, de 5 a 10 % en peso de un agente ignífugante nitrogenado y de 0,2 a 5 % en peso de un óxido o hidróxido
 25 o de unos óxidos-hidróxidos u óxido-hidróxido-carbonatos mixtos, estando los datos cuantitativos referidos al material sintético aprestado de manera ininflamable.

De manera preferida, la mezcla de agentes ignífugantes se añade y mezcla en una proporción de 5 a 30 % en peso a o en las poliamidas o a los poliésteres, con el fin de conseguir una ininflamabilidad.

30 De manera preferida, la mezcla de agentes ignífugantes se presenta en la forma de un granulado, de escamas, de grano fino, de un polvo y/o de un material micronizado (es decir, reducido a tamaño de micrómetros).

De manera preferida, la mezcla de agentes ignífugantes se presenta como una mezcla física de los materiales sólidos, como una mezcla en masa fundida, como un material compactado, como un material extrudido o en forma
 35 de una tanda patrón.

De manera preferida, la mezcla se utiliza en una masa de moldeo de una poliamida o de un poliéster. Unas poliamidas adecuadas se han descrito p.ej. en el documento DE-A-199 20 276.

40 De manera preferida, en el caso de las poliamidas se trata de unas del tipo de aminoácidos y/o del tipo de diaminas y ácidos dicarboxílicos.

De manera preferida, en el caso de las poliamidas se trata de una poliamida 6 y/o de una poliamida 66.

45 De manera preferida, las poliamidas están sin modificar, teñidas, rellenadas, sin rellenar, reforzadas, sin reforzar o también modificadas de otra manera distinta.

De manera preferida, en el caso de los poliésteres se trata de un poli(tereftalato de etileno) o de un poli(tereftalato de butileno).

50 De manera preferida, los poliésteres están sin modificar, teñidos, rellenados, sin rellenar, reforzados, sin reforzar o también modificados de otra manera distinta.

De manera especialmente preferida, la proporción total de la mezcla de agentes ignífugantes es de 5 a 30 % en peso en el polímero.

60 Eventualmente, al polímero se le pueden añadir otros aditivos. Como aditivos se pueden añadir ceras, agentes fotoprotectores, agentes estabilizadores, agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, o unas mezclas de tales aditivos. Como agentes estabilizadores preferidos se pueden utilizar unos fosfonitos y fosfitos o unas carbodiimidas.

Ejemplos

1. Componentes empleados

5 Polímeros usuales en el comercio (granulados):

Poliamida 6.6 (PA 6.6-GV): [®]Durethan AKV 30 (de la entidad Bayer AG, Alemania), que contiene 30 % de fibras de vidrio.

10 Poli(tereftalato de butileno) (PBT-GV): [®]Celanex 2300 GV1/30 (de la entidad Ticona, Alemania), que contiene 30 % de fibras de vidrio.

Componentes del tipo de agentes ignifugantes (polverulentos):

15 Una sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico, en lo sucesivo designada como DEPAL.

[®]Melapur 200 (un polifosfato de melamina), en lo sucesivo designado como MPP, de la entidad DSM Melapur, Holanda

20 Nano-material de carga:

[®]Nanofil 919, de Südchemie, Moosburg, Alemania

Un silicato estratificado nanodisperso modificado con radicales orgánicos con la funcionalidad química de un grupo n-alquilo de C18, polvo de color blanco

25 **2. Producción, elaboración y ensayo de unas masas de moldeo a base de materiales sintéticos ignifugantes**

30 Los polímeros se elaboraron en una extrusora de dos husillos (del tipo Berstorff ZE 25/40) a unas temperaturas de 260 a 310°C (para la PA 6.6-GV) o respectivamente de 240 a 280°C (para el PBT-GV). El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

35 Los componentes del tipo de agentes ignifugantes se mezclaron con el nano-material de carga en la relación que se indica en las tablas y se añadieron a la masa fundida polimérica a través de una zona de entrada lateral.

40 Después de una suficiente desecación, las masas de moldeo se elaboraron a la forma de unos cuerpos de probeta en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Arburg 320 C Allrounder) a unas temperaturas de la masa de 270 a 320°C (para la PA 6.6-GV) o respectivamente de 260 a 280°C (para el PBT-GV), y se comprobaron y clasificaron en cuanto a su ininflamabilidad con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories) y del ensayo con un alambre incandescente según la norma IEC 60695-2.

La capacidad para fluir de las masas de moldeo se determinó mediante averiguación del índice volumétrico de masa fundida (MVR) a 275°C/2,16 kg. Un fuerte aumento del valor de MVR apunta a una degradación del polímero.

45 Las propiedades de elaboración en un poliéster se valoraron con ayuda de la viscosidad específica (VE). A partir del granulado de la masa de moldeo de material sintético, después de una suficiente desecación, se preparó una solución al 1,0 % en ácido dicloroacético y se determinó el valor de la VE. Cuanto más alto fuese el valor de la VE, tanto más pequeña era la degradación del polímero durante la incorporación del agente ignifugante.

50 Todos los ensayos de la respectiva serie, en el caso de que no se hubiesen proporcionado otros datos distintos, se llevaron a cabo, por motivos de la comparabilidad, en unas condiciones idénticas (programas de temperaturas, geometrías de los husillos, parámetros del moldeo por inyección, etc.).

55 Las Tablas 1 y 3 muestran unos Ejemplos comparativos, en los cuales se utilizó una combinación de agentes ignifugantes, que se basa en la sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico (DEPAL) y en el producto sinérgico nitrogenado polifosfato de melamina (MPP) y en el nano-material de carga a solas.

60 Los resultados de los Ejemplos, en los cuales se empleó la mezcla conforme al invento de agentes ignifugantes y de un nano-material de carga, se enumeran en lista en las Tablas 2 y 4. Todas las proporciones se indican en forma de % en peso y se refieren a la masa de moldeo de material sintético inclusive la combinación de agentes ignifugantes y los materiales aditivos.

65 A partir de los Ejemplos se desprende el hecho de que los aditivos conformes al invento (una mezcla de los componentes de los tipos de un fosfinato, de un producto sinérgico nitrogenado y de un nano-material de carga), mejoran el efecto ignifugante y la elaboración.

La incorporación de los agentes ignifugantes en una PA 6.6 conduce a una degradación del polímero, que es reconocible en unos altos valores del MVR, y a una descoloración a un color pardo grisáceo de las masas de moldeo (Ejemplos (de comparación) 2 hasta 4). Se puede alcanzar solamente una temperatura de inflamación del alambre incandescente (GWIT según la norma IEC 60695-2-13) de 700°C. Mediante la adición a solas de unos nano-materiales de carga no se puede conseguir ninguna ininflamabilidad (Ejemplos (de comparación) 5 hasta 8).

Si por fin se emplea una mezcla conforme al invento de agentes ignifugantes y de nano-materiales de carga constituida a base de un fosfinato, de un producto sinérgico y de un nano-material de carga (Ejemplos conformes al invento 9 hasta 12), entonces se pueden comprobar una estabilización manifiesta de la masa fundida de poliamida ignifugada y una descoloración esencialmente disminuida de los cuerpos de probeta. Por lo demás, se observa una temperatura de inflamación del alambre incandescente de por encima de 800°C.

La incorporación de los agentes ignifugantes en un poliéster (PBT) conduce tanto mediante el Depal como también mediante un polifosfato de melamina a una degradación del polímero, que es reconocible en la disminución del índice de VE y a una descoloración a color amarillo. La combinación del Depal y de un polifosfato de melamina conduce a una clasificación de V-0 en el caso de un 15 % en peso del agente ignifugante. La temperatura de inflamación del alambre incandescente es, no obstante, de un modo similar al caso de una poliamida, solamente de como máximo 700°C. Los nano-materiales de carga no muestran a solas prácticamente ninguna actividad como agentes ignifugantes (Tabla 3).

En un poliéster (PBT) ignifugado, en el caso de un uso de la combinación conforme al invento de un fosfinato, de un producto sinérgico nitrogenado y de un nano-material de carga se comprobaron una degradación manifiestamente disminuida del polímero, que es reconocible en unos altos índices de VE, y una descoloración manifiestamente más pequeña (véase la Tabla 4). Además, ahora se observa una temperatura de inflamación del alambre incandescente de por encima de 800°C.

Siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta, en el caso de los datos cuantitativos se trata siempre de valores en % en peso.

Tabla 1:
Ejemplos comparativos (serie de ensayos 1): Masas de moldeo ignifugantes con los componentes como aditivos individuales en una PA 6.6 reforzada con fibras de vidrio.

Compación	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofill 919	Clase según la norma UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	MVR [cm ³ /10']	Color*
1	0	0	0	n.c.**)	550	19	blanco
2	10	5	0	V-0	700	44	pardo grisáceo
3	0	10	0	n.c.	650	55	gris
4	10	0	0	V-2	650	20	pardo
5	0	0	1	n.c.	550	21	blanco
6	0	0	2	n.c.	550	21	blanco
7	0	0	5	n.c.	600	21	blanco
8	0	0	10	V-2	650	21	blanco

*) de los cuerpos de probeta, temperatura de la masa al realizar el moldeo por inyección: 300°C

**) n.c. = no clasificable

Tabla 2:
Ejemplos conformes al invento: Masas de moldeo ignifugantes con la combinación de Depal con un producto sinérgico nitrogenado y un óxido o respectivamente un hidróxido de un metal en una PA 6.6 reforzada con fibras de vidrio.

Ejemplos (del invento)	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofill 919 [%]	Clase según la norma UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	MVR [cm ³ /10']	Color*
9	10	5	2	V-0	750	19	blanco
10	10	5	5	V-0	800	17	blanco
11	8	4	2	V-0	750	21	blanco
12	5	5	5	V-0	750	22	blanco

*) de los cuerpos de probeta, temperatura de la masa al realizar el moldeo por inyección: 300°C

ES 2 507 666 T3

Tabla 3:

Ejemplos comparativos: Masas de moldeo ignifugantes con los componentes como aditivos individuales en un PBT reforzado con fibras de vidrio

Compa- ración	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofill 919	Clase según la norma UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	Índice de VE	Color*
13	0	0	0	n.c.**)	550	1.200	blanco
14	10	5	0	V-0	700	744	blanco
15	0	10	0	n.c.	650	1.134	blanco
16	10	0	0	V-2	650	643	blanco
17	0	0	2	n.c.	550	1.251	blanco
18	0	0	5	n.c.	550	1.238	blanco

5

*) de los cuerpos de probeta, temperatura de la masa al realizar el moldeo por inyección: 275°C

Tabla 4:

Ejemplos conformes al invento: Masas de moldeo ignifugantes con la combinación de Depal con un producto sinérgico nitrogenado y un nano-material de carga en un PBT reforzado con fibras de vidrio

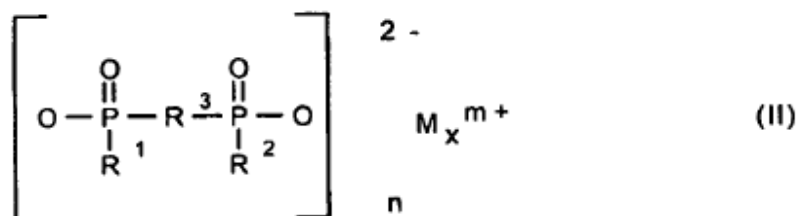
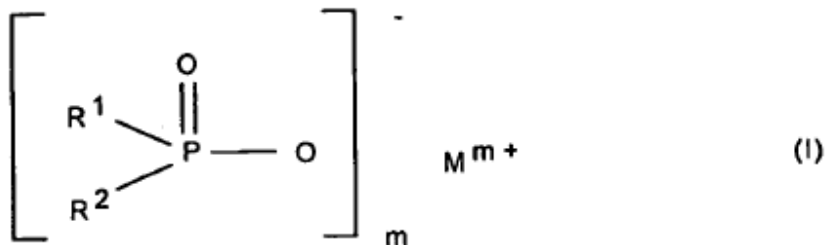
10

Ejemplos (del invento)	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofill 919 [%]	Clase según la norma UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	Índice de VE	Color*
19	10	5	2	V-0	750	1.213	Blanco
20	10	5	5	V-0	800	1.289	Blanco
21	8	4	2	V-0	750	1.199	Blanco
22	5	5	5	V-1	750	1.168	Blanco

*) de los cuerpos de probeta, temperatura de la masa al realizar el moldeo por inyección: 275°C

REIVINDICACIONES

1. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga para polímeros termoplásticos, que contiene como el componente A una sal de un ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una sal de un ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



en la que

R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo;

R³ significa alquileno de C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno de C₆-C₁₀, alquil-(arileno de C₆-C₁₀) o (aril de C₆-C₁₀)-alquileno;

M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;

m significa de 1 a 4;

n significa de 1 a 4;

x significa de 1 a 4

como el componente B, unos productos de condensación de la melamina y/o unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o con un ácido polifosfórico y/o unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico o con un ácido polifosfórico y/o unas mezclas de éstos, y como el componente C, un silicato estratificado intercalado orgánicamente, un óxido nanoesférico o unos nanotubos de carbono, teniendo éstos una distancia entre las capas de 1,5 a 4 nm.

2. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que R¹ y R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

3. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que R³ significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc.-butil-naftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

4. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que en el caso del componente B se trata de unos productos de condensación de la melamina tales como melem, melam, melon y/o unos compuestos de éstos con un grado más alto de condensación.

5. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que en el caso del componente B se trata de unos productos de reacción de la melamina con un ácido polifosfórico y/o de unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico, o de unas mezclas de éstos.

6. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que en el caso de los productos de reacción se trata de pirofosfato de

dimelamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melem, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y/o de unas polisales mixtas de este tipo.

- 5 7. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que en el caso de los silicatos estratificados intercalados orgánicamente se trata de unos materiales, cuyos materiales de partida son unas esmectitas hinchables, tales como una montmorillonita, hectorita, saponita o beidellita.
- 10 8. Combinación de agentes ignifugantes y nano-materiales de carga de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que los silicatos estratificados están intercalados con unos compuestos de amonio cuaternario, unas aminas protonadas, unos iones orgánicos de fosfonio y/o unos ácidos aminocarboxílicos.
- 15 9. Masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable, que contiene una combinación de nano-materiales compuestos y agentes ignifugantes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada por que en el caso del material sintético se trata de unos polímeros termoplásticos del tipo de un poliestireno-HI (de alto impacto), de unos poli(fenilen-éteres), de unas poliamidas, de unos poliésteres, de unos policarbonatos y de unas mezclas preparadas o unas mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o del tipo de PC/ABS (un policarbonato / un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o del tipo de PPE/HIPS (un poli(fenilen-éter) / un poliestireno-HI) de unos materiales sintéticos.
- 20 10. Masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada por que en el caso del material sintético se trata de poliamidas, poliésteres y mezclas preparadas del de PPE y HIPS.
- 25 11. Masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, caracterizada por que se emplean: el componente A en una proporción de 2 a 20 % en peso, el componente B en una proporción de 1 a 30 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 20 % en peso, referidas a la masa de moldeo de material sintético.
- 30 12. Masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 9 hasta 11, caracterizada por que se emplean: el componente A en una proporción de 5 a 10 % en peso, el componente B en una proporción de 5 a 10 % en peso y el componente C en una proporción de 0,05 a 10 % en peso, referidas a la masa de moldeo de material sintético.
- 35 13. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as, que contienen una combinación de un agente ignifugante y un agente estabilizador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizados/as por que en el caso de los polímeros se trata de un poliestireno-HI (de alto impacto), de unos poli(fenilen-éteres), de unas poliamidas, de unos poliésteres, de unos policarbonatos y de unas mezclas preparadas o unas mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o del tipo de PC/ABS (un policarbonato / un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) de una poliamida, un poliéster y/o un ABS.
- 40 14. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as, de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizados/as por que ellos/as contienen: el componente A en una proporción de 2 a 20 % en peso, el componente B en una proporción de 1 a 30 % en peso y el componente C en una proporción de 0,5 a 20 % en peso, referidas al contenido de polímeros.
- 45 15. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as, de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, caracterizados/as por que ellos/as contienen: el componente A en una proporción de 5 a 10 % en peso, el componente B en una proporción de 5 a 10 % en peso y el componente C en una proporción de 0,5 a 10 % en peso, referidas al contenido de polímeros.
- 50