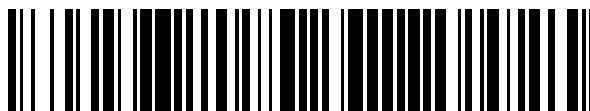


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 307**

51 Int. Cl.:

C09K 21/12 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2011** **E 11716485 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 2563877**

54 Título: **Combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores para polímeros termoplásticos y termoestables**

30 Prioridad:

29.04.2010 DE 102010018681

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

12.09.2016

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

HÖROLD, SEBASTIAN y
BAUER, HARALD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 582 307 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 agentes ignifugantes y agentes estabilizadores para polímeros termoplásticos y termoestables

5 El invento se refiere a una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores para polímeros termoplásticos y termoestables así como a unas masas de moldeo y unos cuerpos moldeados poliméricas/os, que contienen tales combinaciones de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores

10 La elaboración de materiales sintéticos se efectúa, salvo pocas excepciones, en una masa fundida. Las modificaciones de la estructura y del estado, vinculadas con ello, apenas las aguanta un material sintético sin ser modificado en su estructura química. Unas reticulaciones, una oxidación, unas modificaciones del peso molecular y por consiguiente también unas modificaciones de las propiedades físicas y técnicas pueden ser la consecuencia de ello. Con el fin de reducir el cargamento de los polímeros durante la elaboración, se emplean diferentes aditivos según sea el material sintético.

15 Por regla general, se utilizan al mismo tiempo diferentes aditivos, cada uno de los cuales toma a su cargo una misión. Así, se emplean unos agentes antioxidantes y estabilizadores, para que el material sintético aguante la elaboración sin ningún daño químico y, a continuación, sea estable durante un prolongado período de tiempo frente a influencias externas tales como el calor, la luz UV (ultravioleta), la meteorización y el oxígeno (del aire). Junto al mejoramiento del comportamiento de fluidez, los agentes de deslizamiento impiden un pegamiento demasiado fuerte de la masa fundida de material sintético a unas partes calientes de la máquina y actúan como un agente dispersivo para pigmentos y materiales de carga y de refuerzo.

20 Mediante la utilización de agentes ignifugantes se puede influir sobre la estabilidad del material sintético al realizar la elaboración en una masa fundida. Los agentes ignifugantes tienen que ser añadidos frecuentemente en altas dosificaciones, con el fin de asegurar una suficiente ininflamabilidad del material sintético según las normas internacionales. A causa de su reactividad química, que es necesaria para el efecto ignifugante a altas temperaturas, los agentes ignifugantes pueden perjudicar a la estabilidad en la elaboración de materiales sintéticos. Se puede llegar a una descomposición reforzada del polímero, a reacciones de reticulación, a emisiones de gases o a descoloraciones.

25 Así, las poliamidas son estabilizadas por lo general por medio de pequeñas cantidades de halogenuros de cobre así como de aminas aromáticas y fenoles impedidos estéricamente, estando en predominancia la consecución de una estabilidad a largo plazo a unas altas temperaturas de uso permanente (H. Zweifel (coordinador de edición): "Plastics Additives Handbook" (Manual de aditivos para materiales plásticos) 5ª edición, editorial Carl Hanser, Munich, 2000, páginas 80 hasta 84).

30 En particular para unos polímeros termoplásticos, las sales de ácidos fosfínicos (fosfinatos) se han manifestado como unos eficaces aditivos retardadores de la llama (documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727). Los fosfinatos de calcio y de aluminio han sido descritos como eficaces de una manera particularmente efectiva en poliésteres y perjudican a las propiedades materiales de las masas de moldeo poliméricas menos que las sales de metales alcalinos (documento de solicitud de patente europea EP-A-0 699 708). Unas combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos nitrogenados se han descrito como más eficaces como agentes ignifugantes en toda una serie de polímeros que los fosfinatos a solas (documento de patente europea PCT/EP97/01664 así como documentos DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727).

35 Asimismo, unos polímeros termoestables pueden ser ajustados en ignifugancia de manera ventajosa con determinados fosfinatos.

40 Las masas de moldeo poliméricas con agentes ignifugantes fosforados pueden ser estabilizadas con carbodiimidas, isocianatos e isocianuratos (documento DE-A-199 20 276).

45 En particular, en el caso de la utilización de agentes ignifugantes fosforados en poliamidas, se manifestó como insuficiente el efecto de los agentes estabilizadores descritos hasta ahora, especialmente con el fin de reprimir los efectos que aparecen durante la elaboración, tales como una descoloración y una descomposición del peso molecular.

50 El documento DE-A-196 14 424 describe ciertos fosfinatos en unión con agentes sinérgicos nitrogenados en poliésteres y poliamidas. El documento DE-A-199 33 901 describe ciertos fosfinatos en combinación con un polifosfato de melamina como agentes ignifugantes para poliésteres y poliamidas. En el caso de la utilización de estos agentes ignifugantes muy eficaces se puede llegar, no obstante, a una descomposición parcial del polímero así como a unas descoloraciones del polímero, en particular a unas temperaturas de elaboración situadas por encima de 300 °C.

55 El documento EP-A-0794189 describe unas sales de ácidos fosfonosos como agentes ignifugantes. Un ácido fosfonoso se deriva de la fórmula general RHP(O)(OH), siendo R un radical alquilo con 1 hasta 12 átomos de C o un

radical arilo o un radical alquil-arilo. Unas sales preferidas son las sales de aluminio o calcio. La dosificación es, no obstante, relativamente alta, con 20 hasta 30 % en peso en un poliéster.

5 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2008/0132619 describe unas sales de ácidos fosfínicos, que se volatilizan a partir de 300 °C, como eficaces aditivos ignifugantes, en comparación con unas sales de ácidos fosfínicos menos volátiles.

10 El documento PCT/US2006/045770 describe unos polímeros termoplásticos ininflamables, que contienen una mezcla de sales metálicas de ácidos dialquil-fosfínicos y de ácidos monoalquil-fosfínicos. Como eficaces se indican solamente ciertas sales del ácido isobutil-fosfínico.

15 El documento US 2010/0076132 A1 describe una composición polimérica termoplástica, retardadora de la llama, a base de un polímero y de una mezcla de sales metálicas de ácidos dialquil-fosfínicos y de ácidos monoalquil-fosfínicos. Sin embargo, los ejemplos comprenden solamente una mezcla de una sal del ácido diisobutil-fosfínico con una sal de ácido monoisobutilico.

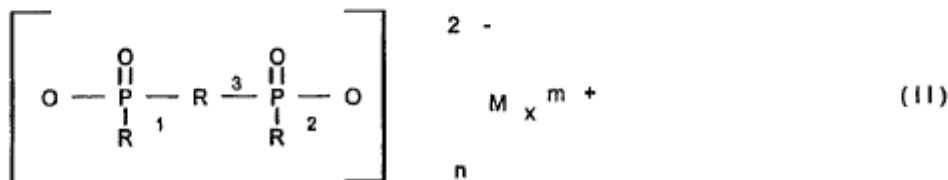
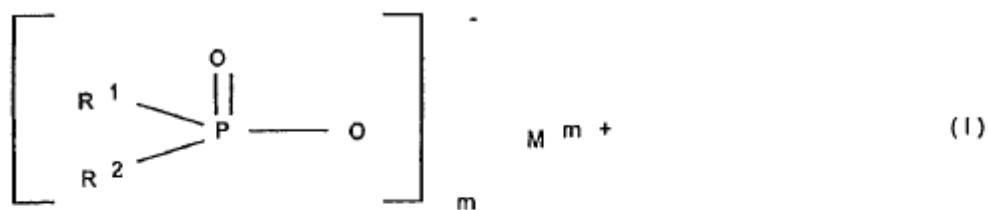
20 En el documento DE 10241126 A1 se describe una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores para polímeros termoplásticos, que comprende una sal de un ácido (di)fosfínico, un agente sinérgico y otro componente.

25 Finalmente, el documento WO 2009/109318 A1 describe un procedimiento para la producción de unas masas de moldeo de poliamidas y poliésteres ininflamables, no corrosivas y bien capaces de fluir, en el que se emplea una mezcla de agentes ignifugantes a base de una sal del ácido difosfínico y una sal metálica de un ácido orgánico o respectivamente de unos compuestos metálicos escogidos.

En el caso de la utilización de sales de ácidos fosfínicos con una volatilidad más alta, es desventajosa la formación de recubrimientos moldeados en el caso del moldeo por inyección, la formación de eflorescencias en el caso de unos almacenamientos el húmedo y en caliente, y la aparición de emisiones al formular las composiciones.

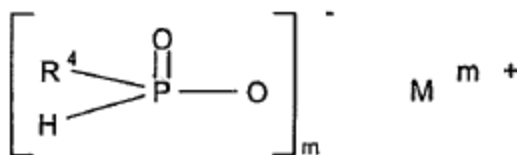
30 Por lo tanto, fue una misión del presente invento poner a disposición unas combinaciones de agentes ignifugantes para materiales sintéticos termoplásticos y termoestables que, junto a la ininflamabilidad, ejerzan también un efecto estabilizador sobre el material sintético, no conduzcan a la formación de recubrimientos moldeados y tampoco a la de eflorescencias a partir de los materiales sintéticos.

35 Por lo tanto, es un objeto del invento una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores, que contiene como componente A de 40 a 99 % en peso de una sal de ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o de una sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



- 40 en las que
 R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan alquilo de C_1-C_{18} , lineal, ramificado o cíclico, arilo de C_6-C_{18} , aril-alquilo de C_7-C_{18} y/o alquil-arilo de C_7-C_{18} ,
 R^3 significa alquileno de C_1-C_{10} , lineal o ramificado, arileno de C_6-C_{10} , alquil-arileno de C_7-C_{18} , o aril-alquileno de C_7-C_{18} ,
 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;
 45 m significa 1 hasta 4;

n significa 1 hasta 4;
 x significa 1 hasta 4,
 como componente B de 1 a 60 % en peso de una sal de ácido fosfínico de la fórmula general (III)



5 en la que
 R⁴ significa alquilo de C₁-C₁₈, lineal, ramificado o cíclico, arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ o alquil-arilo de C₇-C₁₈, y
 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;
 10 como componente C de 0 a 50 % en peso de un agente sinérgico nitrogenado y/o de un agente ignifugante con fósforo y nitrógeno,
 como componente D de 0 a 10 % en peso de una sal de zinc o de un óxido, hidróxido, carbonato, silicato, borato, estannato, óxido-hidróxido mixto, óxido-hidróxido-carbonato, hidróxido-silicato o hidróxido-borato o unas mezclas de estas sustancias,
 15 como componente E de 0 a 10 % en peso de un fosfonito o de una mezcla de un fosfonito y un fosfito, y como componente F de 0 a 10 % en peso de ésteres y/o sales de ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes,
 20 con la condición de que cuando R⁴ significa alquilo de C₁-C₁₈, entonces por lo menos uno de los grupos R¹ y/o R² ha de significar arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ y/o alquil-arilo de C₇-C₁₈.

En una primera forma de realización (la forma de realización I), R¹ y R² son de manera preferida iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₁₈ lineal, ramificado o cíclico y R⁴ significa arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ y/o alquil-arilo de C₇-C₁₈.

En otra forma de realización (la forma de realización II), por lo menos uno de los grupos R¹ y/o R² significa arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ y/o alquil-arilo de C₇-C₁₈ y R⁴ significa entonces exclusivamente alquilo de C₁-C₁₈.

En otra forma de realización (la forma de realización III) por lo menos uno de los grupos R¹ y/o R² significa arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ y/o alquil-arilo de C₇-C₁₈ y R⁴ significa arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ y/o alquil-arilo de C₇-C₁₈.

De manera preferida, en la forma de realización I, R¹ y R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo y/o n-pentilo y R⁴ significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo.

De manera preferida, en la forma de realización II, R¹ significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo, y R² significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, o R² significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo, y R¹ significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, y entonces R⁴ significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo.

De manera preferida, en la forma de realización III, R¹ significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo, y R² significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, o R² significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo, y R¹ significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, y entonces R⁴ significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo.

De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento contiene de 75 a 95 % en peso del componente A y de 5 a 25 % en peso del componente B.

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

De manera preferida, en el caso del componente C se trata de melem, melam o melon, y/o de unos compuestos de este tipo, condensados en un grado más alto, y/o de pirofosfato de dimelamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melem, polifosfato de melam, polifosfato de melon y/o unas polisales mixtas de éstos.

De manera preferida, en el caso del componente C se trata también de unos fosfatos nitrogenados de las fórmulas (NH₄)_yH_{3-y}PO₄ o respectivamente (NH₄PO₃)_z, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000.

De manera especialmente preferida, en el caso del componente C se trata de hidrógeno-fosfato de amonio, dihidrógeno-fosfato de amonio y/o un polifosfato de amonio.

- 5 De manera preferida, en el caso del componente C se trata también de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina.

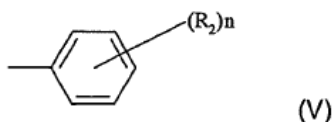
10 Unos componentes D preferidos son óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de zinc, óxido-hidrato de estaño, hidróxido de manganeso, borato de zinc, silicato de zinc de carácter básico y/o estannato de zinc.

De manera preferida, en el caso del componente E se trata de unos fosfonitos de la estructura general

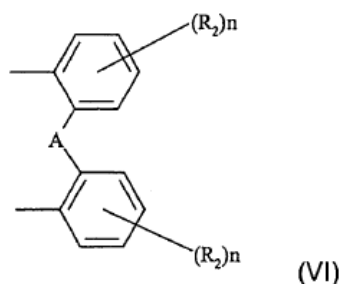


en la que

R es un radical orgánico alifático, aromático o heteroaromático mono- o plurivalente y
 R₁ es un compuesto con la estructura (V)



o los dos radicales R₁ forman un grupo puenteador con la estructura (VI)



en la que

- 25 A significa un enlace directo, O, S, alquileo de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado), alquilideno de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado, en los que
 los R₂ significan, independientemente uno de otro, alquilo de C₁₋₁₂ (lineal o ramificado), alcoxi de C₁₋₁₂, cicloalquilo de C₅₋₁₂ y
 n significa de 0 a 5 así como m significa de 1 a 4.

30 De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unos productos de reacción de unos ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C con alcoholes plurivalentes tales como etilenglicol, glicerol, trimetilopropano y/o pentaeritritol y/o de sales de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, aluminio y/o zinc de unos ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C.

35 El invento se refiere también a una masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable, que contiene una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizada por que en el caso del material sintético se trata de unos polímeros termoplásticos del tipo de un poliestireno-HI (del inglés "High-Impact" = de alta resistencia al impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas de polímeros de
 40 materiales sintéticos de los tipos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PPE/HIPS (poli(fenilen-éter) / poliestireno-HI).

45 De manera preferida, la masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable contiene de 50 a 98 % en peso de una masa de moldeo de un material sintético y de 2 a 50 % en peso de la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16.

50 El invento se refiere finalmente también a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricas/as que contienen una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizados/as por que en el caso del polímero se trata de un poliestireno-HI (de alta resistencia al impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas de polímeros de materiales sintéticos de los tipos ABS (acrilonitrilo-butadieno-

estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamidas, poliésteres y/o ABS, y por que ella contiene de 50 a 98 % en peso de unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as y de 2 a 50 % en peso de la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16.

5 Sorprendentemente, se encontró que unas combinaciones conformes al invento de determinadas sales de los ácidos fosfínicos de las fórmulas (I) o respectivamente (II) con unas sales escogidas del ácido fosfínico de la fórmula (III) tienen un efecto ignifugante manifiestamente mejor y una estabilidad manifiestamente mejorada al realizar la
10 incorporación en polímeros que en el caso de la utilización de unas sales de los ácidos dialquil-fosfínicos con unas sales de los ácidos monoalquil-fosfínicos, tal como se ha descrito en el documento PCT/US2006/045770. Mediante la adición de unos agentes sinérgicos nitrogenados o de un agente ignifugante con fósforo y nitrógeno, se puede mejorar aún más el efecto ignifugante y evitar la descomposición de los polímeros. Además de esto, no se observa ningún recubrimiento ni ninguna eflorescencia.

15 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 descomposición de los materiales sintéticos para formar unas unidades con un peso molecular más pequeño.

20 De manera preferida, 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.

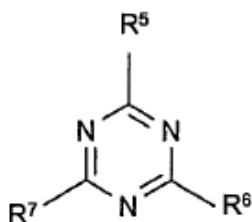
25 Por bases nitrogenadas protonadas se entienden de manera preferida las bases protonadas de amoníaco, melamina y trietanol-amina, en particular de NH₄⁺.

30 Unos fosfinatos apropiados de las fórmulas (I) y (II) se han descrito en el documento PCT/WO97/39053, al que se hace referencia expresa.

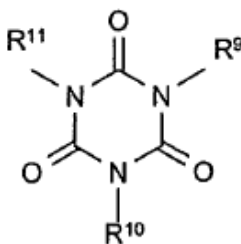
Unos fosfinatos especialmente preferidos son los fosfinatos de aluminio, calcio y zinc.

35 También son conformes al invento unas combinaciones sinérgicas de los mencionados fosfinatos con unos compuestos nitrogenados, que actúan como agentes ignifugantes en toda una serie de polímeros de una manera más efectiva que los fosfinatos a solas (documentos DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727). El efecto ignifugante de los fosfinatos se puede mejorar mediante una combinación con otros agentes ignifugantes, de manera preferida con agentes sinérgicos nitrogenados o agentes ignifugantes con fósforo y nitrógeno.

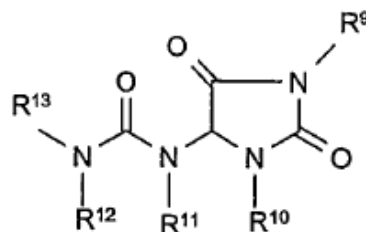
De manera preferida, en el caso de los agentes sinérgicos nitrogenados se trata de los de las fórmulas (XII) hasta (XVII) o de mezclas de éstos



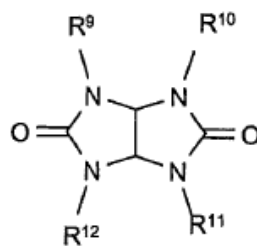
(XII)



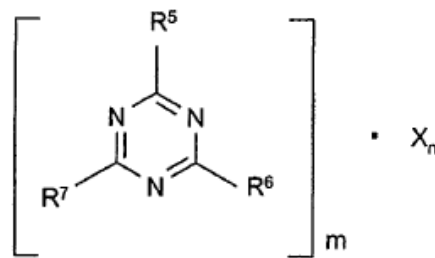
(XIII)



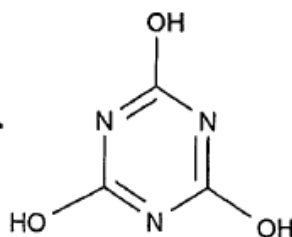
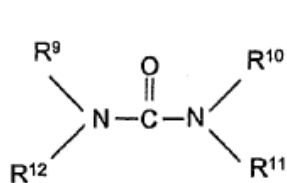
(XIV)



(XV)



(XVI)



(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 hidroxilo-alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₈, alcoxi, acilo o aciloxi de C₁-C₈, arilo o aril-alquilo de C₈-C₁₂, -OR⁸, y -N(R⁸)R⁹, así como un radical N-alicíclico o N-aromático,

R⁸

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

R⁹ hasta R¹³
m y n

significan los mismos grupos que R⁸ así como -O-R⁸, significan, independientemente uno de otro, 1, 2, 3 ó 4, y X significa ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III);

o se trata de unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos.

También son conformes al invento las siguientes combinaciones de los componentes A, B, C, D, E y F

AB;
ABC, ABD, ABE, ABF;
ABCD, ABCE, ABCF, ABDE, ABDF, ABEF;
ABCDE, ABCDF, ABCEF;
ABCDEF.

Esto también incluye unas combinaciones en las que están contenidos p.ej. dos o más componentes diferentes del mismo tipo, por ejemplo ABC¹C² o ABC¹C²DE¹E²F, etc.

A la combinación conforme al invento a base de los componentes A y B así como eventualmente C, D, E y/o F se le pueden añadir ciertos aditivos, tales como p.ej. agentes antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV, agentes fotoprotectores, desactivadores de metales, compuestos destructores de peróxidos, agentes estabilizadores de poliamidas, agentes estabilizadores concomitantes de carácter básico, agentes de nucleación, agentes de carga y agentes de refuerzo, otros agentes ignífugantes, así como otros aditivos en una combinación arbitraria.

Unos apropiados agentes antioxidantes son, por ejemplo, monofenoles alquilados, p.ej. 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol; 1,2-alquiltiometil-fenoles, p.ej. 2,4-di-octiltiometil-6-terc.-butil-fenol; hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, p.ej. 2,6-di-terc.-butil-4-metoxifenol; tocoferoles, p.ej. α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol y unas mezclas de éstos (la vitamina E); unos tiodifenil-éteres hidroxilados, p.ej. 2,2'-tio-bis(6-terc.-butil-4-metil-fenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-2-metil-fenol), 4,4'-tio-bis-(3,6-di-sec.-amil-fenol), 4,4'-bis-(2,6-di-metil-4-hidroxifenil)-disulfuro; alquilden-bisfenoles, p.ej. 2,2'-metilen-bis-(6-terc.-butil-4-metil-fenol);

compuestos de O-, N- y S-bencilo, p.ej. 3,5,3',5'-tetra-terc.-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil-éter; unos malonatos hidroxibencilados, p.ej. malonato de dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-terc.-butil-2-hidroxibencilo); unos compuestos aromáticos de hidroxibencilo, p.ej. 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butil)-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-fenol; unos compuestos de triazina, p.ej. 2,4-bis-octilmercapto-6(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina; unos bencil-

- fosfonatos, p.ej. dimetil-2,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil-fosfonato; unos acil-amino-fenoles, amida de ácido 4-hidroxiláurico, anilida de ácido 4-hidroxiesteárico, éster octílico de ácido N-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-carbámico; ésteres del ácido β -(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes; ésteres del ácido β -(5-terc.-butil-4-hidroxil-3-metil-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes; ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes; ésteres del ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-acético con alcoholes mono o plurivalentes; amidas del ácido β -(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, tales como p.ej. N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-propionil)-hexametildiamina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-propionil)-trimetildiamina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-propionil)-hidrazina.
- 5
- 10 Unos agentes absorbentes de rayos UV y agentes fotoprotectores apropiados son, por ejemplo, unos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, tales como p.ej. 2-(2'-hidroxil-5'-metil-fenil)-benzotriazol; unas 2-hidroxibenzofenonas, tales como p.ej. los derivados 4-hidroxílico, 4-metoxílico, 4-octoxílico, 4-decioxílico, 4-dodecioxílico, 4-benciloxílico, 4,2',4'-trihidroxílico y 2'-hidroxil-4,4'-dimetoxílico;
- 15 unos ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, tales como p.ej. salicilato de 4-terc.-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octil-fenilo, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-terc.-butil-benzoil)-resorcinol, benzoil-resorcinol, éster 2,4-di-terc.-butil-fenílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoico, éster hexadecílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoico, éster octadecílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoico, éster 4,6-di-terc.-butil-fenílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoico; unos acrilatos, tales como p.ej. el éster etílico o respectivamente isooctílico de ácido α -ciano- β , β -difenil-acrílico, el éster metílico de ácido α -carbometoxi-cinámico, el éster metílico o respectivamente butílico de ácido α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinámico, el éster metílico de ácido α -carbometoxi-p-metoxi-cinámico, N-(β -carbo-metoxi- β -ciano-vinil)-2-metil-indolina.
- 20
- Además, ciertos compuestos de níquel, tales como p.ej. complejos con níquel del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenol], tales como el complejo 1:1 o el complejo 1:2, eventualmente con ligandos adicionales, tales como n-butil-amina, trietanol-amina o N-ciclohexil-dietanol-amina, dibutil-ditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos de ácido 4-hidroxil-3,5-di-terc.-butil-bencil-fosfónico, tales como las del éster metílico o etílico, complejos con níquel de cetoximas, tales como 2-hidroxil-4-metil-fenil-undecil-cetoxima, complejos con níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxil-pirazol, eventualmente con ligandos adicionales; aminas impedidas estéricamente, tales como p.ej. sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidilo), diamidas de ácido oxálico, tales como p.ej. 4,4'-di-octiloxi-oxanilida; 2-(2-hidroxil-fenil)-1,3,5-triazinas, tales como p.ej. 2,4,6-tris(2-hidroxil-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina.
- 25
- 30 Unos desactivadores de metales apropiados son p.ej. diamida de ácido N,N'-difenil-oxálico, N-salicilal-N'-saliciloil-hidrazina, N,N'-bis-(saliciloil)-hidrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-propionil)-hidrazina, 3-saliciloil-amino-1,2,4-triazol, dihidrazida de ácido bis-(benciliden)-oxálico, oxanilida, dihidrazida de ácido isoftálico, bis-fenil-hidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido N,N'-diacetil-adípico, dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-oxálico, dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-tiopropiónico.
- 35
- Unos compuestos destructores de peróxidos apropiados son p.ej. ésteres del ácido β -tio-di-propiónico, por ejemplo el éster laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico, un mercapto-bencimidazol, la sal de zinc de 2-mercapto-bencimidazol, dibutil-ditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis-(β -dodecilmercapto)-propionato de pentaeritritol.
- 40
- Unos agentes estabilizadores de poliamidas apropiados son p.ej. ciertas sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales del manganeso divalente.
- 45
- Unos agentes estabilizadores concomitantes de carácter básico son melamina, una poli(vinil-pirrolidona), dician-diamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y alcalino-térreos de ácidos grasos de más alto grado, por ejemplo, estearato de Ca, estearato de Zn, behenato de Mg, estearato de Mg, ricinoleato de Na, palmitato de K, pirocatequinato de antimonio o pirocatequinato de estaño.
- 50
- Unos agentes de nucleación apropiados son p.ej. ácido 4-terc.-butil-benzoico, ácido adípico y ácido difenil-acético.
- A los materiales de carga y agentes de refuerzo pertenecen p.ej. carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos de metales, negro de carbono, grafito y otros.
- 55
- Como otros agentes ignifugantes son apropiados p.ej. aril-fosfatos, fosfonatos, sales del ácido hipofosforoso así como el fósforo rojo.
- 60
- Entre los otros aditivos se cuentan p.ej. agentes plastificantes, grafito hinchado, agentes de deslizamiento, agentes emulsionantes, pigmentos, aclaradores ópticos, agentes ignifugantes, agentes antiestáticos y agentes de expansión.
- Estos aditivos adicionales se pueden añadir a los polímeros antes de, en común con o después de la adición de los agentes ignifugantes. La dosificación tanto de estos aditivos así como también la de los agentes ignifugantes se puede efectuar en este caso en forma de un material sólido, en solución o en una masa fundida, así como también en forma de unas mezclas sólidas o líquidas o de tandas patrón/concentrados.
- 65

De manera preferida, en el caso de los óxidos de metales se trata de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de manganeso y/u óxido de estaño.

- 5 De manera preferida, en el caso de los hidróxidos se trata de hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, hidrotalcita, hidrocálumita, hidróxido de calcio, hidróxido de zinc, óxido-hidrato de estaño y/o hidróxido de manganeso.

- 10 De manera preferida, en el caso del componente D se trata de borato de zinc, silicato de zinc de carácter básico, estannato de zinc, dihidrotalcita y/o boehmita.

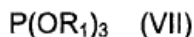
Se prefieren en el caso de los fosfonitos (el componente E) los radicales

- 15 R alquilo de C₄₋₁₈ (lineal o ramificado), alquileno de C₄₋₁₈ (lineal o ramificado), cicloalquilo de C₅₋₁₂, cicloalquileno de C₅₋₁₂, arilo o respectivamente heteroarilo de C₆₋₂₄, arileno o respectivamente heteroarileno de C₆₋₂₄, que también pueden estar sustituidos ulteriormente;
- R₁ un compuesto de la estructura (V) o (VI) con
- R₂ independientemente uno de otro, alquilo de C₁₋₈ (lineal o ramificado), alcoxi de C₁₋₈, ciclohexilo de C₁₋₈;
- A un enlace directo, O, alquileno de C₁₋₈ (lineal o ramificado), alquilideno de C₁₋₈ (lineal o ramificado) y
- 20 n 0 hasta 3 y
- m 1 hasta 3.

Se prefieren especialmente en el caso de los fosfonitos (el componente E) los radicales

- 25 R ciclohexilo, fenilo, fenileno, bifenilo y bifenileno,
- R₁ un compuesto de la estructura (V) o (VI) con
- R₂ independientemente uno de otro, alquilo de C₁₋₈ (lineal o ramificado), alcoxi de C₁₋₈, ciclohexilo
- A un enlace directo, O, alquilideno de C₁₋₆ (lineal o ramificado) y
- n 1 hasta 3 y
- m 1 o 2.

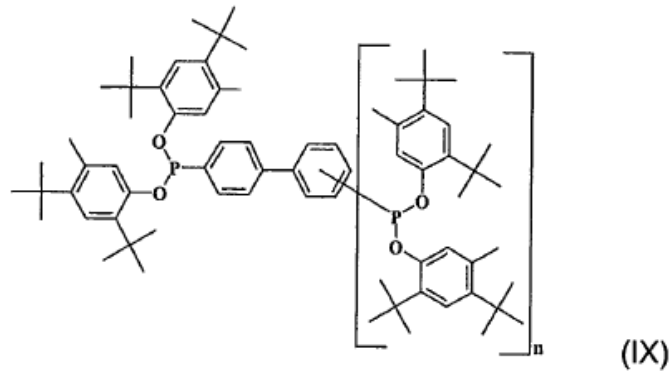
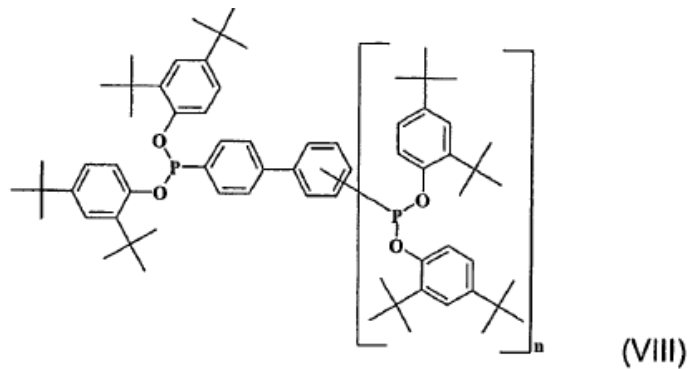
- 30 Además de ello se reivindican unas mezclas de unos fosfonitos (el componente E) en combinación con unos fosfitos de la fórmula (VII)



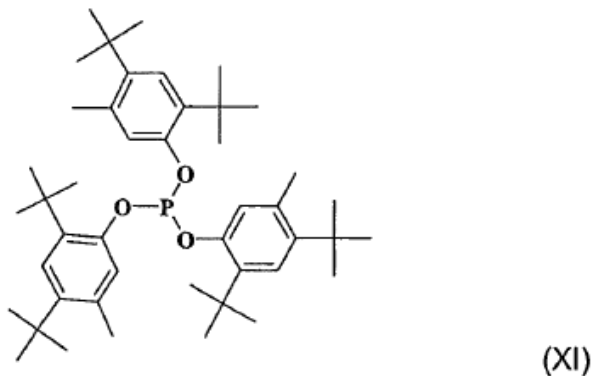
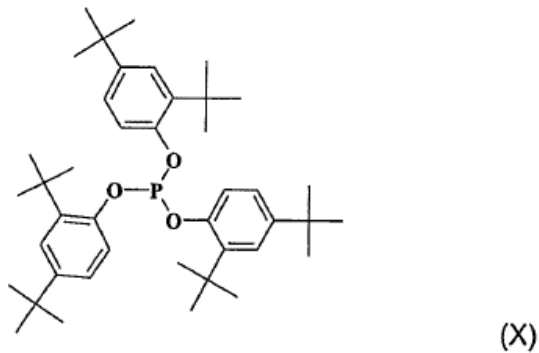
en la que R₁ tiene los significados más arriba indicados.

- 35 Se prefieren en particular unos compuestos, que, basándose en los datos proporcionados más arriba, se preparan mediante una reacción de Friedel-Crafts de un compuesto aromático o heteroaromático, tal como benceno, bifenilo o difenil-éter, con unos trihalogenuros de fósforo, de manera preferida tricloruro de fósforo, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, tal como cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro de hierro, etc., así como una subsiguiente reacción con los fenoles que tienen como fundamento las estructuras (V) y (VI). En este caso se
- 40 incluyen expresamente también las mezclas con fosfitos, que resultan de acuerdo con la mencionada secuencia de reacciones a partir de un trihalogenuro de fósforo en exceso y de los fenoles descritos precedentemente.

Entre este conjunto de compuestos se prefieren, a su vez, las siguientes estructuras (VIII) y (IX);



pudiendo n ser 0 o 1 y pudiendo las mezclas contener opcionalmente todavía ciertas proporciones del compuesto (X) o respectivamente (XI):



5

Como componente F son apropiados unos ésteres o unas sales de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas (ácidos grasos), que tienen típicamente unas longitudes de las cadenas de C₁₄ a C₄₀. En el caso de estos ésteres se trata de los productos de reacción de los mencionados ácidos carboxílicos con unos habituales alcoholes plurivalentes, tales como p.ej. etilenglicol, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritrol. Como sales de los mencionados ácidos carboxílicos entran en consideración sobre todo sales de metales alcalinos o respectivamente alcalino-térreos o respectivamente sales de aluminio y zinc.

10

- De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unos ésteres o unas sales del ácido esteárico tal como p.ej. monoestearato de glicerol o estearato de calcio.
- 5 De manera preferida, en el caso del componente F se trata también de los productos de reacción de unos ácidos de cera montánica con etilenglicol.
- De manera preferida, en el caso de los productos de reacción se trata de una mezcla de etilenglicol-monoésteres de ácidos de cera montánica, etilenglicol-diésteres de ácidos de cera montánica, ácidos de cera montánica y etilenglicol.
- 10 De manera preferida, en el caso del componente F se trata de los productos de reacción de ácidos de cera montánica con una sal de calcio.
- 15 De manera especialmente preferida, en el caso de los productos de reacción se trata de una mezcla monoésteres de 1,3-butanodiol de ácidos de cera montánica, diésteres de 1,3-butanodiol de ácidos de cera montánica, ésteres de ácidos de cera montánica, ácidos de cera montánica, 1,3-butanodiol, montanato de calcio y la sal de calcio.
- 20 Las relaciones cuantitativas de los componentes A, B y eventualmente C en la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores dependen esencialmente del sector de uso previsto y pueden variar dentro de amplios límites. Según sea el sector de uso, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores contiene de 50 a 94 % en peso del componente A, de 6 a 50 % en peso del componente B y de 0 a 25 % en peso del componente C. Los componentes D, E y F son añadidos independientemente uno de otro en unas proporciones de 0 a 10 % en peso o respectivamente de 0 a 3 % en peso.
- 25 De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores contiene de 50 a 80 % en peso del componente A, de 20 a 50 % en peso del componente B, de 0 a 20 % en peso del componente C, de 0 a 5 % en peso del componente D, de 0 a 2 % en peso del componente E y de 0 a 2 % en peso del componente F.
- 30 De manera especialmente preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores contiene de 50 a 75 % en peso del componente A, de 25 a 50 % en peso del componente B y de 0 a 15 % en peso del componente C, de 0 a 5 % en peso del componente D y de 0 a 1 % en peso del componente E y de 0 a 1 % en peso del componente F.
- 35 En otra forma de realización, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores contiene de 50 a 98 % en peso del componente A y de 2 a 50 % en peso del componente B, de 0 a 20 % en peso del componente C, de 0 a 5 % en peso del composición D, de 0 a 2 % en peso del componente E y de 0 a 2 % en peso del componente F.
- Otras combinaciones preferidas de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores contienen
- 40 - de 60 a 94,9 % en peso del componente A, de 5 a 25 % en peso del componente B, de 0,1 a 10 % en peso del componente C, de 0 a 10 % en peso del componente D, de 0 a 3 % en peso del componente E y de 0 a 3 % en peso de componente F; o
- de 50 a 94,6 % en peso del componente A, de 5 a 25 % en peso del componente B, de 0,1 a 10 % en peso del componente C, de 0,1 a 10 % en peso del componente D, de 0,1 a 3 % en peso del componente E y de 0,1 a 2 % en peso del componente F;
- 45 o
- de 45 a 89,7 % en peso del componente A, de 10 a 30 % en peso del componente B, de 0,1 a 20, % en peso del componente C, de 0 a 10 % en peso del componente D, de 0,1 a 3 % en peso del componente E y de 0,1 a 2 % en peso del componente F;
- 50 Unas combinaciones conformes al invento especialmente preferidas de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores contienen
- de 50 a 75 % en peso de una sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico, una sal de aluminio del ácido difenil-fosfínico, una sal de aluminio del ácido metil-etil-fosfínico, una sal de aluminio del ácido metil-fenil-fosfínico, una sal de zinc del ácido dietil-fosfínico, una sal de zinc del ácido metil-etil-fosfínico y/o una sal de zinc del ácido difenil-fosfínico;
- 55 de 25 a 50 % en peso de una sal de aluminio del ácido monofenil-fosfínico, una sal de zinc del ácido monofenil-fosfínico y/o una sal de aluminio del ácido monoetil-fosfínico;
- de 0 a 15 % en peso de un polifosfato de melamina, cianurato de melamina, un polifosfato de amonio y/o pirofosfato de melamina;
- de 0 a 5 % en peso de borato de zinc, boehmita, hidrotalcita, estannato de zinc y/o hidróxido de magnesio;
- 60 de 0,05 a 1 % en peso de un fosfonito (p.ej. Hostonox[®] P-EPQ) y
- de 0,05 a 1 % en peso de montanato de calcio, estearato de calcio y/o etilenglicol-diésteres de ácidos de cera montánica;
- excluyéndose la presencia simultánea de una sal de aluminio del ácido monoetil-fosfínico con una sal de uno de los ácidos dialquil-fosfínicos precedentemente mencionados.
- 65

La combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores puede contener además unas carbodiimidias.

5 El invento se refiere también a una masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable, que contiene la combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores.

10 De manera preferida, en el caso del material sintético se trata de unos polímeros termoplásticos del tipo de un poliestireno-HI (High-Impact), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas de polímeros de materiales sintéticos de los tipos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PPE/HIPS (poli(fenilen-éter) / poliestireno-HI).

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

15 De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores en la masa de moldeo de material sintético se emplea en una proporción total de 2 a 50 % en peso, referida a la masa de moldeo de material sintético. La proporción total de la masa de moldeo de material sintético es entonces de 50 a 98 % en peso.

20 De manera especialmente preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores en la masa de moldeo de material sintético se emplea en una proporción total de 10 a 30 % en peso, referida a la masa de moldeo de material sintético. La proporción total de la masa de moldeo de material sintético es entonces de 70 a 90 % en peso.

25 El invento se refiere finalmente también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as, que contienen la combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores

30 Los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as están caracterizados/as por que en el caso del polímero se trata de un poliestireno-HI (de alta resistencia al impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas de polímeros de los tipos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamidas, poliésteres y/o ABS.

35 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores en una proporción total de 2 a 50 % en peso, referida al contenido de polímeros. La proporción del polímero es de 50 a 98 % en peso.

De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores en una proporción total de 10 a 30 % en peso, referida al contenido de polímeros. La proporción del polímero es de 70 a 90 % en peso.

40 En una forma de realización especial, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen de 2 a 30 % en peso de la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores, que se compone de 50 a 80 % en peso del componente A, de 20 a 50 % en peso del componente B y de 2 a 20 % en peso del componente C, de 0 a 3 % en peso del componente D, de 0 a 3 % en peso del componente E y de 0,1 a 3 % en peso del componente F.

45 Los aditivos precedentemente mencionados se pueden incorporar en el material sintético en las etapas más diversas del procedimiento. Así, en el caso de las poliamidas o los poliésteres es posible incorporar y mezclar los aditivos en una masa fundida del polímero ya al comienzo o al final de la polimerización / policondensación o en un proceso de formulación subsiguiente. Además, existen ciertos procesos de elaboración, en los que los aditivos se añaden tan solo más tarde. Esto se practica en particular en el caso del empleo de tandas patrón de pigmentos o aditivos. Además de ello, existe la posibilidad de aplicar por tratamiento en tambor particularmente aditivos pulverulentos sobre el granulado polimérico eventualmente caliente debido al proceso de desecación.

55 De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores se presenta en forma de un granulado, de escamas, de grano fino, de polvos y/o de un material micronizado (con un tamaño de micrómetros).

60 De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores se presenta como una mezcla física de los materiales sólidos, como una mezcla fundida, como un material compactado, como un material extrudido o en forma de una tanda patrón.

La combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores se puede emplear en polímeros termoplásticos y termoestables.

65 Unos poliésteres apropiados se derivan de ácidos dicarboxílicos y de sus ésteres y dioles y/o de ácidos hidroxycarboxílicos o de las correspondientes lactonas. De manera especialmente preferida se emplean el ácido tereftálico y etilenglicol, propano-1,3-diol y butano-1,3-diol.

5 Unos poliésteres apropiados son, entre otros, un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) (Celanex[®] 2500, Celanex[®] 2002, de la entidad Celanese; Ultradur[®], de la entidad BASF), un poli-(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano); unos poli(hidroxibenzoatos), así como unos poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de unos poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además, unos poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

Las masas de moldeo de poliésteres ignifugadas, producidas conforme al invento, se emplean de manera preferida en cuerpos moldeados de poliésteres.

10 Unos cuerpos moldeados de poliésteres preferidos son hilos, fibras, láminas y cuerpos moldeados, que como componente de ácido dicarboxílico contienen predominantemente el ácido tereftálico, y como componente diólico contienen predominantemente el etilenglicol.

15 De manera preferida, el contenido de fósforo resultante en unos hilos y unas fibras producidos/as a partir de los poliésteres ignifugados es de 0,1 a 18, de manera preferida de 0,5 a 15, y en el caso de unas láminas, es de 0,2 a 15, de manera preferida de 0,9 a 12 % en peso.

Unos poliestirenos apropiados son un poliestireno, un poli-(p-metil-estireno) y/o un poli(alfa-metil-estireno).

20 De manera preferida, en el caso de los poliestirenos apropiados se trata también de unos copolímeros de estireno o alfa-metil-estireno con unos dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. unos copolímeros de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y un acrilato o metacrilato de alquilo, de estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; de mezclas con alta tenacidad a los golpes a base de copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tal como p.ej. de un poliacrilato, de un polímero de un dieno o de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como de unos copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, los de estireno - isopreno - estireno, los de estireno - etileno/butileno - estireno o los de estireno - etileno/propileno - estireno.

30 De manera preferida, en el caso de los poliestirenos apropiados se trata también de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metil-estireno, tal como p.ej. los de estireno sobre un polibutadieno, los de estireno sobre copolímeros de un polibutadieno y estireno o de un polibutadieno y acrilonitrilo, los de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; los de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), los de estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato y butadieno, así como sus mezclas, tal como se conocen p.ej. en forma de los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

40 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2,12, una poliamida 4, una poliamida 4,6, una poliamida 6, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,66, una poliamida 7,7, una poliamida 8,8, una poliamida 9,9, una poliamida 10,9, una poliamida 10,10, una poliamida 11, una poliamida 12, etc. Éstas son conocidas p.ej. bajo los nombres comerciales Nylon[®], de la entidad DuPont, Ultramid[®], de la entidad BASF, Akulon[®] K122, de la entidad DSM, Zytel[®] 7301, de la entidad DuPont; Durethan[®] B 29, de la entidad Bayer y Grillamid[®], de la entidad Ems Chemie.

50 También son apropiadas unas poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas, preparadas a partir de hexametildiamina y ácido iso- y/o tereftálico y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o poli-(m-fenilenisofotalamida), unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) o poli(tetrametilenglicol). Además, unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o ABS; así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas RIM").

60 El invento se refiere finalmente también a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, que está caracterizado por que las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento se elaboran mediante moldeo por inyección (p.ej. en una máquina de moldeo por inyección del tipo Aarburg Allrounder) y mediante prensado, mediante moldeo por inyección con espumación, mediante moldeo por inyección con una presión interna de gas, mediante moldeo por soplado, mediante moldeo por colada de láminas, mediante calandrado, mediante laminación o mediante revestimiento a altas temperaturas para dar un cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

65

- 5 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoestables se trata de unas resinas de poliésteres insaturados (resinas UP), que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados o de sus anhídridos con alcoholes plurivalentes, así como de compuestos vinílicos como agentes de reticulación. Las resinas UP son endurecidas mediante una polimerización por radicales con agentes iniciadores (p.ej. peróxidos) y agentes aceleradores.
- Unos preferidos ácidos dicarboxílicos insaturados y derivados de éstos para la preparación de las resinas de poliésteres son anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico.
- 10 Unos preferidos ácidos dicarboxílicos saturados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico y ácido adípico.
- Unos dioles preferidos son 1,2-propanodiol, etilenglicol, di(etilenglicol) y neopentilglicol, neopentilglicol, un bisfenol A etoxilado o propoxilado.
- 15 Un compuesto vinílico preferido para la reticulación es el estireno.
- Unos sistemas de agentes endurecedores preferidos son unos peróxidos y agentes iniciadores concomitantes metálicos, p.ej. hidroperóxidos y octanoato de cobalto y/o peróxido de benzoílo y aminas aromáticas y/o agentes sensibilizadores frente a luz UV y fotosensibilizadores, p.ej. benzoína-éteres.
- 20 Unos hidroperóxidos preferidos son peróxido de di-terc.-butilo, peroctoato de terc.-butilo, perpivalato de terc.-butilo, per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, permaleato de terc.-butilo, perisobutirato de terc.-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, peróxido de p-cloro-benzoílo y peróxido-dicarbonato de dicitclohexilo.
- 25 De manera preferida, los agentes iniciadores se emplean en unas proporciones de 0,1 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,2 a 15 % en peso, calculadas sobre la masa de todos los comonomeros.
- Unos agentes iniciadores concomitantes metálicos preferidos son compuestos de cobalto, manganeso, hierro, vanadio, níquel o plomo. De manera preferida, los agentes iniciadores concomitantes metálicos se emplean en unas proporciones de 0,05 a 1 % en peso, calculadas sobre la masa de todos los comonomeros.
- 30 Unas preferidas aminas aromáticas son dimetil-anilina, dimetil-p-tolueno, dietil-anilina y fenil-dietanol-aminas.
- 35 Un procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que se mezcla una resina termoestable con una combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16 y eventualmente con otros agentes ignifugantes, agentes sinérgicos, agentes estabilizadores, aditivos y materiales de carga o de refuerzo, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 20 a 60 °C (prensado en húmedo).
- 40 Otro procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que se mezcla una resina termoestable con una combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16 y eventualmente con otros agentes ignifugantes, agentes sinérgicos, agentes estabilizadores, aditivos y materiales de carga o de refuerzo, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 80 a 150 °C (prensado en caliente o húmedo).
- 45 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicidílicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. de unos productos de diglicidil-éteres de bisfenol A, o de diglicidil-éteres de bisfenol F, que habían sido reticulados mediante unos usuales agentes endurecedores y/o aceleradores.
- 50 Unos apropiados compuestos glicidílicos son el éster diglicidílico de bisfenol A, el éster diglicidílico de bisfenol F, unos ésteres poliglicidílicos de resinas de fenol y formaldehído y de resinas de cresol y formaldehído, unos ésteres poliglicidílicos de los ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico así como del ácido trimelítico, unos compuestos N-glicidílicos de aminas aromáticas y unas bases nitrogenadas heterocíclicas así como unos compuestos di- y poliglicidílicos de alcoholes alifáticos plurivalentes.
- 55 Unos apropiados agentes endurecedores son unas aminas o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas tales como etilendiamina, dietilen-triamina, trietilen-tetraamina, propano-1,3-diamina, hexametilen-diamina, aminoetil-piperazina, isoforona-diamina, una poli(amido-amina), diamino-difenil-metano, diamino-difenil-éter, diamino-difenol-sulfonas, resinas de anilina y formaldehído, 2,2,4-trimetil-hexano-1,6-diamina, m-xililen-diamina, bis(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-bis(4-amino-ciclohexil)propano, 3-aminometil-3,5-trimetil-ciclohexilamina (isoforonadiamina), poli(amido-aminas), cianoguanidina y diciandiamida, asimismo unos ácidos pluribásicos o sus anhídridos tales como p.ej. anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido metil-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido
- 60
- 65

- metil-hexahidroftálico, así como unos fenoles tales como p.ej. una resina de novolaca de fenol, una resina de novolaca de cresol, una resina de un aducto de dicitlopentadieno y fenol, una resina de fenol-aralquilo, una resina de cresol-aralquilo, una resina de naftol-aralquilo, una resina de fenol-aralquilo modificada con bifenol, una resina de fenol y trimetilol-metano, una resina de tetrafenilol-etano, una resina de novolaca y naftol, una resina de un condensado concomitante de naftol y fenol, una resina de un condensado concomitante de naftol y cresol, una resina fenólica modificada con bifenol y una resina fenólica modificada con amino-triazina. Todos los agentes endurecedores se pueden emplear a solas o en combinación de unos con otros.
- Unos apropiados catalizadores o respectivamente agentes aceleradores para la reticulación en el caso de la polimerización son unas aminas terciarias, bencil-dimetil-amina, unas N-alquil-piridinas, imidazol, 1-metil-imidazol, 2-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 2-heptadecil-imidazol, unas sales metálicas de ácidos orgánicos, unos ácidos de Lewis y unas sales de complejos con aminas.
- La formulación del invento puede contener también otros aditivos, que se emplean habitualmente en formulaciones de resinas epoxídicas, tales como pigmentos, colorantes y agentes estabilizadores
- Las resinas epoxídicas son apropiadas para el moldeo por colada de piezas constructivas eléctricas o respectivamente electrónicas y para procesos de empapamiento e impregnación. En la electrotecnia, las resinas epoxídicas utilizadas se aprestan de modo predominante para que sean ininflamables y se emplean para placas de conductores (= paneles de circuitos impresos) y aisladores eléctricos.
- De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros reticulados, que se derivan de unos aldehídos, por un lado, y de unos fenoles, urea o melamina, por otro lado, tales como unas resinas de fenol y formaldehído, de urea y formaldehído y de melamina y formaldehído. De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas acrílicas reticulables, que se derivan de unos ésteres de ácidos acrílicos sustituidos, tal como p.ej. de unos epoxi-acrilatos, unos uretano-acrilatos o unos poliésteres-acrilatos.
- De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliésteres y resinas de acrilatos, que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
- Unos preferidos polioles son unos aductos con óxidos de alquileo de etilenglicol, 1,2-propanodiol, bisfenol A, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, azúcares, almidones degradados, etilendiamina, diamino-tolueno y/o anilina, que sirven como un agente iniciador. Los preferidos agentes de oxialquilación contienen de manera preferida de 2 hasta 4 átomos de carbono, son especialmente preferidos el óxido de etileno y el óxido de propileno.
- Unos preferidos poliésteres-polioles se obtienen mediante una policondensación de un polialcohol tal como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, metil-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, diglicerol, glucosa y/o sorbitol, con un ácido dibásico tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico y ácido tereftálico. Estos poliésteres-polioles se pueden usar a solas o en combinación.
- Unos apropiados poliisocianatos son unos poliisocianatos aromáticos, alicíclicos o alifáticos con no menos de dos grupos de isocianatos y mezclas de los mismos. Se prefieren unos poliisocianatos aromáticos tales como tolii-diisocianato, metilen-difenil-diisocianato, naftilen-diisocianatos, xililen-diisocianato, tris(4-isocianato-fenil)metano y polimetilen-polifenilen-diisocianatos; unos poliisocianatos alicíclicos son metilen-difenil-diisocianato, tolii-diisocianato; unos poliisocianatos alifáticos y hexametilen-diisocianato, isoforen-diisocianato, demeril-diisocianato, una mezcla de isómeros de 1,1-metilen-bis(4-isocianato-ciclohexano)-4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 1,4-ciclohexil-diisocianato, tipos de Desmodur[®] (de Bayer) y lisina-diisocianato y unas mezclas de los mismos.
- Unos apropiados poliisocianatos son unos productos modificados, que se obtienen mediante reacción de un poliisocianato con un poliol, urea, carbodiimida y/o biuret.
- De manera preferida, la relación ponderal del poliisocianato al poliol es de 170 por 70 partes, de manera preferida de 130 por 80 partes, referida a 100 partes en peso del poliol.
- De manera preferida, la relación ponderal del catalizador es de 0,1 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 2 partes en peso, referida a 100 partes en peso del poliol.
- Unos agentes de hinchamiento preferidos para los poliuretanos son agua, unos hidrocarburos, un hidrocarburo fluoroclorado, un hidrocarburo fluorado, etc. La cantidad del agente de hinchamiento para poliuretanos es de 0,1 a 1,8 partes en peso, de manera preferida de 0,3 a 1,6 partes en peso, y en particular de 0,8 a 1,6 partes en peso, referida a 100 partes en peso del poliol.
- De manera preferida, la mezcla se utiliza en una masa de moldeo de una poliamida o de un poliéster. Unas poliamidas apropiadas se describen p.ej. en el documento DE-A-199 20 276.

De manera preferida, en el caso de las poliamidas se trata de las del tipo de aminoácidos y/o del tipo de una diamina y un ácido dicarboxílico.

5 Unas poliamidas preferidas son una poliamida 6 y/o una poliamida 66.

De manera preferida, las poliamidas están sin modificar, teñidas, rellenas, no rellenas, reforzadas, no reforzadas o también modificadas de otro modo.

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

De manera preferida, los poliésteres están sin modificar, teñidos, rellenos, no rellenos, reforzados, no reforzados o también modificados de otro modo.

15 Adicionalmente, pueden estar contenidas unas carbodiimidas.

Ejemplos

20 1. Componentes empleados

Polímeros usuales en el comercio (granulados):

Una poliamida 6.6 (PA 6.6-GV = reforzada con vidrio): Ultramid[®] A27 (de la entidad BASF AG, Alemania)

Un poli(tereftalato de butileno) (PBT): Ultradur[®] B3500 (de la entidad BASF AG, Alemania)

Fibras de vidrio:

25 Vetrotex[®] 983 EC 10 4,5 mm (de la entidad Saint-Gobain-Vetrotex, Alemania)

Vetrotex[®] 952 EC 10 4,5 mm (de la entidad Saint-Gobain-Vetrotex, Alemania)

Agente ignifugante (componente A):

Una sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico, denominada como DEPAL

30 Agente ignifugante (componente B, conforme al invento):

Una sal de aluminio del ácido monofenil-fosfínico, denominada como PHEPAL

Agente ignifugante (componente B, de comparación):

35 Una sal de aluminio del ácido monoetil-fosfínico, denominada como EPAL

Agente sinérgico (componente C):

Un polifosfato de melamina, denominado MPP, Melapur[®] 200 (de la entidad Ciba SC, Suiza)

Cianurato de melamina, denominado MC, Melapur[®] MC50 (de la entidad Ciba SC, Suiza)

40 Melem: Delacal[®] 420 (de la entidad Delamin Ltd, Reino Unido)

Componente D:

Borato de zinc Firebrake[®] ZB y Firebrake[®] 500, de la entidad Borax, EE.UU.

45 Fosfonitos (componente E):

Sandostab[®] P-EPQ, de la entidad Clariant, Alemania

Componentes cerosos (componente F):

Licomont[®] CaV 102, Clariant, Alemania (sal de Ca del ácido de cera montánica)

50 Licowax[®] E, entidad Clariant, Alemania (éster del ácido de cera montánica)

Producción, elaboración y comprobación de unas masas de moldeo a base de materiales sintéticos retardadoras de la llama

55 Los componentes A y B, así como eventualmente C, D, E y/o F se mezclaron en la relación indicada en la tabla, y se incorporaron a través de la entrada lateral de una extrusora de dos husillos (del tipo Leistritz ZSE 27/44D) a unas temperaturas de 260 a 310 °C en una PA 6.6 o respectivamente a 250 hasta 275 °C en un PBT. Las fibras de vidrio se añadieron a través de una segunda entrada lateral. 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 Allrounder) a unas temperaturas de la masa de 250 a 300°C y se comprobaron y clasificaron en cuanto a su ininflamabilidad con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories).

65 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

ES 2 582 307 T3

combustión total de la muestra, ni ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 30 segundos después del final del flameado

5 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 mayor 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: inflamación de la guata de algodón mediante escurrimiento ardiente, los demás criterios son como en el caso de V-1.

10 No clasificable (ncl): no cumple la clase de incendios V-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 descomposición del polímero.

15 Todos los ensayos de la respectiva serie 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.).

20 Las recetas V1 hasta V-3 son unos Ejemplos comparativos, en los cuales se utilizó una combinación de agentes ignifugantes, que se basa en una sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico (DEPAL) y en el producto sinérgico nitrogenado polifosfato de melamina (MPP) (el componente C) y en el óxido o respectivamente borato metálico (el componente D) a solas.

25 Los resultados, en los cuales se empleó la mezcla conforme al invento de agentes ignifugantes en una poliamida 66 GF, se enumeran en los Ejemplos B1 hasta B6. 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.

Tabla 1: Resultados de los ensayos para la PA 66 GF 30: los V1 hasta V3 son Ejemplos comparativos, los B1 hasta B6 son las mezclas conformes al invento de agentes ignifugantes

	1	2	3	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
Poliamida 66	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55
Fibras de vidrio 983	30	30	30	30	30	30	30	30	30
A: DEPAL	13	12	15	10	15	19	12	15	10
B: PHEPAL				10	5	2	5	2	4
B (comparación): EPAL			5						
C: MPP	7	7					3	3	5
D1: borato de zinc		1						1	1
E: CaV 102	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
F: P-EPQ	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
UL-94 0,8 mm	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
MVR 275 °C/2, 16 kg	19	12	5	4	3	5	8	6	7
Cordón polimérico	áspero	Liso	áspero	liso	liso	liso	liso	liso	liso
Eflorescencias*	fuerte	manifiesta	escasa	escasa	ninguna	ninguna	escasa	ninguna	escasa
Color	gris	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco
Resistencia a los golpes [Kg/m ²]	61	61	62	59	64	66	64	61	60
Resistencia a los golpes con entalladura [Kg/m ²]	15	16	11	10	14	14	14	15	12

*14 días 100 % de humedad a 70°C

A partir de los Ejemplos se desprende que la mezcla conforme al invento a base de los componentes DEPAL y PHEPAL, en comparación con una mezcla a base de DEPAL y MPP o respectivamente DEPAL, MPP y borato de zinc, muestra unos índices de fusión más pequeños (menor descomposición de los polímeros) y no muestra ninguna eflorescencia en el caso de un almacenamiento en húmedo – en caliente.

5

En comparación con la combinación DEPAL/EPAL (V3) se observa un cordón polimérico liso y no se encuentra ninguna eflorescencia más.

10

La incorporación de los agentes ignifugantes DEPAL y MPP en una PA 6.6 conduce ciertamente a una UL 94 V-0, pero también a una descoloración grisácea de las masa de moldeo, a eflorescencias y a unos altos índices de fusión (V1). Mediante la adición de borato de zinc se puede evitar la descoloración grisácea y las eflorescencias disminuyen manifiestamente (B2).

15

Si por fin se emplea una combinación conforme al invento de agentes ignifugantes a base de DEPAL, PHEPAL, eventualmente un agente sinérgico nitrogenado, un borato o una hidrotalcita así como de unos agentes de deslizamiento y un agente estabilizador (B1-3B), entonces, junto a la ininflamabilidad tampoco resulta ninguna descoloración ni eflorescencias, y resultan unos pequeños índices de fusión y unas buenas propiedades mecánicas. En el pequeño índice de fusión (MVR) se puede reconocer que no se produce ninguna descomposición de los polímeros.

20

Tabla 2: Resultados de los ensayos para el PBT GF 25. V4 hasta V6 son Ejemplos de comparación, B7 hasta B9 es la mezcla conforme al invento de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores

	V-4	V-5	V-6	B-7	B-8	B-9
PBT	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55
Fibras de vidrio 952	25	25	25	25	25	25
A: DEPAL	13,3	12	15	15	12	12
B: PHEPAL				5	5	5
B: (comparación): EPAL			5			
C1: MC	7	4			3	
C2: MPP		3				2
C3: Melem						1
E: Licowax E	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
F: P-EPQ	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
UL 94 0,8 mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Color	Blanco	blanco	amarillento	blanco	blanco	blanco
Viscosidad en disolución SV*	1.185	1.210	1.380	1.387	1.368	1.350
Alargamiento de rotura [%]	2,1	2,2	2,4	2,4	2,4	2,4
Resistencia a los golpes [kJ/m ²]	40	41	49	49	49	48
Resistencia a los golpes con entalladura [kJ/m ²]	6,3	6,6	6,2	7,8	7,6	7,7

* en ácido dicloroacético, un PBT puro (no formulado) tiene 1.450

25

La incorporación de DEPAL y MC o respectivamente de MC+MPP (Ejemplos V4 y V5) conduce a una manifiesta descomposición del polímero, que es reconocible en las bajas viscosidades de disolución. También los valores mecánicos son bajos en comparación con un PBT no ignifugado. Mediante la combinación (no conforme al invento) de DEPAL y EPAL y de los otros aditivos se reprime ciertamente la descomposición del polímero de manera casi completa, se alcanza la clase de incendios V-0, los valores mecánicos son mejorados, pero se observa una manifiesta descoloración amarillenta.

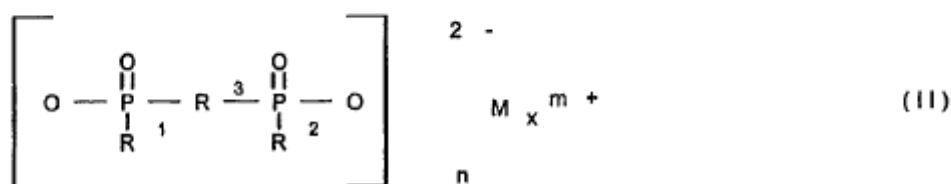
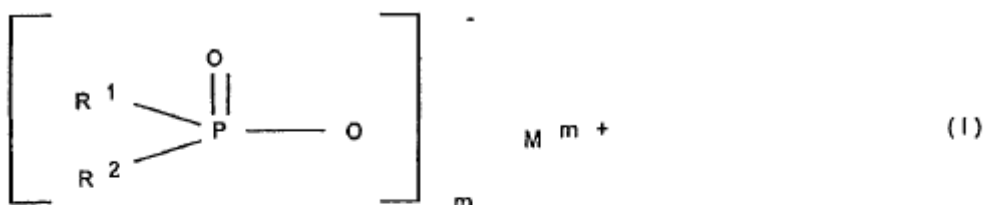
30

Mediante la combinación conforme al invento de DEPAL con PHEPAL y eventualmente de unos agentes sinérgicos nitrogenados (Ejemplos B7 hasta B9) se alcanzan una UL-94 V-0, unos buenos valores mecánicos, ninguna descomposición del polímero ni ninguna descoloración.

35

REIVINDICACIONES

1. Una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores, que contiene como componente A de 40 a 99 % en peso de 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 las que

R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₁₈, lineal, ramificado o cíclico, arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ y/o alquil-arilo de C₇-C₁₈,

10 R³ significa alquileno de C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno de C₆-C₁₀, alquil-arileno de C₇-C₁₈, o aril-alquileno de C₇-C₁₈;

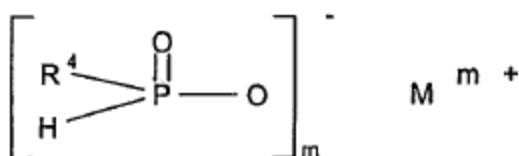
M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;

m significa 1 hasta 4;

15 n significa 1 hasta 4;

x significa 1 hasta 4,

como componente B de 1 a 60 % en peso de una sal de ácido fosfínico de la fórmula general (III)



20 en las que

R⁴ significa alquilo de C₁-C₁₈, lineal, ramificado o cíclico, arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ o alquil-arilo de C₇-C₁₈, y

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;

25 como componente C de 0 a 50 % en peso de un agente sinérgico nitrogenado y/o de un agente ignifugante con fósforo y nitrógeno,

como componente D de 0 a 10 % en peso de una sal de zinc y/o de un óxido de carácter básico o anfótero, hidróxido, carbonato, silicato, borato, estannato, un óxido-hidróxido mixto, óxido-hidróxido-carbonato, hidróxido-silicato o hidróxido-borato o mezclas de estas sustancias,

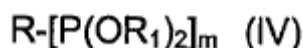
30 como componente E de 0 a 10 % en peso de un fosfonito o de una mezcla de un fosfonito y un fosfito, y como componente F de 0 a 10 % en peso de ésteres y/o sales de ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes,

con la condición de que cuando R⁴ signifique alquilo de C₁-C₁₈, entonces por lo menos uno de los grupos R¹ y/o R² signifique arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ y/o alquil-arilo de C₇-C₁₈.

35

2. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₁₈, lineal, ramificado o cíclico, y R⁴ significa arilo de C₆-C₁₈, aril-alquilo de C₇-C₁₈ o alquil-arilo de C₇-C₁₈.

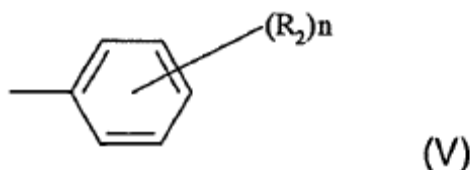
3. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que por lo menos uno de los grupos R^1 y/o R^2 significa arilo de C_6-C_{18} , aril-alquilo de C_7-C_{18} y/o alquil-arilo de C_7-C_{18} y R^4 significa alquilo de C_1-C_{18} .
- 5 4. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que uno de los grupos R^1 y/o R^2 significa arilo de C_6-C_{18} , aril-alquilo de C_7-C_{18} y/o alquil-arilo de C_7-C_{18} y R^4 significa arilo de C_6-C_{18} , aril-alquilo de C_7-C_{18} o alquil-arilo de C_7-C_{18} .
- 10 5. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada por que R^1 , R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo y/o n-pentilo y R^4 significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo.
- 15 6. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que R^1 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo y R^2 significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, o R^2 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo, y R^1 significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, y R^4 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo.
- 20 7. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada por que R^1 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo y R^2 significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, o R^2 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo o n-pentilo y R^1 significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo, y R^4 significa fenilo, naftilo o un fenilo mono-, di- o tri-sustituido con metilo.
- 25 8. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que ella contiene de 75 a 95 % en peso del componente A y de 5 a 25 % en peso del componente B.
- 30 9. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de unos productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico y/o de los productos de reacción de unos productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico o unas mezclas de éstos.
- 35 10. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de melem, melam o melon, y/o de unos compuestos de este tipo, condensados en un grado más alto, y/o de pirofosfato de dimelamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melem, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y/o unas polisales mixtas de este tipo.
- 40 11. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada por que en caso del componente C se trata de unos fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(NH_4)_yH_{3-y}PO_4$ o respectivamente $(NH_4PO_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000.
- 45 12. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de hidrógeno-fosfato de amonio, dihidrógeno-fosfato de amonio y/o un polifosfato de amonio.
- 50 13. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada por que en el caso del componente C se trata también de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, dicianidamida y/o guanidina.
- 55 14. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizada por que en el caso del componente D se trata de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de zinc, óxido-hidrato de estaño, hidróxido de manganeso, borato de zinc, silicato de zinc básico y/o estannato de zinc.
- 60 15. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizada por que en el caso del componente E se trata de unos fosfonitos de la estructura general



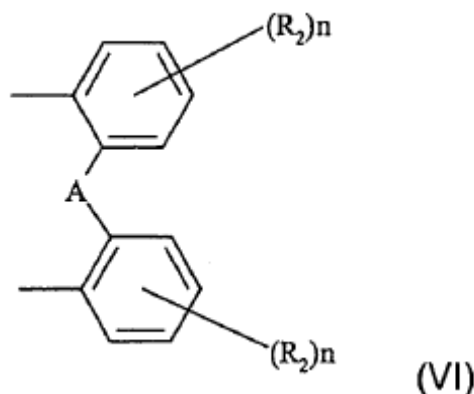
en la que

R es un radical orgánico mono- o plurivalente alifático, aromático o heteroaromático y

R₁ es un compuesto de la estructura (V)



5 o los dos radicales R₁ forman un grupo puenteador de la estructura (VI)



en la que

A significa un enlace directo, O, S, alqueno de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado), alquideno de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado), en los que

10 los R₂ significan independientemente uno de otro alquilo de C₁₋₁₂ (lineal o ramificado), alcoxi de C₁₋₁₂, cicloalquilo de C₅₋₁₂ y

n significa 0 hasta 5 así como m significa 1 hasta 4.

15 16. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizada por que en el caso del componente F se trata de los productos de reacción de unos ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C con alcoholes plurivalentes tales como etilenglicol, glicerol, trimetilopropano y/o pentaeritritol y/o de sales de metales alcalinos, alcalino-térreos, de aluminio y/o zinc de unos ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C.

20 17. Una masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable, que contiene una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizada por que en el caso del material sintético se trata de unos polímeros termoplásticos del tipo de un poliestireno-HI (del inglés "High-Impact" = de alta resistencia al impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas de polímeros de materiales sintéticos de los tipos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PPE/HIPS (poli(fenilen-éter) / poliestireno-HI).

30 18. La masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizada por que ella contiene de 50 a 98 % en peso de una masa de moldeo de un material sintético y de 2 a 50 % en peso de la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16.

35 19. Unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as que contienen una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizada por que en el caso de los polímeros se trata de un poliestireno-HI (de alta resistencia al impacto), poli(fenilen-éteres), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas preparadas o mezclas preparadas de polímeros de materiales sintéticos de los tipos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamidas, poliésteres y/o ABS, y por que ella contiene de 50 a 98 % en peso de unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as y de 2 a 50 % en peso de la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16.