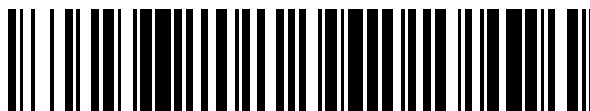


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 509**

51 Int. Cl.:

C08K 5/53

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011** **E 11788363 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015** **EP 2632979**

54 Título: **Composiciones de poliésteres ininflamables**

30 Prioridad:

28.10.2010 DE 102010049968

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

27.03.2015

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building, Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**HÖROLD, SEBASTIAN;
WANZKE, WOLFGANG;
SCHLOSSER, ELKE y
NASS, BERND**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 532 509 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

Composiciones de poliésteres ininflamables

- 5 El invento se refiere a unas composiciones de poliésteres ininflamables que tienen unas mejoradas propiedades frente a los incendios y unas excelentes propiedades mecánicas

10 A causa de su composición química, muchos materiales sintéticos son combustibles con facilidad. Con el fin de poder alcanzar los elevados requisitos de ignifugación que son exigidos por los elaboradores de materiales sintéticos y en parte por el legislador, por lo tanto los materiales sintéticos tienen que ser aprestados por regla general con unos agentes ignifugantes. Para ello se conoce un gran número de diferentes agentes ignifugantes y de materiales sinérgicos con agentes ignifugantes y éstos también son obtenibles comercialmente.

15 Unos sistemas de agentes ignifugantes no halogenados se emplean de manera preferida desde hace algún tiempo, a causa de sus más ventajosos fenómenos secundarios de incendios, en lo que se refiere a la densidad de los gases de humos y a la composición de los gases de humos así como por motivos ecológicos. Entre los agentes ignifugantes no halogenados, para unos poliésteres termoplásticos se han manifestado como especialmente eficaces en particular las sales de los ácidos fosfínicos (fosfinatos) (véanse los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727. Los fosfinatos de calcio y aluminio han sido descritos como muy eficaces en poliésteres y perjudican a las propiedades como materiales de las masas de moldeo poliméricas menos que p.ej. las sales de metales alcalinos (véase el documento de solicitud de patente europea EP-A-0 699 708).

25 Además de esto, se encontraron unas combinaciones sinérgicas de fosfinatos con diferentes compuestos nitrogenados, que actúan más eficazmente como agentes ignifugantes en toda una serie de polímeros, que los fosfinatos a solas (véanse los documentos PCT/EP97/01664, DE-A-197 34 437, DE-A-197 37 727 y de patente de los EE.UU. US-A-6.255.371).

30 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-2005/059 018 describe un poli(tereftalato de butileno) con un agente ignifugante nitrogenado, un fosfinato y un polímero formador de cenizas. Los polímeros formadores de cenizas son en este contexto unas poli(éter-imidas), unos poli(fenil-éteres), un poli(sulfuro de fenileno), unas polisulfonas, unas poli(éter-sulfonas), unos poli(óxido-sulfuros de fenileno) o unas resinas fenólicas. Mediante la adición del polímero formador de cenizas se mejora la ininflamabilidad. Resultan desventajosos el alto precio de los polímeros formadores de cenizas así como su tendencia a conducir a unas descoloraciones.

35 El documento DE-A-10 2005 050 956 describe unas masas de moldeo termoplásticas que se componen de un poli(tereftalato de butileno) y de un poliéster que es diferente del poli(tereftalato de butileno) (PBT), así como de unos fosfinatos y un producto de reacción de un compuesto nitrogenado con ácido fosfórico. Se prefieren unas combinaciones de unos poli(tereftalatos de butileno) (PET) y unos poli(tereftalatos de trimetileno). Solamente mediante la adición de un PET se obtienen una calificación UL 94 V-0 así como una buena resistencia a las corrientes de fuga y unas buenas propiedades mecánicas. Se consigue una GWIT de 775 °C según la IEC 60695-2-13 en el caso de un espesor del material de 1,5 mm.

45 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2009/0239986 describe unas resinas de poliésteres termoplásticas ignifugadas con 100 partes de un poliéster, 1 - 60 partes de un compuesto de fosfaceno oligomérico cíclico y 1 - 50 partes de un compuesto de melamina así como 1 - 20 partes de un compuesto metálico inorgánico y 0,1 - 5 partes de una poliolefina fluorada. El compuesto de melamina puede ser la propia melamina, un cianurato de melamina, un fosfato de melamina, un pirofosfato o polifosfato de melamina. El compuesto inorgánico puede ser, entre otros, el hidróxido de magnesio, el borato de zinc, el óxido de zinc o el dióxido de titanio. La clase de incendios UL 94 V-0 se alcanza solamente en presencia de una poliolefina fluorada. En este sistema es desventajosa la mala fluidez de las masas de moldeo.

55 El documento de solicitud de patente japonesa JP-A-2010-037375 describe unas resinas de poliésteres ininflamables con un contenido de 1 - 30 % de un fosfinato, 0,01 - 3 % de un agente captador de ácidos, 0,01 - 4 % de un componente del tipo de un poliol, 0,1 - 10 % de un componente del tipo de una resina vinílica y eventualmente unos agentes ignifugantes adicionales. Entre los muchos agentes ignifugantes adicionales se mencionan, entre otros, unos fosfacenos, pero no se encuentran menciones a un efecto especial de los fosfacenos. En el único Ejemplo comparativo, en un PBT con fibras de vidrio que contiene 4 % de un fosfinato y 1,9 % de un fosfaceno se alcanza solamente una UL 94 V-2 y una resistencia a las corrientes de fuga (CTI) de 450 V. Técnicamente, a las composiciones de poliésteres ininflamables se les exigen hoy en día, no obstante, una UL 94 V-0 y una CTI de 600 V.

60 El documento JP-A-2009-292897 describe unos poliésteres ininflamables que se componen de 40 - 96,5 partes de unos poli(tereftalatos de alquilenos), de 3,5 - 50 partes de unas resinas de poliestireno, de 0 - 10 partes de unos agentes compatibilizadores y de 100 partes de un agente ignifugante, que a su vez se compone de 10 - 60 partes de un fosfaceno o fosfinato, de 20 - 70 partes de un agente ignifugante constituido a base de aminotriazina y nitrógeno y de 0 - 20 partes de un borato metálico y de una resina de poli(fenilen-éter) o de poli(sulfuro de fenileno) o fenólica.

En el caso de la utilización de la resina de poliestireno, del agente compatibilizador así como de las resinas de poli(fenilen-éteres) o poli(sulfuros de fenileno) o fenólicas es desventajosa la deficiente estabilidad cromática de tales aditivos, de tal manera que el color de los poliésteres ininflamables se desplaza hacia un color pardo amarillento. Precisamente a unas composiciones de poliésteres se les exigen, no obstante, unos tonos cromáticos puramente blancos.

El documento EP-A-0945478 describe unos fenoxi-fosfacenos reticulados como agentes ignifugantes y unas composiciones poliméricas ininflamables con fosfacenos. De manera preferida se utilizan unos fenoxifosfacenos sustituidos con ciano. Los polímeros son unas resinas termoplásticas o termoestables, pueden estar contenidos unos materiales de carga inorgánicos tales como unas fibras de vidrio o una greda. Como otros agentes ignifugantes se describen unos compuestos fosforados orgánicos exentos de halógenos, se mencionan unos fosfatos y unos óxidos de fosfinas, pero no se menciona ningún fosfinato. La resina termoplástica puede ser también un poliéster, como otros componentes se mencionan unas resinas fluoradas y otros agentes ignifugantes. Los ejemplos se extienden a unas mezclas de un PC y un ABS (de un policarbonato y un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno), de un PPE y un HIPS (de un poli(fenilen-éter) y un poliestireno-HI [acrónimo del inglés "High-Impact" = de alto impacto]) y a unas resinas epoxídicas.

El documento WO-A-2009/037859 describe unas poliamidas ininflamables con 20 - 80 % de una poliamida, 5 - 30 % de un compuesto de fosfinato y 0,01 - 10 % de un compuesto de fosfaceno. Se trata de unas poliamidas parcialmente aromáticas, los puntos de fusión se sitúan entre 280 y 340 °C. Se pueden utilizar asimismo unos materiales de carga y de refuerzo así como otros aditivos más. No se mencionan poliésteres de ningún tipo.

El documento DE-A-60011058 describe unas poliamidas aromáticas ininflamables con 100 partes en peso de una resina de poliamida aromática, 0,1 - 100 partes en peso de un compuesto de fosfaceno reticulado, 1 - 60 partes en peso de una sustancia fibrosa inorgánica y 1 - 60 partes en peso del hidróxido de magnesio.

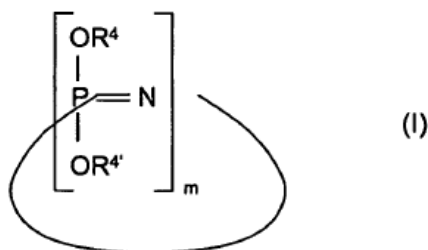
El documento JP-A-2007-138151 describe unas poliamidas ininflamables con fosfacenos. Unos fosfinatos se mencionan como otros agentes ignifugantes adicionales, en los ejemplos en una poliamida 66 se combina un fosfaceno con el cianurato de melamina y una resina fenólica como un agente formador de cenizas. Sin la adición de un PTFE no se alcanza ninguna clasificación V-0. Sin embargo, en unos poliésteres no se pueden emplear resinas fenólicas a causa de las descoloraciones y de la degradación de los polímeros. No se encuentran menciones acerca de los efectos positivos de una combinación de un fosfaceno y un fosfinato.

El documento DE-A-69907251 describe unas composiciones de resinas ignifugantes a base de 100 partes en peso de una resina termoplástica, 0,001 - 50 partes en peso de un polímero de cristal líquido termotrópico y 1 - 30 partes en peso de un compuesto de fosfaceno exento de halógenos. La resina termoplástica puede ser un poliéster. En el caso de la necesaria adición de un polímero de cristal líquido resultan desventajosos el alto precio y el difícil tratamiento de tales masas de moldeo.

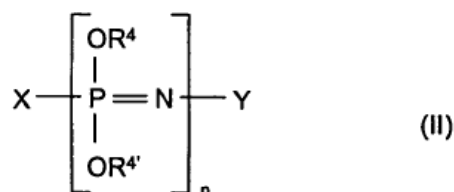
Si los fosfinatos se emplean a solas o en combinación con otros agentes ignifugantes en poliésteres, entonces por regla general se llega a una cierta degradación del polímero, que repercute negativamente sobre las propiedades mecánicas del sistema polimérico. Tampoco con unos fosfacenos a solas o en combinación con otros agentes ignifugantes se pueden obtener unos poliésteres ininflamables que tengan unas buenas propiedades mecánicas. Además de esto, resultan desventajosas unas inseguras clasificaciones UL 94 V-0 debido a unos períodos de tiempo de combustión posterior demasiado largos de unos cuerpos de probeta individuales, ninguna segura clasificación GWIT de 775 °C en el caso de unos delgados espesores de pared (< 1,5 mm) y unos alargamientos de rotura situados por debajo de 2 %, en particular en el caso de unos contenidos de (fibras de) vidrio de 25 - 35 %.

Por fin, se encontró sorprendentemente que mediante la combinación de unos fosfinatos con unos fosfacenos y eventualmente con otros agentes ignifugantes, así como con unos materiales de carga y de refuerzo y otros aditivos, se pueden producir unas composiciones de poliésteres ininflamables, que se distinguen por una segura clasificación UL 94 V-0, una aumentada resistencia mecánica a alambres incandescentes, unas mejoradas condiciones mecánicas, una buena tingibilidad, una buena fluidez y una disminuida degradación de los polímeros.

Por el concepto de fosfacenos se entienden unos fosfacenos cíclicos de la fórmula general (I)



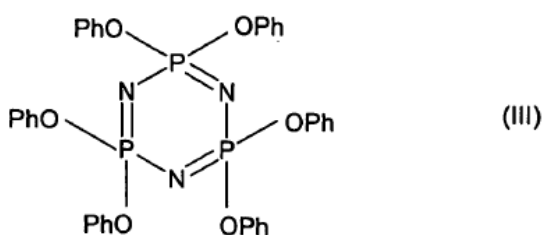
en la que m es un número entero de 3 a 25 y R⁴ y R^{4'} son iguales o diferentes y representan alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, aril-alquilo de C₆-C₃₀ o un arilo de C₆-C₃₀ sustituido con alquilo, o unos fosfacenos lineales de la fórmula (II)



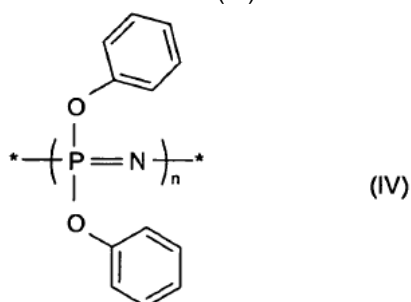
- 5 en la que n es de 3 a 1.000 y X representa -N=P(OPh)₃ ó -N=P(O)OPh e Y representa -P(OPh)₄ ó -P(O)(OPh)₂.

La preparación de tales fosfacenos se ha descrito en el documento EP-A-0 945 478.

Se prefieren especialmente unos fenoxifosfacenos cíclicos de la fórmula P₃N₃C₃₆ (III)

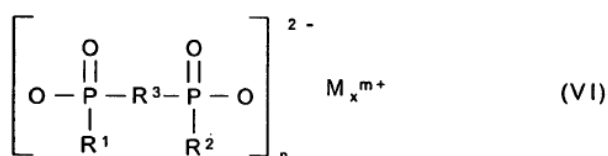
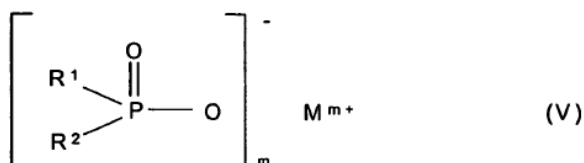


- 10 o unos fenoxifosfacenos lineales de acuerdo con la fórmula (IV).



- 15 Los radicales fenilos pueden estar eventualmente sustituidos. Unos fosfacenos en el sentido de la presente solicitud se han descrito en la cita bibliográfica de Mark, J.A., Allcock, H.R., West, R., "Inorganic Polymers" [Polímeros inorgánicos], Prentice Hall International, 1992, páginas 61 - 141.

- 20 Por lo tanto son un objeto del invento unas composiciones de poliésteres ininflamables, que contienen como un componente de 40 a 89,9 % en peso de unos poliésteres termoplásticos, como un componente B de 5 a 25 % en peso de una sal de ácido fosfínico de la fórmula (V) y/o de una sal de ácido difosfínico de la fórmula (VI) y/o sus polímeros,



en las que

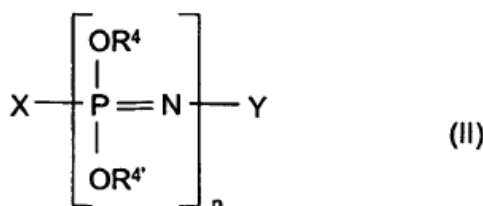
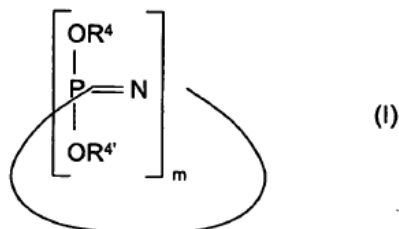
R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan H o alquilo de C_1-C_6 lineal o ramificado y/o arilo;

R^3 significa alquileo de C_1-C_{10} lineal o ramificado, arileno, alquil-arileno o (aril de C_6-C_{10})-alquileo;

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

5 m significa de 1 a 4; n significa de 1 a 4; x significa de 1 a 4,

y como un componente C de 5 a 25 % en peso de un fosfaceno de la fórmula general (I) o (II)



10 en las que R^4 y $R^{4'}$ son iguales o diferentes y representan alquilo de C_1-C_{20} , arilo de C_6-C_{30} , (aril de C_6-C_{30})-alquilo o un arilo de C_6-C_{30} sustituido con alquilo;

como un componente D de 0 a 15 % en peso de los productos de reacción de melamina con un ácido fosfórico y/o unos ácidos fosfóricos condensados o respectivamente unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con un ácido fosfórico y/o unos ácidos fosfóricos condensados así como unas mezclas de los

15 productos mencionados y/o de otro agente ignífugante nitrogenado distinto de los precedentemente mencionados; como un componente E de 0 a 45 % en peso de unos materiales de refuerzo y como un componente F de 0,1 a 3 % en peso de otros aditivos, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes ponderales.

De manera especialmente preferida, los 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.

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 Se prefieren unas composiciones de poliésteres ininflamables, que contienen de 40 a 74,9 % en peso de un componente A, de 5 a 25 % en peso de un componente B, de 5 a 15 % en peso de un componente C, de 0 a 10 % en peso de un componente D, de 15 a 35 % en peso de un componente E y de 0,1 a 2 % en peso de un componente F, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes ponderales.

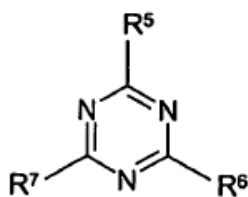
30 Son especialmente preferidas unas composiciones de poliésteres ininflamables, que contienen de 40 a 72,9 % en peso de un componente A, de 5 a 20 % en peso de un componente B, de 5 a 15 % en peso de un componente C, de 2 a 10 % en peso de un componente D, de 15 a 30 % en peso de un componente E y de 0,1 a 2 % en peso de un componente F, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes ponderales.

35 De manera preferida, en el caso del componente D se trata de un fosfato de melamina, un fosfato de dimelamina, un pirofosfato de melamina, unos polifosfatos de melamina, unos polifosfatos de melam, unos polifosfatos de melem y/o unos polifosfatos de melon.

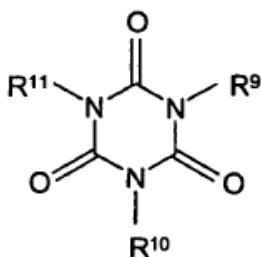
De manera preferida, en el caso del componente D se trata de unos productos de condensación de la melamina, 40 tales como melam, melem y/o melon.

De manera preferida, en el caso del componente D se trata de unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con unos ácidos policarboxílicos aromáticos, de la benzoguanamina, del isocianurato de tris(hidroxietilo), de la alantoína, del glicolurilo, de la melamina, del cianurato de melamina, de la dicianodiamida y/o 45 de la guanidina.

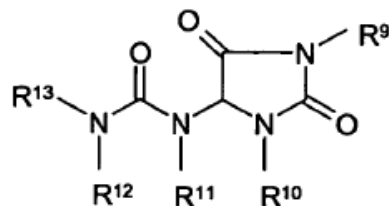
De manera preferida, en el caso del componente D se trata de unos compuestos nitrogenados de las fórmulas (VII) hasta (XII) o de unas mezclas de éstos



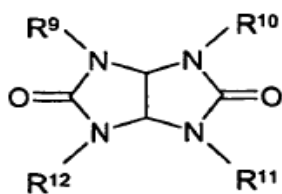
(VII)



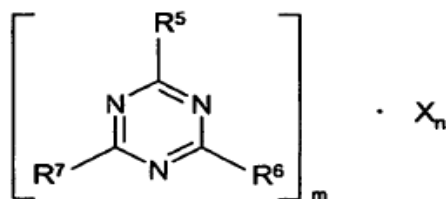
(VIII)



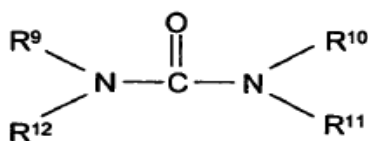
(IX)



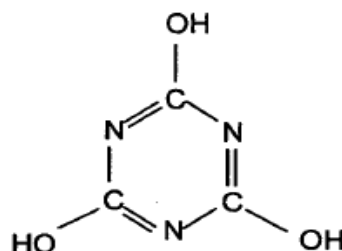
(X)



(XI)



(XII)



en las que
R⁵ hasta R⁷

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

R⁸ significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C₅-C₁₆, eventualmente sustituidos con una función hidroxilo o con una función hidroxialquilo de C₁-C₄, alquenilo de C₂-C₈, alcoxi, acilo o aciloxi de C₁-C₈ o arilo o aril-alquilo de C₆-C₁₂,

10 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 (VII).

15 De manera preferida, en el caso del componente E se trata de unos materiales de carga minerales en forma de partículas, que están constituidos sobre la base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, greda, feldespato y/o sulfato de bario y/o se trata de fibras de vidrio.

20 De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unos agentes de deslizamiento y/o desmoldeo.

De manera preferida, en el caso de los agentes de deslizamiento y/o desmoldeo se trata de unos ácidos grasos de cadenas largas, de sus sales, de sus derivados del tipo de ésteres y/o de sus derivados del tipo de amidas, de ceras montánicas y/o de unas ceras polietilénicas y/o polipropilénicas de bajo peso molecular.

25

El invento se refiere también a un procedimiento para la producción de las composiciones de poliésteres ininflamables conformes al invento, que está caracterizado por que los componentes A hasta F se mezclan en las mencionadas proporciones ponderales mediante una extrusión de masa fundida.

- 5 El invento se refiere además a unas fibras, unas láminas y unos cuerpos moldeados que se constituyen a base de las composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12.

10 El invento se refiere además a la utilización de las fibras, las láminas y los cuerpos moldeados, que se constituyen a base de las composiciones de poliésteres ininflamables conformes al invento, en enchufes, conmutadores, condensadores, sistemas de aislamiento, bases de lámparas, cuerpos de bobinas, alojamientos y dispositivos de regulación así como en otros objetos.

15 Finalmente, el invento se refiere a la utilización de las fibras, las láminas y los cuerpos moldeados, que se constituyen a base de las composiciones de poliésteres ininflamables conformes al invento, en el sector doméstico, en la industria, en la medicina, en vehículos automóviles, en aviones, en barcos, en naves espaciales, así como en otros medios de locomoción, en equipamientos para oficinas, así como en unos objetos y edificios que requieren una protección aumentada contra los incendios.

20 De manera preferida, M significa magnesio, calcio, aluminio o zinc, de manera especialmente preferida aluminio o zinc.

De manera preferida, m significa 2 ó 3; n significa 1 ó 3; x significa 1 ó 2.

25 Los poliésteres termoplásticos (componente A) se escogen entre el conjunto que se compone de los poli(tereftalatos de alquilenos). Unos poli(tereftalatos de alquilenos) en el sentido del invento son unos productos de reacción constituidos a base de unos ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados reactivos (p.ej. unos ésteres dimetilílicos o unos anhídridos) y de unos dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y de unas mezclas de estos productos de reacción.

30 Unos poli(tereftalatos de alquilenos) que se deben de emplear preferiblemente conforme al invento se pueden preparar a partir del ácido tereftálico (o de sus derivados reactivos) y de unos dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C, según unos métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch (Manual de los materiales sintéticos), tomo VIII, páginas 695 - 710, editorial Karl Hanser, Múnich 1973).

35 Unos poli(tereftalatos de alquilenos) que se deben de emplear preferiblemente conforme al invento contienen por lo menos 80 % en moles, de manera preferida 90 % en moles, referido al ácido dicarboxílico, de unos radicales de ácido tereftálico.

40 Los poli(tereftalatos de alquilenos), que se deben de emplear preferiblemente conforme al invento, pueden contener, junto a unos radicales de ácido tereftálico, hasta 20 % en moles de unos radicales de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 hasta 14 átomos de C o de unos radicales de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 hasta 12 átomos de C, tales como unos radicales de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenil-dicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexano-diacético o ácido ciclohexano-dicarboxílico.

45 Los poli(tereftalatos de alquilenos), que se deben de emplear conforme al invento, pueden ser ramificados mediante la incorporación de unas cantidades relativamente pequeñas de unos alcoholes de valencia 3 ó 4 o de unos ácidos carboxílicos de basicidad 3 ó 4, tales como los que se han descrito p.ej. en el documento DE-A-19 00 270. Unos ejemplos de agentes de ramificación preferidos son el ácido trimésico, el ácido trimelítico, los trimetilol-etanos y -propanos y el pentaeritritol.

50 Son especialmente preferidos conforme al invento unos poli(tereftalatos de alquilenos), que se preparan solamente a partir del ácido tereftálico y de sus derivados reactivos (p.ej. sus ésteres dialquílicos) y del etilenglicol y/o propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4 (unos poli(tereftalatos de etileno), de trimetileno) y de butileno) y unas mezclas de estos poli(tereftalatos de alquilenos).

55 Unos poli(tereftalatos de butileno) preferidos contienen por lo menos 80 % en moles, de manera preferida 90 % en moles, referido al ácido dicarboxílico, de unos radicales de ácido tereftálico y por lo menos 80 % en moles, de manera preferida por lo menos 90 % en moles de unos radicales de butanodiol-1,4, referido al componente del tipo de un diol.

60 Los poli(tereftalatos de butileno) preferidos pueden contener, por lo demás, junto a unos radicales de butanodiol-1,4, hasta 20 % en moles de otros dioles alifáticos con 2 a 12 átomos de C o de unos dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, p.ej. unos radicales de etilenglicol, propanodiol-1,3, 2-etil-propanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexano-dimetanol-1,4, 3-metil-pentanodiol-2,4, 2-metil-pentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetil-pentanodiol-1,3 y -1,6,2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietil-propanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-([beta]-hidroxietoxi)-

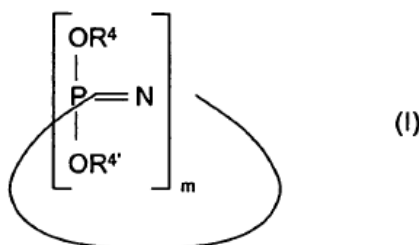
benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-[beta]-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (véanse los documentos DE-A-24 07 674, DE-A-24 07 776 y DE-A-27 25 932).

Unos poli(tereftalatos de alquilenos), que se deben de emplear preferiblemente conforme al invento, son también unos copoliésteres, que se preparan a partir de por lo menos dos de los componentes del tipo de ácidos que más arriba se han mencionado y/o de por lo menos dos de los componentes del tipo de alcoholes que más arriba se han mencionado y/o el butanodiol-1,4. Unos copoliésteres especialmente preferidos son unos poli(tereftalatos de (etilenglicol/butanodiol-1,4).

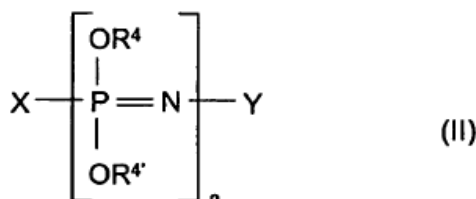
Los poliésteres termoplásticos, que se deben de emplear conforme al invento como un componente, se pueden emplear también en una mezcla con otros poliésteres y/u otros polímeros.

Como un componente C (fosfacenos) entran en cuestión de manera preferida los compuestos que se han descrito en la obra de Mark, J.A., Allcock, H.R., West, R., "Inorganic Polymers", Prentice Hall International, 1992, páginas 61 - 141.

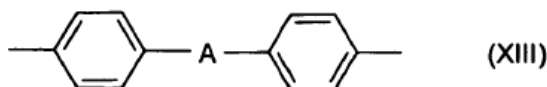
Se prefieren unos fosfacenos exentos de halógenos. Se prefieren unos fosfacenos cíclicos que se representan por medio de la fórmula (I), en la que m es un número entero de 3 a 25, y R^4 y $R^{4'}$ son o bien iguales o diferentes, y



o unos fosfacenos de cadena lineal que se representan por medio de la fórmula (II)



en la que n es un número entero de 3 a 1.000, R^4 y $R^{4'}$ representan asimismo alquilo de C_1 - C_{20} , arilo de C_6 - C_{30} , (aril de C_6 - C_{30})-alquilo o arilo de C_6 - C_{30} sustituido con alquilo, y X significa $-N=P(OR^4)_3$ o $-N=P(O)OR^4$ e Y significa $-P(OR^4)_4$ o $-P(O)(OR^4)_2$, o un fosfaceno reticulado, en el que por lo menos uno de los precedentes fosfacenos (I) y (II) está reticulado con por lo menos un grupo reticulante. El grupo reticulante se compone de un grupo o-fenileno, un grupo m-fenileno, un grupo p-fenileno, un grupo bifenilo o un grupo que se representa por medio de la fórmula (XIII)



en la que A es un grupo $-SO_2$, un grupo $-S$, un grupo $-O$ o un grupo $-C(CH_3)_2$, estando dispuesto cada uno de dichos grupos reticulantes entre dos átomos de oxígeno, que se dejan tras de ellos después de haber eliminado el grupo R^4 , siendo el número de los grupos R^4 en el fosfaceno reticulado de 50 a 99,9 %, basado en el número total de los grupos R^4 en dicho fosfaceno antes de la reticulación.

Los tipos precedentes del fosfaceno exento de halógenos se pueden utilizar o bien a solas o en combinación.

Unos ejemplos específicos del fosfaceno cíclico y del fosfaceno lineal comprenden una mezcla de compuestos de fosfaceno, en los que se había introducido un grupo fenoxi y/o un grupo alcoxi, en una mezcla de los clorofosfacenos cíclicos y lineales, p.ej. los hexaclorociclotrifosfacenos, los octaclorociclotetrafosfacenos y otros similares. Los clorofosfacenos se preparan haciendo reaccionar entre sí el cloruro de amonio y el pentacloruro de fósforo a 120 - 130 °C.

Unos ejemplos específicos de un fosfaceno reticulado son unos fenoxifosfacenos, con una estructura reticulada por 4,4'-sulfonil-difenileno (un radical bisfenol S), el fenoxifosfaceno, que tiene una estructura reticulada con un grupo 2,2-(4,4'-difenileno)isopropilideno, el fenoxifosfaceno, que tiene una estructura reticulada con un grupo 4,4'-difenileno.

Ejemplos de unos fosfacenos preferidos son los hexafenoxiciclotrifosfacenos, los octafenoxiciclotetrafosfacenos, los ciclopentafosfacenos y unos ciclofosfacenos similares, que están sustituidos con grupos fenoxi, así como unos fosfacenos lineales, que están sustituidos con grupos fenoxi.

5 De manera especialmente preferida, en el caso del componente D se trata del cianurato de melamina.

10 Por el concepto de los productos de reacción con ácido fosfórico o con unos ácidos fosfóricos condensados se entienden unos compuestos, que resultan por reacción de la melamina o de unos compuestos de melamina condensados, tales como melam, melem o melon, etc., con ácido fosfórico. Ejemplos de ellos son el fosfato de dimelamina, el pirofosfato de dimelamina, el fosfato de melamina, el pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y un polifosfato de melem o respectivamente unas polisales mixtas, tales como las que se han descrito p.ej. en el documento WO-A-98/39306.

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

De manera especialmente preferida, conforme al invento se emplean unos materiales de carga minerales en forma de partículas, que están constituidos sobre la base de talco, wollastonita, caolín y/o fibras de vidrio.

20 En particular para unos usos, en los que se exigen una estabilidad dimensional y una alta estabilidad dimensional térmica, tales como, por ejemplo, en unos usos en vehículos automóviles parapartes exteriores de la carrocería, se emplean de manera preferida unos materiales de carga minerales, en particular un talco, una wollastonita o un caolín.

25 De manera especialmente preferida, en el caso del componente E se trata de fibras de vidrio.

De manera especialmente preferida, como un componente E se pueden emplear además también unos materiales de carga minerales aciculares. Por el concepto de "materiales de carga minerales aciculares" se entiende conforme al invento un material de carga mineral con un carácter acicular fuertemente pronunciado. Como un ejemplo se han de citar unas wollastonitas aciculares. De manera preferida, el mineral tiene una relación de la longitud al diámetro de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferida de 3:1 a 19:1, de la manera más preferida de 4:1 a 12:1. El tamaño medio de partículas de los minerales aciculares que son adecuados conforme al invento se sitúa de manera preferida en uno más pequeño que 20 micrómetros, de manera especialmente preferida en uno más pequeño que 15 micrómetros, de manera particularmente preferida en uno más pequeño que 10 micrómetros.

35 El material de carga y/o el material de refuerzo puede(n) estar eventualmente modificados superficialmente, por ejemplo, con un agente mediador de adhesión o respectivamente con un sistema de agentes mediadores de adhesión p.ej. constituidos sobre la base de unos silanos. No obstante, el tratamiento previo no es indispensablemente necesario. En particular, en el caso de la utilización de fibras de vidrio, adicionalmente a los silanos, se pueden utilizar también unas dispersiones poliméricas, unos agentes formadores de películas, unos agentes ramificadores y/o unos agentes auxiliares de la elaboración de fibras de vidrio.

45 Las fibras de vidrio, que se deben de emplear de una manera especialmente preferida conforme al invento como un componente E, que tienen de manera preferida un diámetro de fibras comprendido entre 7 y 18 micrómetros, de manera preferida entre 9 y 15 micrómetros, se añaden como unas fibras infinitas o como unas fibras de vidrio cortadas o molidas. Las fibras pueden ser provistas de un adecuado sistema de apresto y de un agente mediador de adhesión o respectivamente de un sistema de agentes mediadores de adhesión que p.ej. están constituidos sobre la base de unos silanos.

50 Unos preferidos agentes mediadores de adhesión son unos compuestos de silanos que se escogen entre el conjunto que se compone del aminopropil-trimetoxisilano, del aminobutil-trimetoxisilano, del aminopropil-trietoxisilano, del aminobutil-trietoxisilano, así como de los correspondientes silanos, que como sustituyente X contienen un grupo glicidilo.

55 Para el apresto de los materiales de carga, los compuestos de silanos se emplean en unas proporciones de 0,05 a 2 % en peso, de manera preferida de 0,25 a 1,5 % en peso y en particular de 0,5 a 1 % en peso, referidas al material de carga mineral, para realizar el revestimiento superficial.

60 Los materiales de carga en forma de partículas, de un modo condicionado por la elaboración para dar la masa de moldeo o respectivamente el cuerpo moldeado, pueden tener en la masa de moldeo o respectivamente en el cuerpo moldeado un d_{90} o respectivamente un valor de d_{50} más pequeño que el de los materiales de carga empleados originalmente. Las fibras de vidrio, de un modo condicionado por la elaboración para dar la masa de moldeo o respectivamente el cuerpo moldeado, pueden tener en la masa de moldeo o respectivamente en el cuerpo moldeado unas distribuciones de longitudes que son más cortas que las que se emplearon originalmente.

65 En otra forma de realización alternativa preferida, las masas de moldeo pueden contener, adicionalmente a los componentes A hasta E. como un componente F por lo menos un agente de deslizamiento y desmoldeo. Para esto

se adecuan, por ejemplo, unos ácidos grasos de cadenas largas (p.ej. el ácido esteárico o el ácido behénico), sus sales (p.ej. el estearato de Ca o Zn) así como sus derivados de ésteres o derivados de amidas (p.ej. la etilen-bis-estearilamida), unas ceras montánicas (unas mezclas de ácidos carboxílicos saturados lineales, con unas longitudes de cadenas de 28 a 32 átomos de C), así como unas ceras polietilénicas o respectivamente polipropilénicas de bajo peso molecular. Conforme al invento, se emplean unos agentes de deslizamiento y/o desmoldeo que están escogidos entre el conjunto que se compone de las ceras polietilénicas de bajo peso molecular así como de los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, con 8 hasta 40 átomos de C, con unos alcoholes alifáticos saturados con 2 hasta 40 átomos de C, prefiriéndose muy especialmente el tetraestearato de pentaeritritol (PETS).

En otra forma de realización alternativa preferida, las masas de moldeo pueden contener, adicionalmente a los componentes A hasta E, todavía otros aditivos. Unos aditivos usuales son p.ej. unos agentes estabilizadores (por ejemplo, agentes estabilizadores frente a los rayos UV, agentes termoestabilizadores, agentes estabilizadores frente a los rayos gamma, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis), unos agentes antiestáticos, otros agentes ignífugos, unos agentes emulsionantes, unos agentes de nucleación, unos agentes plastificantes, unos agentes auxiliares de elaboración, unos agentes modificadores de la resistencia a los golpes, unos agentes colorantes y unos pigmentos. Los aditivos se pueden emplear a solas o en una mezcla o respectivamente en forma de unas tandas patrón, o se pueden añadir de antemano al componente A en la masa fundida, o se pueden aplicar sobre su superficie.

Como agentes estabilizadores se pueden emplear, por ejemplo, unos fenoles impedidos estéricamente y/o unos fosfitos, unas hidroquinonas, unas aminas secundarias aromáticas, tales como unas difenil-aminas, unas resorcinas sustituidas, unos salicilatos, unos benzotriazoles y unas benzofenonas, así como unos representantes diversamente sustituidos de estos grupos y de sus mezclas.

Como unos adecuados agentes estabilizadores frente a los rayos UV se han de mencionar unas resorcinas, unos salicilatos, unos benzotriazoles y unas benzofenonas diversamente sustituidas/os.

En el caso de unos agentes modificadores de la resistencia a los golpes (agentes modificadores de elastómeros, agentes modificadores), de un modo totalmente general, se trata de unos copolímeros, que están constituidos de manera preferida a base de por lo menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y ésteres del ácido acrílico o respectivamente metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente del tipo de un alcohol.

Se pueden añadir unos pigmentos inorgánicos, tales como un dióxido de titanio, un azul ultramarino, un óxido de hierro, un sulfuro de zinc y un negro de carbono, por lo demás unos pigmentos orgánicos, tales como unas ftalocianinas, unas quinacridonas, unos perilenos así como unos colorantes tales como nigrosina, y unas antraquinonas como agentes colorantes, así como otros agentes colorantes. Dentro del marco del presente invento se prefiere la utilización de un negro de carbono.

Como unos agentes de nucleación se pueden emplear p.ej. el fenil-fosfinato de sodio o de calcio, el óxido de aluminio o el dióxido de silicio así como de manera preferida un talco.

Como unos agentes auxiliares de la elaboración se pueden emplear por ejemplo unos copolímeros que están constituidos a base de por lo menos una α -olefina con por lo menos un éster de ácido metacrílico o un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático. En este caso se prefieren unos copolímeros, en los que la α -olefina está constituida por eteno y/o propeno y el éster de ácido metacrílico o el éster de ácido acrílico contiene como el componente del tipo de un alcohol unos grupos alquilo lineales o ramificados con 4 a 20 átomos de C. Se prefieren especialmente el éster butílico del ácido acrílico y el éster (2-etil)-hexílico del ácido acrílico.

Como ejemplos de unos agentes plastificantes se han de mencionar el éster dioctílico del ácido ftálico, el éster dibencílico del ácido ftálico, el éster butil-bencílico del ácido ftálico, unos aceites de hidrocarburos y la N-(n-butyl)-bencenosulfonamida.

De manera preferida, las composiciones de poliésteres ininflamables conformes al invento contienen por lo demás unas carbodiimidas.

De manera preferida, las composiciones de poliésteres ininflamables contienen más de un poliéster termoplástico. De manera especialmente preferida, las composiciones de poliésteres ininflamables contienen un PBT y un PET en mezclas.

De manera preferida, las composiciones de poliésteres ininflamables contienen también unos policarbonatos.

En lo sucesivo, el concepto de "sal de un ácido fosfinico" abarca las sales de los ácidos fosfinicos y difosfinicos y sus polímeros.

Las sales de ácidos fosfínicos, que se preparan en un medio acuoso, son en lo esencial unos compuestos monoméricos. En dependencia de las condiciones de reacción, en determinadas circunstancias también pueden resultar unas sales de ácidos fosfínicos poliméricos.

5 Unos ácidos fosfínicos adecuados como una parte componente de las sales de ácidos fosfínicos, son por ejemplo: El ácido dimetil-fosfínico, el ácido etil-metil-fosfínico, el ácido dietil-fosfínico, el ácido metil-n-propil-fosfínico, el metano-1,3-(di-ácido metil-fosfínico), el benceno-1,4-(di-ácido metil-fosfínico), el ácido metil-fenil-fosfínico y el ácido difenil-fosfínico.

10 Las sales de los ácidos fosfínicos de acuerdo con el presente invento se pueden preparar según unos métodos conocidos, tales como los que se describen con más detalle por ejemplo en el documento EP-A-0 699 708.

15 Las sales de ácidos fosfínicos, que precedentemente se han mencionado, se pueden usar en una forma física diversa para las composiciones de poliésteres conformes al invento según sean el tipo del polímero utilizado y las propiedades deseadas. Así, p.ej. para la consecución de una mejor dispersión en el polímero, las sales de ácidos fosfínicos se pueden moler para dar una forma finamente dividida. También se pueden emplear unas mezclas de diferentes sales de ácidos fosfínicos.

20 Las sales de ácidos fosfínicos empleadas conforme al invento son térmicamente estables, no descomponen a los polímeros ni al realizar la elaboración ni influyen sobre el proceso de producción de la masa de moldeo de un material sintético. Las sales de ácidos fosfínicos no son volátiles en las usuales condiciones de preparación y de elaboración para poliésteres.

25 Los componentes B, C y D se pueden incorporar en unos poliésteres termoplásticos mediante el recurso de que p.ej. todos los componentes se mezclan previamente como un polvo y/o un granulado en un mezclador, y a continuación se homogeneizan en la masa fundida polimérica en un equipo de formulación (p.ej. en una extrusora de dos husillos). La masa fundida se retira usualmente en forma de un cordón, se enfría y se granula. Los componentes C así como D se pueden introducir directamente en el equipo de formulación también por separado a través de una instalación dosificadora.

30 Asimismo, es posible añadir los aditivos ignifugantes B, C y D a un granulado acabado o respectivamente un polvo polimérico acabado, y elaborar la mezcla directamente en una máquina de moldeo por inyección para dar unas partes o piezas moldeadas.

35 En el caso de los poliésteres, los aditivos ignifugantes B, C y D se pueden añadir también durante la policondensación a la masa de un poliéster.

Los componentes E y F se pueden añadir asimismo en todos los sitios precedentemente mencionados.

40 Las composiciones de poliésteres ininflamables se adecuan para la producción de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras, p.ej. mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión.

Ejemplos

1. Componentes empleados

45 Poliésteres (granulados)usuales en el comercio, componente A:
Un poli(tereftalato de butileno) (PBT): Ultradur[®] 4500 (de la entidad BASF, Alemania)

Componente B:

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

Componente C:

55 Phosphazen[®] SPB 100, de la entidad Otsuka Chemical Co., Japón
Phosphazen[®] Rabitle FP 110, de la entidad Fushimi Phamaceuticals, Japón

Componente D:

60 Melapur[®] MC (cianurato de melamina), de la entidad Ciba Specialty Chemicals, Suiza
Melapur[®] 200/70 (un polifosfato de melamina = MPP), de la entidad Ciba Specialty Chemicals, Suiza
Delacal[®] M350 (melem), de la entidad Delamin, Reino Unido

Componente E:

65 Vetrotex[®] EC 10 P 952 (fibras de vidrio), de la entidad Vetrotex Reinforcement, Alemania

Componente F:

Agente de deslizamiento: Licolub[®] FA1, una cera montánica, de la entidad Clariant, Suiza

2. Producción, elaboración y ensayo de las composiciones de poliésteres ininflamables

Los componentes ignifugantes se mezclaron, en la relación indicada en las tablas, con el granulado polimérico y con unos aditivos eventuales, y se elaboraron en una extrusora de dos husillos (del tipo Leistritz ZSE 27 HP-44D) a unas temperaturas de 240 a 280 °C. El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

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/KT) a unas temperaturas de la masa de 260 a 280 °C. La ininflamabilidad de las masas de moldeo se determinó con ayuda del método UL94V (de Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances" [Ensayo de la inflamabilidad de materiales sintéticos para piezas en equipos y accesorios] páginas 14 hasta 18 Northbrook 1998)

Según la norma UL 94 resultan las siguientes clases de incendios:

V-0: ninguna combustión posterior que dure más de 10 segundos, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es mayor que 50 segundos, no hay ningún escurrimiento ardiente, ninguna combustión total de la muestra, ni ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 30 segundos después del final del flameado

V-1: ninguna combustión posterior que dure más de 30 segundos después del final del flameado, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es más larga que 250 segundos, no hay ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 60 segundos después del final del flameado, los demás criterios son como en el caso de V-0

V-2: una inflamación de la guata de algodón por escurrimiento ardiente, los demás criterios son como en el caso de V-1.

No clasificable (ncl): no cumple la clase de incendios V-2.

La estabilidad de un alambre incandescente se ensayó con ayuda del ensayo de alambres incandescentes GWFI (acrónimo del inglés "Glow Wire Flammability-Index" = índice de inflamabilidad de alambres incandescentes) según la norma IEC 60695-2-12 así como con ayuda del ensayo de inflamación de alambres incandescentes GWIT (acrónimo del inglés "Glow-Wire-Ignition-Temperature" = temperatura de inflamación de alambres incandescentes) según la norma IEC 60695-2-13. En el caso del ensayo GWFI, en 3 cuerpos de probeta (por ejemplo en unas placas con la geometría de 60 x 60 x 1,5 mm) con ayuda de un alambre incandescente, a unas temperaturas comprendidas entre 550 y 960 °C, se determina la temperatura máxima, a la que no se sobrepasa un período de tiempo de combustión posterior de 30 segundos y la muestra no se escurre ardientemente. En el caso del ensayo GWIT, con un procedimiento comparable de medición se indica la temperatura de inflamación de alambres incandescentes, que es 25 °K (30 °K entre 900 °C y 960 °C) más alta que la temperatura máxima de alambres incandescentes, que en 3 ensayos consecutivos no conduce a una inflamación tampoco durante el período de tiempo de acción de un alambre incandescente. Como una inflamación es válida en este caso una llama con un período de tiempo de combustión > = 5 seg.

Tabla 1: Ejemplos comparativos: PBT GF 30 con DEPAL, fosfaceno y un polifosfato de melamina en cada caso a solas

Ejemplo		V1	V2	V3
PBT	(% en peso)	49,7	49,7	49,7
Fibras de vidrio	(% en peso)	30	30	30
DEPAL	(% en peso)	20		
Phosphazen SPB 100	(% en peso)		20	
Polifosfato de melamina	(% en peso)			20
Agente de deslizamiento	(% en peso)	0,3	0,3	0,3
UL94 (0,8 mm)		V0	V2	V2
GWIT (0,75 mm)	(°C)	750	725	750
Alargamiento de rotura	(% en peso)	1,9	2,6	2,0
SZ a la TA	(kJ/m ²)	36	43	38
KSZ a la TA	(kJ/m ²)	6,2	5,6	6,4

SZ = resistencia a los golpes; K SZ = resistencia a los golpes con entalladura

Tabla 2: Ejemplos comparativos: PBT GF 30 con DEPAL + MPP o respectivamente un fosfaceno + MPP

Ejemplo		V4	V5	V6
PBT	(% en peso)	49,7	49,7	49,7
Fibras de vidrio	(% en peso)	30	30	30
DEPAL	(% en peso)	13,3		
Phosphazen SPB 100	(% en peso)		13,3	10
Polifosfato de melamina	(% en peso)	6,7	6,7	10
Agente de deslizamiento	(% en peso)	0,3	0,3	0,3
UL94 (0,8 mm)		V0	V2	V2
GWIT (1 mm)	(°C)	750	750	750
Alargamiento de rotura	(% en peso)	1,9	2,6	2,6
SZ a la TA	(kJ/m ²)	37	43	41
KSZ a la TA	(kJ/m ²)	6,2	6,4	7,0

Tabla 3: Combinación conforme al invento de DEPAL con un fosfaceno y un polifosfato de melamina

Ejemplo		B1	B2	B3
PBT	(% en peso)	49,7	49,7	49,7
Fibras de vidrio	(% en peso)	30	30	30
DEPAL	(% en peso)	13,3	10	13,3
Phosphazen SPB 100	(% en peso)	6,7	3,3	3,3
Polifosfato de melamina	(% en peso)		6,7	3,4
Agente de deslizamiento	(% en peso)	0,3	0,3	0,3
UL94 (0,8 mm)		V1	V0	V0
GWIT (1 mm)	(°C)	750	775	775
Alargamiento de rotura	(% en peso)	2,9	2,5	2,5
SZ a la TA	(kJ/m ²)	42	39	41
KSZ a la TA	(kJ/m ²)	7,0	6,8	6,7

5

Tabla 4: Combinación conforme al invento de DEPAL con un fosfaceno y un polifosfato de melamina

Ejemplo		B4	B5	B6
PBT	(% en peso)	49,7	49,7	49,7
Fibras de vidrio	(% en peso)	30	30	30
DEPAL	(% en peso)	13,3	12	
DEPZN				12
Phosphazen Rabitle FP110	(% en peso)	3,3	5	5
Polifosfato de melamina	(% en peso)	3,4	3	3
Agente de deslizamiento	(% en peso)	0,3	0,3	0,3
UL94 (0,8 mm)		V0	V0	V0
GWIT (1 mm)	(°C)	750	775	775
Alargamiento de rotura	(% en peso)	2,6	2,6	2,9
SZ a la TA	(kJ/m ²)	42	41	43
KSZ a la TA	(kJ/m ²)	7	7,4	7,4

Tabla 5: Combinación conforme al invento de DEPAL con un fosfaceno y un cianurato de melamina o respectivamente melem

Ejemplo		B7	B8	B9
PBT	(% en peso)	49,7	49,7	49,7
Fibras de vidrio	(% en peso)	30	30	30
DEPAL	(% en peso)	13,3	12	12
Phosphazen Rabitle FP110		3,3	5	5
Melem	(% en peso)			5
Cianurato de melamina	(% en peso)	3,4	3	
Agente de deslizamiento	(% en peso)	0,3	0,3	0,3
UL94 (0,8 mm)		V0	V0	V0
GWIT (1 mm)	(°C)	775	775	775
Alargamiento de rotura	(% en peso)	2,4	2,5	2,6
SZ a la TA	(kJ/m ²)	42	41	43
KSZ a la TA	(kJ/m ²)	7	7,4	7,4

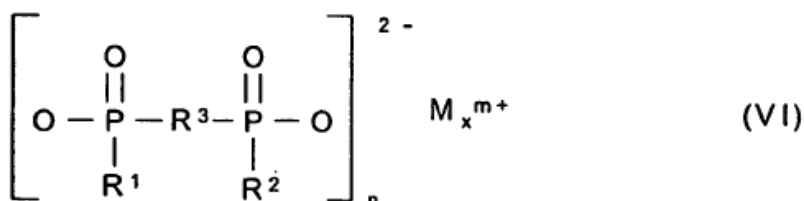
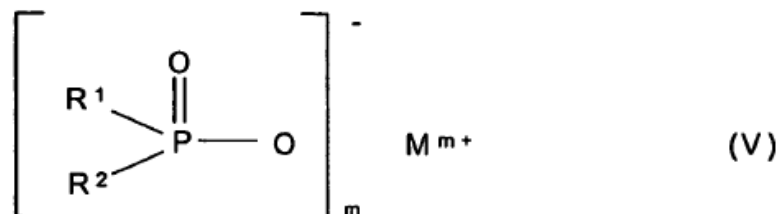
10

A partir de los Ejemplos comparativos V1-V6 se desprende que, mediante la utilización a solas de DEPAL, un fosfaceno o un polifosfato de melamina, y mediante la combinación de DEPAL con un polifosfato de melamina así como mediante la combinación de un fosfaceno con un polifosfato de melamina, no es posible alcanzar al mismo tiempo una UL 94 V-0, una GWIT 775 °C y un alargamiento de rotura mayor que 2 %.

- 5 Mediante la combinación conforme al invento de DEPAL o DEPZN con un fosfaceno y eventualmente con un polifosfato de melamina, cianurato de melamina o melem se alcanza un alargamiento de rotura mayor que 2 %, una segura clasificación UL 04 V-0 y una GWIT de 775 °C.
- 10 Las composiciones de poliésteres ininflamables conformes al invento se distinguen además de ello por un alto grado de blancura (índice de amarilleamiento del inglés Yellowness Index < 20 y un valor de L mayor que 95), por una buena elaborabilidad y por la ausencia de eflorescencias.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de poliésteres ininflamables, que contienen como un componente A de 40 a 89,9 % en peso de unos poliésteres termoplásticos, como un componente B de 5 a 25 % en peso de una sal de un ácido fosfínico de la fórmula (V) y/o de una sal de un ácido difosfínico de la fórmula (VI) y/o sus polímeros,



en la que

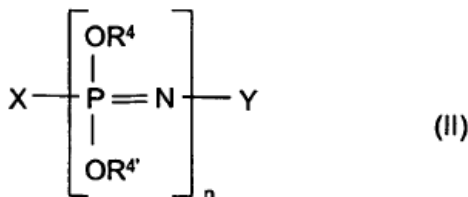
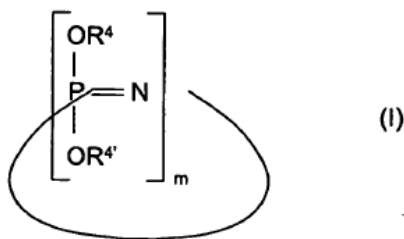
R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan H o alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado, y/o arilo;

R^3 significa alquileno de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, lineal o ramificado, 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 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, 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,

y como un componente C de 5 a 25 % en peso de un fosfaceno de la fórmula general (I) o (II)



en las que R^4 y $\text{R}^{4'}$ son iguales o diferentes y representan alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{30}$, (aril de $\text{C}_6\text{-C}_{30}$)-alquilo o arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ sustituido con alquilo;

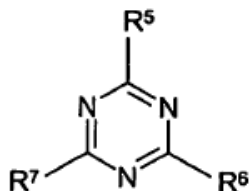
como un componente D de 0 a 15 % en peso de unos productos de reacción de melamina con ácido fosfórico y/o unos ácidos fosfóricos condensados o respectivamente unos productos de reacción de los productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico y/o unos ácidos fosfóricos condensados y/o así como unas mezclas de los productos mencionados y/u otro agente ignifugante nitrogenado distinto de los precedentemente mencionados; como un componente E de 0 a 45 % en peso de unas sustancias de refuerzo y como un componente F de 0,1 a 3 % en peso de otros aditivos, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes ponderales.

2. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

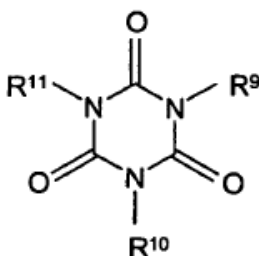
3. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que R^3 significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno;

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.

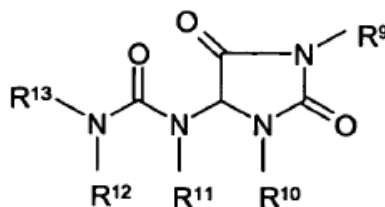
- 5 4. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, que contienen de 40 a 74,9 % en peso de un componente A, de 5 a 25 % en peso de un componente B, de 5 a 15 % en peso de un componente C, de 0 a 10 % en peso de un componente D, de 15 a 35 % en peso de un componente E y de 0,1 a 2 % en peso de un componente F, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes ponderales.
- 10 5. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, que contienen de 40 a 72,9 % en peso de un componente A, de 5 a 20 % en peso de un componente B, de 5 a 15 % en peso de un componente C, de 2 a 10 % en peso de un componente D, de 15 a 30 % en peso de un componente E y de 0,1 a 2 % en peso de un componente F, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes ponderales.
- 15 6. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizadas por que en el caso de los fosfacenos se trata de unos fenoxifosfacenos.
- 20 7. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizadas por que en el caso del componente D se trata de un fosfato de melamina, un fosfato de dimelamina, un pirofosfato de melamina, unos polifosfatos de melamina, unos polifosfatos de melam, unos polifosfatos de melem y/o unos polifosfatos de melon y/o de unos productos de condensación de la melamina tales como melam, melem y/o melon.
- 25 8. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizadas por que en el caso del componente D se trata de unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con unos ácidos policarboxílicos aromáticos, de la benzoguanamina, del isocianurato de tris(hidroxietilo), de la alantoína, del glicolurilo, de la melamina, del cianurato de melamina, de la dicianodiamida y/o de la guanidina.
- 30 9. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizadas por que en el caso de un componente D se trata de unos compuestos nitrogenados de las fórmulas (VII) hasta (XII) o de unas mezclas de éstos



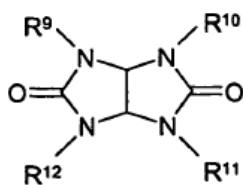
(VII)



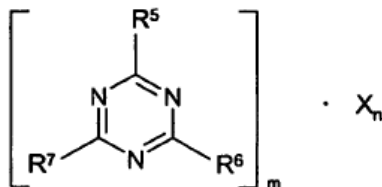
(VIII)



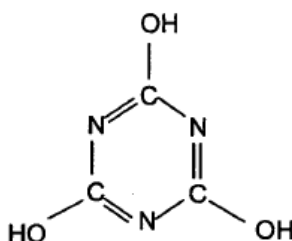
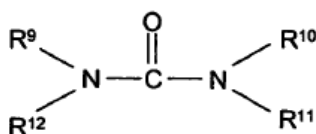
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

en las que
R⁵ hasta R⁷

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

R⁸

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

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 (VII).

10. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizadas por que en el caso del componente E se trata de unos materiales de carga minerales en forma de partículas, que están constituidos sobre la base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, greda, feldespato y/o sulfato de bario y/o fibras de vidrio.

11. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizadas por que en el caso del componente F se trata de unos agentes de deslizamiento y/o desmoldeo.

12. Composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizadas por que en el caso de los agentes de deslizamiento y/o desmoldeo se trata de unos ácidos grasos de cadenas largas, de sus sales, de sus derivados del tipo de ésteres y/o de sus derivados del tipo de amidas, de ceras montánicas y/o de unas ceras polietilénicas y/o polipropilénicas de bajo peso molecular.

13. Procedimiento para la producción de unas composiciones de poliésteres ininflamables, caracterizado por que los componentes A hasta F se mezclan en las mencionadas proporciones ponderales mediante una extrusión en masa fundida.

14. Fibras, láminas, cuerpos moldeados y piezas moldeadas que se constituyen a base de unas composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12.

15. Utilización de unas fibras, unas láminas y unos cuerpos moldeados que se constituyen a base de unas composiciones de poliésteres ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12 en enchufes, conmutadores, condensadores, sistemas de aislamiento, bases de lámparas, cuerpos de bobinas, alojamientos, dispositivos de regulación y otros objetos.

- 5 16. Utilización de unas fibras, unas láminas y unos cuerpos moldeados y piezas moldeadas constituidos de composiciones de poliésteres inflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12 de composiciones de poliésteres inflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 en el sector doméstico, en la industria, en la medicina, en vehículos automóviles, en aviones, en barcos, en naves espaciales, así como en otros medios de locomoción, en equipos para oficinas, así como en otros objetos y edificios.