



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 582 853

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 11715669 (5)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 08.06.2016 EP 2563876
- (54) Título: Combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores para polímeros termoplásticos y termoestables
- (30) Prioridad:

29.04.2010 DE 102010018680

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 15.09.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HÖROLD, SEBASTIAN; BAUER, HARALD y HILL, MICHAEL

74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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.
- La elaboración de materiales sintéticos termoplásticos se efectúa predominantemente en la masa fundida. Las modificaciones de la estructura y del estado, 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 la carga de los polímeros durante la elaboración, se emplean diferentes aditivos según sea el material sintético.
 - Frecuentemente, 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 junto a unas piezas calientes de la máquina y actúan como un agente dispersivo para pigmentos, materiales de carga y de refuerzo.

20

35

- Mediante la utilización de unos agentes ignifugantes se puede influir sobre la estabilidad del material sintético al realizar la elaboración en la masa fundida. Los agentes ignifugantes deben de 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 la estabilidad en la elaboración de materiales sintéticos. Por ejemplo, se puede llegar a una descomposición reforzada del polímero, a reacciones de reticulación, a emisiones de gases o a descoloraciones.
 - Las poliamidas son estabilizadas, por ejemplo, por medio de pequeñas cantidades de halogenuros de cobre así como de aminas aromáticas y de fenoles impedidos estéricamente, estando en un primer plano 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).
- 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 en menor grado que las sales de metales alcalinos (documento de solicitud de patente europea EP-A-0 699 708). Además de esto, se han encontrado unas combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos nitrogenados, que actúan más eficazmente 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).
 - Asimismo, unos polímeros termoestables pueden ser ajustados ventajosamente de manera ininflamable con determinados fosfinatos.
 - Las masas de moldeo poliméricas con agentes ignifugantes fosforados pueden ser estabilizadas con carbodiimidas, isocianatos e isocianuratos (documento DE-A-199 20 276).
- En particular, en el caso de la utilización de agentes ignifugantes fosforados en poliamidas, el efecto de los agentes estabilizadores descritos hasta ahora se manifestó como insuficiente, especialmente para reprimir los efectos que aparecen durante la elaboración, tales como una descoloración y una descomposición del peso molecular.
- 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 descoloraciones del polímero, en particular a unas temperaturas de elaboración situadas por encima de 300 °C.

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 unos eficaces aditivos ignifugantes, en comparación con unas sales de ácidos fosfínicos menos volátiles.

- 5 El documento PCT/US2006/045770 describe unos polímeros termoplásticos ininflamables, que contienen una mezcla de sales metálicas de ácidos dialquil-fosfínicos y ácidos monoalquil-fosfínicos. Solamente se indican ejemplos de las correspondientes sales del ácido isobutil-fosfínico.
- 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 a base de una sal del ácido diisobutil-fosfínico con una sal de ácido monoisobutílico.
- En el documento DE 10241126 A1 se describe una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores para polímeros termoplásticos, que comprende una sal de ácido (di)fosfínico, un agente sinérgico y otro componente adicional.
 - 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 cuyo caso se emplea una mezcla de agentes ignifugantes a base de una sal de 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 un almacenamiento en húmedo y caliente, así como el escape de emisiones al formular.
 - Por lo tanto, fue una misión del presente invento poner a disposición unas combinaciones de agentes ignifugantes para polímeros, que junto a la ininflamabilidad, ejerzan también un efecto estabilizador sobre el material sintético, no conduzcan a la formación de recubrimientos moldeados ni tampoco a eflorescencias a partir de los polímeros.
 - El problema planteado por esta misión se resuelve mediante la utilización de una mezcla a base de una sal de un ácido dialquil-fosfínico (el componente A) con una sal de ácido monoalquil-fosfínico (el componente B) así como con unos agentes sinérgicos nitrogenados o un agente ignifugante fosforado y nitrogenado (el componente C).
- Además, la mezcla conforme al invento puede contener como componente D (el agente estabilizador) sales de zinc, óxidos de carácter básico o anfóteros, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, óxido-hidróxidos mixtos, óxido-hidróxido-carbonatos, hidróxido-silicatos o hidróxido-boratos o/o unas mezclas de estas sustancias, al igual que como componente E puede contener un fosfonito o una mezcla de un fosfonito y un fosfito, y como componente F puede contener un éster o una sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas (ácidos grasos), que tienen típicamente unas longitudes de las cadenas de C₁₄ a C₄₀.

Por lo tanto, es un objeto del invento una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores, que contiene como componente A de 25 a 97,9 % en peso de una sal de ácido dialquil-fosfínico de la fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,

$$\begin{bmatrix}
O & O & O & O \\
O - P - R & 3 & P - O \\
I & I & I & 2
\end{bmatrix}$$

$$M_{X}^{m+} + (II)$$

45

20

25

30

en las que

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

significa alquileno de C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno de C₆-C₁₀, alquil-arileno de C₇-C₂₀, o aril-alquileno de C₇-C₂₀

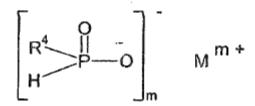
M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;

m significa 1 hasta 4;

n significa 1 hasta 4;

x significa 1 hasta 4

como componente B de 2 a 45 % en peso de una sal de ácido monoalquil-fosfínico de la fórmula general (III)



10

15

5

en la que

R⁴ significa alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado;

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,

como componente C de 0,3 a 30 % 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 de carácter básico o anfótero, un hidróxido, carbonato, silicato, borato, estannato, óxido-hidróxido mixto, óxido-hidróxido-carbonato, hidróxido-silicato o hidróxido-borato o mezclas de estas sustancias,

como componente E de 0 a 3 % en peso de un fosfonito o de una mezcla de un fosfonito y un fosfito, y como componente F de 0 a 3 % en peso de un éster o una sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas (ácidos grasos), que tienen típicamente unas longitudes de cadenas de C_{14} hasta C_{40} , siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes,

25

20

Sorprendentemente, se encontró que unas combinaciones conformes al invento de ciertas sales de los ácidos dialquil-fosfínicos y de unos agentes sinérgicos nitrogenados, tales como por ejemplo, un polifosfato de melamina y unos agentes estabilizadores, tales como por ejemplo borato de zinc o boehmita, tienen una estabilidad manifiestamente mejorada al realizar la incorporación en unos polímeros, cuando se añaden determinadas sales de ácidos monoalquil-fosfínicos. La descomposición de los polímeros se evita o respectivamente se reduce muy fuertemente y no se observan recubrimientos moldeados ni eflorescencias. Las combinaciones conformes al invento reducen además la descoloración de los materiales sintéticos al realizar la incorporación en la masa fundida y reprimen la descomposición de los materiales sintéticos para dar unas unidades con un peso molecular más pequeño.

35

45

30

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

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.

De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento contiene de 25 a 97,4 % en peso del componente A,

de 2 a 35 % en peso del componente B,

de 0,3 a 27 % en peso del componente C,

de 0,1 a 7 % en peso del componente D,

de 0,1 a 3 % en peso del componente E y

de 0,1 a 3 % en peso del componente F.

De manera especialmente preferida, la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento contiene

de 50 a 69,7 % en peso del componente A,

de 10 a 15 % en peso del componente B,

de 20 a 25 % en peso del componente C,

de 0,1 a 5 % 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.

De manera preferida, en el caso del componente C se trata de unos productos de condensación de la melamina y/o de unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico y/o de unos 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, melon, pirofosfato de dimelamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y un polifosfato de melem, y/o de unas polisales mixtas de éstos.

De manera preferida en el caso de los agentes ignifugantes con fósforo/nitrógeno (el componente C) se trata también 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.

De manera preferida, en este caso se trata de hidrógeno-fosfato de amonio, dihidrógeno-fosfato de amonio y/o un polifosfato de amonio.

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

De manera preferida, 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 de carácter básico y/o estannato de zinc.

De manera preferida, en el caso de los fosfonitos (el componente E) se trata de los de la estructura general

$$R-[P(OR_1)_2]_m$$
 (IV)

en la que

5

10

20

25

30

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

R₁ es un compuesto con la estructura (V)

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

en la que

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

40 los R_2 significan independientemente uno de otro alquilo de C_{1-12} (lineal o ramificado), alcoxi de C_{1-12} , cicloaquilo de C_{5-12} y

n significa 0 hasta 5 así como

m significa 1 hasta 4.

De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unas sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y/o zinc de ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C y/o de unos productos

de reacción de ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C con alcoholes plurivalentes, tales como etilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y/o pentaeritritol.

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 13, 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).

De manera preferida, la masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable contiene de 50 a 98 % en peso de la masa de moldeo de 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 13.

El invento se refiere finalmente también a 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 13, 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 13.

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

5

10

15

20

25

30

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

Unos fosfinatos apropiados 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.

También son conformes al invento unas combinaciones sinérgicas de los mencionados fosfinatos con unos compuestos nitrogenados (documentos DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727).

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

en las que

5

10

R⁵ hasta R7 significan hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C₅-C₁₆, posiblemente

sustituidos con una función hidroxi o hidroxi-alquilo de C_1 - C_4 , alquenilo de C_2 - C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1 - C_8 , arilo o aril-alquilo de C_6 - C_{12} , $-OR^8$ y $-N(R^8)R^9$, así como un radical N-alicíclico o N-

aromático,

 R^8 significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C₅-C₁₆, posiblemente

sustituidos con una función hidroxi o hidroxi-alquilo de C1-C4, alquenilo de C2-C8, alcoxi, acilo o aciloxi de C₁-C₈ o arilo o aril-alquilo de C₆-C₁₂,

R9 hasta R13 significan los mismos grupos que R8 así como -O-R8 significan independientemente uno de otro, 1, 2, 3 ó 4, m y n

Χ significa unos ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III);

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

Unos compuestos sinérgicos apropiados son también, entre otros, unas carbodiimidas, borato de zinc, unos 15 productos de condensación de la melamina (documento WO-A-96/16948), unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados o respectivamente unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados, así como unas mezclas de los productos mencionados (documento WO-A-98/39306). Como componente C se adecua 20 especialmente un polifosfato de melamina.

También son conformes al invento las siguientes combinaciones de los componentes A, B, C, D, E y F: ABC, ABD, ABE, ABF,

ABCD, ABCE, ABCF, ABDE, ABDF, ABEF

25 ABCDE, ABCDF, ABCEF.

> A la combinación conforme al invento de los componentes A, B y C así como eventualmente D, E y F se le pueden añadir unos 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, materiales de carga, agentes de refuerzo, otros agentes ignifugantes, así como otras adiciones.

- Unos apropiados agentes antioxidantes son, por ejemplo, monofenoles alquilados, p.ej. 2,6-dibutil-terc.-butil-4-metil-fenol; 1,2-alquil-tio-metil-fenoles, p.ej. 2,4-di-octil-tiometil-6-terc.-butil-fenol; hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, p.ej. 2,6-di-terc.-butil-4-metoxi-fenol; tocoferoles, p.ej. α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol y unas mezclas de éstos (vitamina E); tiodifenil-éteres hidroxilados, p.ej. 2,2'-tio-bis(6-terc.-butil-4-metil-fenol), 2,2'-tio-bis(4-octil-fenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-3-metil-fenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc.-butil-2-metil-fenol), 4,4'-tio-bis-(3,6-di-sec.-amil-fenol), disulfuro de 4,4'-bis-(2,6-di-metil-4-hidroxi-fenilo); alquiliden-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; malonatos hidroxibencilados, p.ej. malonato de dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-terc.-butil-2-hidroxi-bencilo); compuestos aromáticos de hidroxibencilo, p.ei. 1.3.5-tris-(3.5-di-terc,-butil)-4-hidroxi-bencil)-2.4.6-trimetil-benceno, 1.4-bis-(3.5-di-terc,-butil)-4-hidroxi-bencil 15 hidroxi-bencil)-2,3,5,6-tetrametil-benceno, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-buril-4-hidroxi-bencil)-fenol; compuestos de triazina, p.ej. 2,4-bis-octil-mercapto-6(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina; bencil-fosfonatos, p.ej. dimetil-2,5-diterc.-butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato; acil-amino-fenoles, amida de ácido 4-hidroxi-láurico, anilida de ácido 4-hidroxiesteárico, éster octílico de ácido N-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-carbámico; ésteres del ácido β-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes; ésteres del ácido β-(5- terc.-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes; ésteres del ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)-propiónico 20 con alcoholes mono- o plurivalentes; ésteres del ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-acético con alcoholes mono o plurivalentes; amidas del ácido β-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico, tales como p.ej. N,N'-bis-(3,5-di-terc.-N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-propionil)butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-hexametilendiamina, trimetilendiamina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-propionil)-hidrazina.
 - Unos apropiados agentes absorbentes de rayos UV y agentes fotoprotectores son, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-fenil)-benzotriazoles, tales como p.ej. 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazol; 2-hidroxi-benzofenonas, tales como p.ej. los derivados 4-hidroxílico, 4-metoxílico, 4-octoxílico, 4-deciloxílico, 4-dodeciloxílico, 4-benciloxílico, 4,2',4'-trihidroxílico y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxílico;

25

50

- Ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, tales como p.ej. salicilato de 4-terc.-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octil-fenilo, dibenzoíl-resorcinol, bis-(4-terc.-butil-benzoíl)-resorcinol, benzoíl-resorcinol, éster 2,4-di-terc.-butil-fenílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, éster hexadecílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, éster 4,6-di-terc.-butil-fenílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, éster 4,6-di-terc.-butil-fenílico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico; 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.
- 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-hidroxi-3,5-di-terc.-butil-bencil-fosfónico, tales como las del éster metílico o etílico, complejos con níquel de cetoximas, tales como la 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecil-cetoxima, complejos con níquel del 1-fenil-4-lauroíl-5-hidroxi-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-hidroxi-fenil)-1,3,5-triazinas, tales como p.ej. 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina.
 - Unos desactivadores de metales apropiados son p.ej. diamida de ácido N,N'-difenil-oxálico, N-salicilal-N'-saliciloíl-hidrazina, N,N'-bis-(saliciloíl))-hidrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil-propionil)-hidrazina, 3-saliciloíl-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-saliciloíl-tiopropiónico.
- Unos compuestos destructores de peróxidos apropiados son p.ej. unos 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.
- 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.
 - Unos agentes estabilizadores concomitantes de carácter básico son melamina, una poli(vinil-pirrolidona), diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y alcalino-térreos de ácidos grasos de grado más alto, 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.

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.

Como otros agentes ignifugantes son apropiados p.ej. aril-fosfatos, fosfonatos, sales del ácido hipofosforoso así como el fósforo rojo.

10 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 la masa fundida, así como también en forma de unas mezclas sólidas o líquidas o de tandas patrón/concentrados.

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.

20

30

15

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

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 los radicales

alquilo de C_{4-18} (lineal o ramificado), alquileno de C_{4-18} (lineal o ramificado), cicloalquilo de C_{5-12} , cicloalquileno de C_{5-12} , arilo o respectivamente heteroarilo de C_{6-24} , arileno o respectivamente heteroarileno de C_{6-24} , que también pueden estar sustituidos ulteriormente;

R₁ un compuesto de la estructura (V) o (VI) con

 $los \ R_2 \quad independientemente \ uno \ de \ otro \ alquilo \ de \ C_{1-8} \ (lineal \ o \ ramificado), \ alcoxi \ de \ C_{1-8}, \ ciclohexilo \ de \ C_{1-8};$

A un enlace directo, O, alquileno de C₁₋₈ (lineal o ramificado), alquilideno de C₁₋₈ (lineal o ramificado) y

35 n 0 hasta 3 y

m 1 hasta 3.

De manera especialmente preferida, en el caso de los fosfonitos, los radicales son

R ciclohexilo, fenilo, fenileno, bifenilo y bifenileno,

40 R₁ un compuesto de la estructura (V) o (VI) con

los 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.

45

Además se reivindican unas mezclas de compuestos de acuerdo con las reivindicaciones arriba mencionadas en combinación con unos fosfitos de la fórmula (XIII)

P(OR₁)₃ (XIII)

teniendo R₁ los significados más arriba indicados.

50

55

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 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 incluyen expresamente también aquellas 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 (XIV) y (XV);

pudiendo n ser 0 o 1 y pudiendo estas mezclas contener opcionalmente por lo demás ciertas proporciones del compuesto (XVI) o respectivamente (XVII):

Como componente F se adecuan unos ésteres o unas sales de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas (ácidos grasos), que tienen típicamente unas longitudes de las cadenas de C_{14} a C_{40} . En el caso de estos ésteres se trata de unos productos de reacción de los mencionados ácidos carboxílicos con unos habituales alcoholes plurivalentes, tales como p.ej. etilenglicol, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol. Como sales de los mencionados

10

ácidos carboxílicos entran en consideración sobre todo unas sales de metales alcalinos o respectivamente alcalinotérreos o respectivamente sales de aluminio y zinc.

De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unos ésteres o unas sales del ácido esteárico tales como p.ej. monoestearato de glicerol o estearato de calcio.

De manera preferida, en el caso del componente F se trata 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 monoésteres de ácidos de cera montánica y etilenglicol, de diésteres de ácidos de cera montánica etilenglicol, de ácidos de cera montánica y etilenglicol.
- De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unos productos de reacción de ácidos de cera montánica con una sal de calcio.

20

25

30

35

50

55

De manera especialmente preferida, en el caso de los productos de reacción se trata de una mezcla de 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 de la sal de calcio.

Las relaciones cuantitativas de los componentes A, B y 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 3 a 25 % en peso del componente B y de 3 a 25 % en peso del componente C. Los componentes D, E y F se añaden independientemente unos de otros en unas proporciones de 0 a 10 % en peso o respectivamente de 0 a 3 % en peso.

La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores puede contener también de 50 a 80 % en peso del componente A, de 5 a 15 % en peso del componente B, de 15 a 25 % 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.

La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores puede contener eventualmente de 50 a 70 % en peso del componente A, de 10 a 15 % en peso del componente B y de 20 a 25 % en peso del componente C, de 0 a 5 % en peso del componente E y de 0 a 1 % en peso del componente F.

También son apropiadas unas combinaciones con 50 hasta 70 % en peso del componente A, 10 hasta 15 % en peso del componente B y 20 hasta 25 % en peso del componente C, 2 hasta 5 % en peso del componente D y 0 hasta 1 % en peso del componente E, 0 hasta 1 % en peso del componente F.

Asimismo, son apropiadas unas combinaciones con 50 hasta 70 % en peso del componente A, 10 hasta 15 % en peso del componente B y 20 hasta 25 % en peso del componente C, 2 hasta 5 % en peso del componente D, 0,5 hasta 1 % en peso del componente E y 0 hasta 1 % en peso del componente F.

Y unas combinaciones con 50 hasta 70 % en peso del componente A, 10 hasta 15 % en peso del componente B, 20 hasta 25 % en peso del componente C, 2 hasta 5 % en peso del componente D, 0,5 hasta 1 % en peso del componente F, 0,5 hasta 1 % en peso del componente F.

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

De manera preferida, 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).

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

- De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliuretanos, que se derivan de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo situados en los extremos, por un lado, y poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otro lado.
- De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes plurivalentes, así como de compuestos vinílicos como agentes de reticulación.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas acrílicas reticulables, que se derivan de ésteres de ácido acrílico sustituidos, tales como p.ej. epoxiacrilatos, uretanoacrilatos o poliéster-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 y/o resinas epoxídicas.
- 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 diglicidiléteres de bisfenol A, o de diglicidiléteres de bisfenol F, que se habían reticulado mediante unos usuales agentes endurecedores tales como p.ej. anhídridos o aminas con o sin agentes aceleradores.
- 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 (correspondientemente a 50 hasta 98 % en peso de la masa de moldeo de material sintético).
- 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 (correspondientemente a 70 hasta 90 % en peso de la masa de moldeo de material sintético).

25

30

- El invento se refiere finalmente también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as, que contienen la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento.
- Los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as se caracterizan por que 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.
- De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen la combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento en una proporción total de 2 a 50 % en peso, referida al contenido de polímero (correspondientemente a 50 hasta 98 % en peso del polímero).
- 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 (correspondientemente a 70 hasta 90 % en peso del polímero).
- 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 contiene de 50 a 80 % en peso del componente A, de 20 a 50 % en peso del componente B, 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.
- 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 la masa fundida del polímero ya al comienzo o al final de la polimerización / policondensación o en un proceso de formulación subsiguiente. Por lo demás, existen unos 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, en particular, unos aditivos pulverulentos sobre el granulado polimérico, que está eventualmente caliente debido al proceso de desecación.
 - 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).
 - 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.
- Unos poliésteres apropiados se derivan de ácidos dicarboxílicos y de sus ésteres y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas. De manera especialmente preferida se emplea el ácido tereftálico y etilenglicol, propano-1,3-diol y butano-1,3-diol.
- 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-dimetilol-

ciclohexano), 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.

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

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, de 0,2 a 15, de manera preferida de 0,9 a 12 % en peso.

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

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

De manera preferida, en el caso de los poliestirenos apropiados se trata de unos copolímeros de estireno o alfametil-estireno con dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. 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; 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 copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, los de estireno - estireno, los de estireno - estireno o los de estireno - etileno/propileno - estireno.

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 acrilonitrilo 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 son conocidas p.ej. en forma de los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

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 4,0, una poliamida 6,0, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,6, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,6, 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.

También son apropiadas unas poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; poliamidas, preparadas a partir de hexametilendiamina 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-fenilen-isoftalamida). 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").

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 de láminas, mediante calandrado, mediante laminación o mediante revestimiento a altas temperaturas para dar un cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoestables se trata de unas resinas de poliésteres insaturados (resinas UP), que se derivan de unos 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.

Unos preferidos ácidos dicarboxílicos saturados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico y ácido adípico.

10 Unos dioles preferidos son 1,2-propanodiol, etilenglicol, di(etilenglicol) y neopentilglicol, neopentilglicol, un bisfenol A etoxilado o propoxilado.

Un compuesto vinílico preferido para la reticulación es el estireno.

5

25

35

40

45

50

55

60

65

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 luz ultravioleta y agentes fotosensibilizadores, p.ej. benzoína-éteres.

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, peroxo-dicarbonato de diciclohexilo.

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 comonómeros.

Unos agentes iniciadores concomitantes metálicos son unos 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 comonómeros.

30 Unas preferidas aminas aromáticas son dimetil-anilina, dimetil-p-tolueno, dietil-anilina y fenil-dietanol-aminas.

Un procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que se mezcla una resina termoestable con una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13 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).

Otro procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que se mezcla una resina termoestable con una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13 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).

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 diglicidil-éteres de bisfenol A y de unos diglicidil-éteres de bisfenol F, que habían sido reticulados mediante unos usuales agentes endurecedores y/o aceleradores.

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.

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, hexametilendiamina, aminoetil-piperazina, isoforona-diamina, una poli(amida-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-3,55-trimetil-ciclohexilamina (isoforonadiamina), poli(amida-aminas), cianoguanidina y diciandiamida, asimismo unos ácidos pluribásicos o sus anhídridos tales como anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido metil-hexahidroftálico, así como unos fenoles tales como p.ej. una resina de novolaca de fenol, una resina de ocresol, una resina de un aducto de diciclopentadieno 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 trimetilolmetano, una resina de tetrafenilol-etano, una resina de novolaca de 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-fenil-imidazol, 2-heptadecil-imidazol, unas sales metálicas de ácidos orgánicos, unos ácidos de Lewis y sales de complejos con aminas.

La formulación del invento puede contener también otros aditivos, que se emplean habitualmente en las 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 de manera ininflamable 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 de 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 acrilato, que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
- 30 Unos preferidos polioles son unos aductos con óxidos de alquileno 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 tolildiisocianato, metilen-difenil-diisocianato, naftilen-diisocianatos, xililen-diisocianato, tris(4-isocianato-fenil)metano y polimetilen-polifenilen-diisocianatos; unos poliisocianatos alicíclicos tales como metilen-difenil-diisocianato, tolildiisocianato; 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 una 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, de manera preferida de 130 por 80, 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 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.

65

60

5

10

25

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

5 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, las poliamidas y los poliésteres están sin modificar, teñidos, rellenos, sin rellenar, reforzados, sin reforzar o también modificados de otro modo.

10

Eiemplos

1. Componentes empleados

Polímeros usuales en el comercio (granulados):

Ultramid® A27 (de la entidad BASF AG, Alemania) 15 Una poliamida 6.6 (PA 6.6-GV = reforzada con vidrio): Un poli(tereftalato de butileno) (PBT): Ultradur[®] B3500 (de la entidad BASF AG, Alemania) Fibras de vidrio:

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)

20

Agente ignifugante (componente A):

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

Agente ignifugante (componente B):

Una sal de aluminio del ácido etil-fosfínico, en lo sucesivo denominada como EPAL 25

Agente sinérgico (componente C):

Un polifosfato de melamina (denominado como MPP) Melapur® 200 (de la entidad Ciba SC, Suiza) Cianurato de melamina (denominado como MC) Melapur® MC50 (de la entidad Ciba SC, Suiza)

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

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

Dihidrotalcita DHT 4A, de la entidad Kyowa Chemicalls, Japón

Fosfonitos (componente E): 35

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)

- 40 Licowax[®] E, entidad Clariant, Alemania (éster del ácido de cera montánica)
 - Producción, elaboración y comprobación de unas masas de moldeo de materiales sintéticos retardadoras de la llama
- Los componentes A, B y C, así como eventualmente E, D y/o F se mezclaron en la relación indicada en la tabla, y se 45 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.
- 50 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).

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 55 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 60 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
- 65 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.

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.).

Las recetas 1 hasta 3 son unos Ejemplos comparativos, en los cuales se utilizó una combinación de agentes ignifugantes, que se basa en la sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico (DEPAL) y en el producto sinérgico nitrogenado polifosfato de melamina (MPP) y en el óxido o respectivamente borato metálico a solas.

Los resultados, en los cuales se empleó la mezcla de agentes ignifugantes y de agentes estabilizadores de acuerdo con el invento, se enumeran en los Ejemplos 4 hasta 6. Todas las proporciones se indican como % en peso y se refieren a la masa de moldeo de material sintético inclusive la combinación de agentes ignifugantes y materiales aditivos.

Tabla 1: Resultados de los ensayos para la PA 66 GF 30: Los Ejemplos 1 hasta 3 son Ejemplos comparativos, los Ejemplos 4 hasta 6 son una mezcla de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores conforme al invento

COMBINZAGO CO		01110				
	1	2	3	4	5	6
Poliamida 66	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55
Fibras de vidrio 983	30	30	30	30	30	30
A: DEPAL	13	12	12	12	12	12
B: EPAL				5	4	4
C: MPP	7	7	7	3	3	3
D1: borato de zinc		1			1	
D2: DHT4A			1			1
E: CaV 102	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-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
MVR 275 °C/2,16 kg	19	12	14	5	3	4
Eflorescencias*	fuerte	manifiesta	manifiesta	escasa	ninguna	escasa
Color	gris	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco
Resistencia a los golpes [kJ/m²]	61	61	55	61	63	66
Resistencia a los golpes con entalladura [kJ/m²]	15	16	12	9,4	15	11

*14 días 100 % de humedad a 70 °C

A partir de los Ejemplos se desprende que las adiciones conformes al invento (la mezcla a base de los componentes DEPAL, EPAL, MPP y un borato o respectivamente una hidrotalcita así como de los componentes E y F) mejoran manifiestamente la elaborabilidad de los polímeros y las propiedades de los cuerpos moldeados por inyección, sin perjudicar al efecto ignifugante.

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 (Ejemplo 1). Mediante la adición de borato de zinc se puede evitar la descoloración grisácea y las eflorescencias disminuyen manifiestamente (Ejemplos 2 y 3).

Si se emplea una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con el invento a base de DEPAL, EPAL, un agente sinérgico nitrogenado, un borato o una hidrotalcita, un agente de deslizamiento y un agente estabilizador (Ejemplos 4 hasta 6), entonces, junto a la ininflamibilidad tampoco resultan 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.

17

10

5

15

20

30

35

Tabla 2: Resultados de los ensayos para el PBT GF 25. Los Ejemplos 7 hasta 9 son Ejemplos de comparación, los Ejemplos 10 hasta 12 contienen la mezcla de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con el invento

	7	8	8	10	11	12					
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	13,2	12	12	12	12	12					
B: EPAL				5	4	4					
C1: MC	7	7	7	3	3	3					
C2: MPP		1			1						
C3: Melem			1			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-1	V-1	V-0	V-0	V-0					
Viscosidad en disolución SV*	1.185	1.201	1.179	1.375	1.364	1.338					
Alargamiento de rotura [%]	2,1	2,2	2,1	2,4	2,4	2,4					
Resistencia a los golpes [kJ/m²]	40	41	39	49	48	47					
Resistencia a los golpes con entalladura [kJ/m²]	6,3	6,6	6,2	7,8	7,5	7,6					

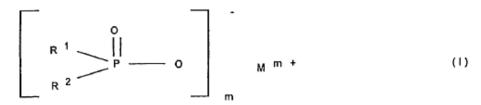
^{*} en ácido dicloroacético, un PBT puro (no formulado) tiene 1.450

5

La incorporación de DEPAL y MC y de los otros aditivos (Ejemplos 7 hasta 9) conduce solamente a una clasificación V-1 y 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 conforme al invento de DEPAL con EPAL y los otros aditivos se reprime la descomposición del polímero de manera casi completa, se alcanza la clase de incendios V-0 y los valores mecánicos son mejorados.

REIVINDICACIONES

- 1. Una combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores para polímeros termoplásticos y termoestables, que contiene
- 5 como componente A de 25 a 97,7 % en peso de una sal de ácido dialquil-fosfínico de la fórmula (I) y/o de una sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



$$\begin{bmatrix}
0 & -\frac{11}{P} & -\frac{3}{P} & \frac{11}{P} & 0 \\
0 & \frac{1}{R} & \frac{3}{R} & \frac{11}{P} & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

en las que

son iguales o diferentes y significan alguilo de C₁-C₆, lineal o ramificado.

 R^1 , R^2 10 significa alquileno de C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno de C₆-C₁₀, alquil-arileno de C₇-C₂₀, o aril-alquileno de C₇-C₂₀

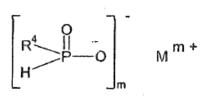
significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada Μ protonada;

significa 1 hasta 4;

m significa 1 hasta 4; n

significa 1 hasta 4,

como componente B de 2 a 45 % en peso de una sal de ácido monoalquil-fosfínico de la fórmula general (III)



20 en la que

15

25

30

35

 R^4 significa alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado;

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

como componente C de 0,3 a 30 % en peso de un agente sinérgico nitrogenado y/o de un agente ignifugante con fósforo v nitrógeno.

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

como componente E de 0 a 3 % en peso de un fosfonito o de una mezcla de un fosfonito y un fosfito, y como componente F de 0 a 3 % en peso de un éster o una sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas (ácidos grasos), que tienen típicamente unas longitudes de las cadenas de C₁₄ hasta C₄₀, siendo siempre de peso la suma de los componentes..

- 2. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada 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. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que R³ significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno,

pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc.-butil-naftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

4. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que ella contiene

de 25 a 97,4 % en peso del componente A,

de 2 a 35 % en peso del componente B,

de 0,3 a 27 % en peso del componente C,

de 0,1 a 7 % en peso del componente D,

10 de 0,1 a 3 % en peso del componente E y

de 0,1 a 3 % en peso del componente F.

5. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que ella contiene

de 50 a 69,7 % en peso del componente A,

de 10 a 15 % en peso del componente B,

de 20 a 25 % en peso del componente C.

de 0,1 a 5 % 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.
 - 6. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de unos productos de condensación de la melamina y/o de unos productos de reacción de la melamina con un ácido polifosfórico y/o de unos productos de reacción de la melamina con un ácido polifosfórico o de unas mezclas de éstos.
 - 7. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de melem, melam o melon, pirofosfato de dimelamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un po
 - 8. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que en caso del componente C se trata 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.
 - 9. 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 hidrógeno-fosfato de amonio, dihidrógeno-fosfato de amonio y/o un polifosfato de amonio.
 - 10. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que en el caso del componente C se trata también de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida y/o quanidina.
 - 11. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, 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 de estaño hidrato, hidróxido de manganeso, borato de zinc, silicato de zinc de carácter básico y/o estannato de zinc.
 - 12. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizada por que en el caso de los fosfonitos se trata de la estructura de la estructura general

$R-[P(OR_1)_2]_m$ (IV)

en la que

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

R₁ es un compuesto de la estructura (V)

60

25

30

35

40

45

50

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

$$(R_2)n$$
 $(R_2)n$
 (VI)

en la que

5

10

15

20

25

30

35

A significa un enlace directo, O, S, alquileno de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado), alquilideno de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado),

en los que

los R_2 significan independientemente uno de otro alquilo de C_{1-12} (lineal o ramificado), alcoxi de C_{1-12} , cicloaquilo de C_{5-12} y

n significa 0 hasta 5 así como

m significa 1 hasta 4.

- 13. La combinación de agentes ignifugantes y agentes estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizada por que en el caso del componente F se trata de unas sales de metales alcalinos, alcalino-térreos, aluminio y/o zinc de ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C y/o de unos productos de reacción de ácidos grasos de cadenas largas con 14 hasta 40 átomos de C con alcoholes plurivalentes, tales como etilenglicol, glicerol, trimetilol-propano y/o pentaeritritol.
- 14. 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 13, 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).

15. La masa de moldeo de material sintético aprestada de manera ininflamable de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que ella contiene de 50 a 98 % en peso de una masa de moldeo de 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 13.

16. 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 13, 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 13.