

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 186**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 5/5399 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2012 PCT/EP2012/058479**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12152805**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12719387 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2707431**

54 Título: **Composiciones termoplásticas ignífugas de moldeo**

30 Prioridad:

10.05.2011 EP 11165454

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

KÖNIG, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 604 186 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones termoplásticas ignífugas de moldeo

5 La invención se refiere a una composición termoplástica ignífuga de moldeo a base de poliamidas alifáticas, al procedimiento para su preparación y a su uso para la producción de cuerpos moldeados, fibras o láminas, así como a los cuerpos moldeados, fibras o láminas producidas a partir de la misma.

10 El empleo de fenoxifosfacenos cíclicos en composiciones ignífugas de resina de poliamida es conocido del estado de la técnica. El documento EP-A-2 100 919 se refiere a resinas ignífugas de poliamida que además de una resina de poliamida contienen un material inhibidor de llama que contiene fósforo y fibras de vidrio. La sustancia que contiene fósforo puede seleccionarse de productos de reacción de melamina con ácido fosfórico, de sales de (di)fosfinato, así como compuestos de fosfaceno, principalmente compuestos de fenoxifosfaceno cíclico. Los ejemplos muestran el empleo de fenoxifosfacenos o alternativamente de mezclas de polifosfato de melamina y etilmetilfosfinato de aluminio en poliamida que contiene MXD6 principalmente.

15 El documento US-A-2010/0261818 se refiere a composiciones de poliamida ignífugas, libres de halógeno, que pueden emplearse en aplicaciones eléctricas. Las resinas de poliamida contienen un fosfinato, un fosfaceno y opcionalmente un compuesto sinérgico inhibidor de llama, seleccionados de óxidos especiales. Como fosfacenos cíclicos pueden emplearse, por ejemplo, fenoxifosfacenos.

20 El documento WO 2010/087193 A1 divulga una composición de resina de poliamida reforzada con fibras de vidrio que se obtiene fundiendo y amasando una mezcla, en la cual se agregan 30-70 partes en peso de haces de fibra de vidrio (C) que se componen de fibras de vidrio con un corte transversal plano y un grado de planitud de 1,5-8 y una pérdida por combustión a 625°C durante 0,5 horas de no más de 0,8 % en peso, a 25-50 partes en peso de una resina de poliamida (A) y 2-20 partes en peso de un agente ignífugo que contiene fósforo (B) el cual no es fósforo rojo.

25 Sin embargo, el efecto ignífugo de las composiciones de poliamida ignífugas conocidas previamente no es suficiente todavía para todas las aplicaciones. Principalmente las composiciones de moldeo no cumplen el reglamento de la UL94 para especímenes con un espesor de muestra de 0,4 mm, especialmente después de almacenar a temperaturas elevadas.

Es objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de moldeo termoplásticas, que contienen poliamida, ignífugas, que presentan una clasificación mejorada de protección anti-incendios en comparación con las composiciones de moldeo previamente conocidas, principalmente después de almacenar a temperaturas elevadas.

30 El objeto se logra de acuerdo con la invención mediante una composición termoplástica de moldeo que se compone de

a) 45 a 87 % en peso de al menos una poliamida, o copoliamida, alifática en calidad de componente A,

b) 2 a 10 % en peso de al menos un fenoxifosfaceno cíclico con al menos 3 unidades de fenoxifosfaceno en calidad de componente B,

35 c) 8 a 17 % en peso de al menos una sal de (di)fosfinato en calidad de componente C,

d) 1 a 15 % en peso de polifosfato de melamina en calidad de componente D,

e) 0,1 a 5 % en peso de borato de zinc en calidad de componente E,

f) 0 a 20 % en peso de al menos un polímero modificador de resistencia al impacto en calidad de componente F,

g) 0 a 50 % en peso de fibras de vidrio en calidad de componente G,

40 h) 0 a 30 % en peso de otros aditivos en calidad de componente H,

y la cantidad total de los componentes A a F da como resultado 100 % en peso.

45 De acuerdo con la invención se ha encontrado que la combinación de al menos un fenoxifosfaceno cíclico con al menos tres unidades de fenoxifosfaceno, de al menos una sal de (di)fosfinato y de al menos un producto de reacción de melamina con un ácido fosfórico en proporciones especiales de cantidad conduce a una clasificación mejorada de protección anti-incendios de las composiciones de poliamida provistas con tal combinación, principalmente después de almacenamiento a temperaturas elevadas. La clasificación mejorada anti-incendios se presenta principalmente en la UL 94 para especímenes con un espesor de muestra de 0,4 mm. Se cumple el reglamento de la

UL 94 para especímenes con un espesor de 0,4 mm, principalmente después de almacenamiento durante 7 días a 70 °C.

5 Este efecto se presenta por una parte al comparar las composiciones de moldeo de la invención con composiciones de moldeo conocidas que sólo contienen sal de (di)fosfinato y polifosfatos de melamina pero no contienen fenoxifosfaceno cíclico. Este efecto es todavía más fuerte en comparación con masas de moldeo que contienen una sal de (di)fosfinato y un fenoxifosfaceno cíclico, pero no polifosfato de melamina.

De esta manera, el efecto ignífugo de la composición de poliamida puede mejorarse ostensiblemente mediante una combinación de los componentes previos B, C y D.

Los componentes individuales de la composición termoplástica de moldeo se describen a continuación.

10 Componente A

En calidad de componente A se emplean 45 a 87 % en peso, principalmente 55 a 80,3 % en peso de al menos una poliamida o copoliamida alifática.

15 La cantidad mínima pueden ser de 46% en peso de acuerdo con una forma de realización de la invención. La cantidad máxima se encuentra en presencia del componente E en las cantidades indicadas más adelante, en 86,8 % en peso, principalmente 79,8 % en peso. Estos valores se producen dando como resultado 100% en peso de las cantidades mínimas de los componentes B a E en su presencia con la cantidad máxima del componente A.

20 Las poliamidas empleadas de acuerdo con la invención se preparan mediante reacción de monómeros de partida los cuales se seleccionan, por ejemplo, de ácidos dicarboxílicos y diaminas o sales de los ácidos dicarboxílicos y las diaminas, de ácidos aminocarboxílicos, aminonitrilos, lactamas y mezclas de los mismos. En este caso pueden ser los monómeros de partida de poliamidas alifáticas cualesquiera. Las poliamidas pueden ser amorfas, cristalinas o parcialmente cristalinas. Las poliamidas pueden presentar además viscosidades de pesos moleculares adecuados cualesquiera. Particularmente son adecuadas las poliamidas con estructura alifática, parcialmente cristalina y amorfa de cualquier tipo.

25 Tales poliamidas presentan en general un índice de viscosidad de 90 a 350, preferiblemente de 110 a 240 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307.

30 Se prefieren resinas semi-cristalinas o amorfas con un peso molecular (valor medio en peso) de al menos 5.000, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos de patentes estadounidenses 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 y 3 393 210. Ejemplos de estos son poliamidas que se derivan de lactamas con 7 a 11 miembros en el anillo, tal como policaprolactama y policaprilolactama, así como poliamidas que se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

Como ácidos dicarboxílicos pueden emplearse ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, principalmente 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Como ácidos pueden mencionarse aquí ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dodecandioico (= ácido decandicarboxílico).

35 Como diaminas son adecuadas principalmente alcandiaminas con 2 a 12, principalmente 6 a 8 átomos de carbono así como di-(4-aminociclohexil)-metano o 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano.

Poliamidas preferidas son polihexametilenadipamida (PA 66) y polihexametilensebacamida (PA 610), policaprolactama (PA 6) así como copoliamidas 6/66, principalmente con una fracción de 5 a 95 % en peso unidades de caprolactama. Particularmente se prefieren PA 6, PA 66 y copoliamidas 6/66.

40 Además también pueden mencionarse poliamidas que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a temperatura elevada (poliamida-4,6). En los documentos EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524 se describen, por ejemplo, procedimientos de preparación para poliamidas de esta estructura.

Otros ejemplos son poliamidas que pueden obtenerse mediante copolimerización de dos o más de los monómeros previamente mencionados, o mezclas de varias poliamidas, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

45 El siguiente listado, no definitivo, contiene las poliamidas mencionadas así como otras en el contexto de la invención (entre paréntesis se indican los monómeros):

PA 26 (Etilendiamina, ácido adípico)

PA 210 (Etilendiamina, ácido sebácico)

PA 46 (Tetrametilendiamina, ácido adípico)

PA 66 (Hexametilendiamina, ácido adípico)

PA 69 (Hexametilendiamina, ácido azelaico)

PA 610 (Hexametilendiamina, ácido sebácico)

5 PA 612 (Hexametilendiamina, ácido decandicarboxílico)

PA 613 (Hexametilendiamina, ácido undecandicarboxílico)

PA 1212 (1,12-Dodecandiamina, ácido decandicarboxílico)

PA 1313 (1,13-Diaminotridecano, ácido undecandicarboxílico)

PA 4 (Pirrolidona)

10 PA 6 (ϵ -Caprolactama)

PA 7 (Etanolactama)

PA 8 (Caprillactama)

PA 9 (Ácido 9-aminononanoico)

PA11 (Ácido 11-aminoundecanoico)

15 PA12 (Laurinlactama)

Estas poliamidas y su producción son conocidas. El experto en la materia encuentra detalles para su producción en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Edición, volumen 19, páginas 39-54, editorial Chemie, Weinmann 1980, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, páginas 179-206, editorial VCH Verlag, Weinheim 1992, y en Stoeckert, Kunststofflexikon [Léxico de plásticos], páginas 425-428, editorial Hanser Verlag Múnich 1992 (entrada "Polyamide" y siguientes).

20

Se emplean de manera particularmente preferida poliamida-6 o poliamida-66.

Además, de acuerdo con la invención es posible prever compuestos de funcionalización en las poliamidas que sean capaces de enlazar grupos carboxilo o amino que tienen, por ejemplo, al menos un grupo carboxilo, hidroxilo o amino. Preferentemente son monómeros con efecto de ramificación que presentan, por lo menos, tres grupos carboxilo o amino, monómeros que son capaces de enlazar grupos carboxilo o amino, por ejemplo, mediante grupos epoxi, hidroxilo, isocianato, amino y/o carboxilo y presentan grupos funcionales seleccionados de hidroxilo, éter, éster, amida, imina, imida, halógeno, ciano y ministro, enlaces dobles o triples de C-C son capaces de enlazar grupos carboxilo o amino.

25

Empleando los compuestos de funcionalización puede ajustarse libremente, en intervalos amplios, el espectro de propiedades de las poliamidas preparadas.

30

A manera de ejemplo pueden emplearse compuestos de triacetona-diamina como monómeros de funcionalización. Estos son preferentemente 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o 4-amino-1-alkuil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, en los cuales el grupo alquilo tiene 1 a 18 átomos de C o es reemplazado por un grupo bencilo. El compuesto de triacetona-diamina está presente en una cantidad preferentemente de 0,03 a 0,8 % molar, de modo particularmente preferible de 0,06 a 0,4 % molar, cada caso respecto de 1 mol de grupos de amida de la poliamida. Para una descripción adicional puede remitirse al documento DE-A-44 13 177.

35

Como otros monómeros de funcionalización también pueden usarse en los compuestos empleados habitualmente como reguladores, tales como ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos. Para una descripción también puede remitirse al documento DEA-44 13 177.

40 Componente B

En calidad de componente B se emplean 2 (o 3) a 10 % en peso, principalmente 2,5 (o 3,5) a 7,5 % en peso, por ejemplo 4 a 7,5 % en peso, de al menos un fenoxifosfaceno con al menos tres unidades de fenoxifosfaceno. Fenoxifosfacenos correspondientes se describen, por ejemplo, en el documento US 2010/0261818 en los párrafos [0051] a [0053]. Puede remitirse principalmente a la fórmula (I). Además, se describen fenoxifosfacenos cíclicos correspondientes en el documento EP-A-2 100 919, principalmente en los párrafos [0034] a [0038]. La producción

45

puede efectuarse tal como se describe en el documento EP-A-2 100 919, en el párrafo [0041]. De acuerdo con una forma de realización de la invención los grupos fenilo en los fenoxifosfacenos cíclicos pueden sustituirse por residuos de alquilo de C₁₋₄. Preferiblemente son residuos de fenilo puros. Para una descripción adicional de los fosfacenos cíclicos puede remitirse a Römpp Chemie-Lexikon, 9. Edición, entrada "Phosphazene". La preparación se efectúa, por ejemplo, por medio de ciclofosfaceno, el cual puede obtenerse a partir de PCl₅ y NH₄Cl, en cuyo caso los grupos de cloro en el ciclofosfaceno se reemplazan por grupos fenoxi mediante reacción con fenol.

El compuesto de fenoxifosfaceno cíclico puede prepararse, por ejemplo, tal como se describe en "Phosphorus-Nitrogen Compounds" (Academic Press, 1972), H. R. Allcock y en "Inorganic Polymers" (Prentice Hall International, Inc., 1992), J. E. Mark, H. R. Allcock y R. West.

- 10 El componente B es preferiblemente una mezcla de fenoxifosfacenos cíclicos con tres y cuatro unidades de fenoxifosfaceno. En este caso, la proporción de peso de los anillos que contienen tres unidades de fenoxifosfaceno a cuatro unidades de fenoxifosfaceno es preferiblemente de alrededor de 80:20. También pueden estar presentes anillos más grandes de las unidades de fenoxifosfaceno, aunque en cantidades más pequeñas. Los fenoxifosfacenos cíclicos adecuados pueden obtenerse en Fushimi Pharmaceutical Co., Ltd., bajo la denominación Rabittle® FP-100. Se trata de una sustancia blanca mate/amarillenta con un punto de fusión de 110°C, un contenido de fósforo de 13,4 % y un contenido de nitrógeno de 6,0 %. La fracción de tres unidades de fenoxifosfaceno es de al menos 80 % en peso.

Componente C

- 20 En calidad de componente C se emplean 8 a 17 % en peso, principalmente 12,2 a 14 % en peso de al menos una sal de (di)fosfinato. Para una descripción de sales adecuadas de (di)fosfinato puede remitirse al documento EP-A-2 100 919, principalmente los párrafos [0027] a [0032].

- 25 Sales adecuadas de fosfinato presentan la fórmula general $[R^1R^2P(=O)-O]_mMm^+$. (Di)fosfinatos adecuados tienen la fórmula general $[O-P(=O)R^1-O-R^3-O-P(=O)R^2-O]_2nMxm^+$, en la cual R¹ y R² significa independientemente uno de otro residuos lineales o ramificados de alquilo de C₁₋₄ o residuos de arilo de C₆₋₁₀, R³ significa un residuo lineal o ramificado de alquilo de C₁₋₁₀, residuo de arileno de C₆₋₁₀, residuo de alquilarileno de C₇₋₁₀ o residuos de arilalquilo de C₇₋₁₀, M significa Ca, Mg, Al o Zn, m significa la valencia de M, determinada como 2n = mx, n significa el valor 1 o 3 y x significa el valor 1 o 2. Siempre que m o n presenten un valor de 2 o más, los residuos R¹ a R³ pueden seleccionarse libremente en cualquier posición.

- 30 Ejemplos de sales adecuadas de ácido fosfínico son dimetilfosfinato, etilmetilfosfinato, dietilfosfinato, metil-n-propilfosfinato, metandi(metilfosfinato), benceno-1,4-di(metilfosfinato), metilfenilfosfinato y difenilfosfinato. El componente metálico M es un ion de calcio, ion de magnesio, ion de aluminio o ion de zinc.

- 35 Sales adecuadas de fosfinato son, por ejemplo, dimetilfosfinato de calcio, dimetilfosfinato de magnesio, dimetilfosfinato de aluminio, dimetilfosfinato de zinc, etilmetilfosfinato de calcio, etilmetilfosfinato de magnesio, etilmetilfosfinato de aluminio, etilmetilfosfinato de zinc, dietilfosfinato de calcio, dietilfosfinato de magnesio, dietilfosfinato de aluminio, dietilfosfinato de zinc, metil-n-propilfosfinato de calcio, metil-n-propilfosfinato de magnesio, metil-n-propilfosfinato de aluminio, metil-n-propilfosfinato de zinc, metilfenilfosfinato de calcio, metilfenilfosfinato de magnesio, metilfenilfosfinato de aluminio, metilfenilfosfinato de zinc, difenilfosfinato de calcio, difenilfosfinato de magnesio, difenilfosfinato de aluminio y difenilfosfinato de zinc.

- 40 Ejemplos de sales adecuadas de difosfinato son metandi(metilfosfinato) de calcio, metandi(metilfosfinato) de magnesio, metandi(metilfosfinato) de aluminio, metandi(metilfosfinato) de zinc, benceno-1,4-di(metilfosfinato) de calcio, benceno-1,4-di(metilfosfinato) de magnesio, benceno-1,4-di(metilfosfinato) de aluminio y benceno-1,4-di(metilfosfinato) de zinc.

- 45 De manera particularmente preferida se emplean sales de fosfinato, principalmente etilmetilfosfinato de aluminio, dietilfosfinato de aluminio y dietilfosfinato de zinc. De manera particularmente preferida se emplea dietilfosfinato de aluminio.

Las sales de (di)fosfinato pueden emplearse en cualquier tamaño de grano adecuado, véase el documento EP-A-2 100 919, párrafo [0032].

Componente D

- 50 En calidad de componente D se emplean 1 a 15 % en peso, preferiblemente 3 a 10 % en peso, principalmente 5 a 7 % en peso de polifosfato de melamina. Para una descripción del componente D puede remitirse al documento EP-A-2 100 919, párrafos [0024] a [0026].

De manera particularmente preferida se emplea polifosfato de melamina que puede obtenerse mediante condensación de fosfato de melamina calentando en una atmósfera de nitrógeno. El polifosfato de melamina presenta la fórmula general $(C_3H_6N_6 HPO_3)_n$.

5 El componente de ácido fosfórico en el fosfato de melamina es, por ejemplo, ácido orto-fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico o ácido tetrafosfórico. Particularmente se prefiere un polifosfato de melamina que se obtiene mediante condensación de un producto de adición de ácido orto-fosfórico o ácido pirofosfórico con melamina. El grado de condensación del polifosfato de melamina es preferiblemente 5 o más grande. El polifosfato de melamina también puede ser de modo alternativo una sal de adición equimolar de ácidos polifosfóricos con melamina. Además de ácido polifosfórico con forma de cadena, también puede emplearse ácido polimetafosfórico cíclico. Las sales de adición de polifosfato de melamina por lo regular es un polvo que se obtiene mediante reacción de una suspensión acuosa de una mezcla de melamina con ácido polifosfórico y a continuación filtración, lavado y secado. El tamaño de grano del polifosfato de melamina puede ajustarse en límites amplios; para esto también puede remitirse al documento EP-A-2 100 919, párrafo [0026].

Componente E

15 En calidad de componente E se emplea borato de zinc. La cantidad mínima es de 0,1 % en peso, preferiblemente 0,2 % en peso, principalmente 0,5 % en peso. La cantidad posible máxima de la poliamida del componente A se disminuye en presencia del borato de zinc de manera correspondiente de modo que la cantidad total de los componentes A a H da como resultado 100 % en peso.

20 Los componentes B a E pueden emplearse en las cantidades indicadas previamente. La cantidad total de los componentes B a E, respecto de la composición termoplástica de moldeo, es preferiblemente de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 10 a 40 % en peso, principalmente de 20 a 30 % en peso.

25 De acuerdo con la invención particularmente se prefiere la combinación de ciclofosfaceno con 3 o 4 unidades de fenoxifosfaceno con dietilfosfinato de aluminio, polifosfatos de melamina y, en tanto esté presente, borato de zinc en calidad de sistema ignífugo. Esta combinación específica conduce principalmente a las ventajas según la invención del comportamiento mejorado ante un incendio, principalmente del reglamento V0 según UL94 para espesores de especímenes de 0,4 mm, especialmente después de almacenamiento a 70 °C durante 7 días.

Componente F

30 En calidad de componente F se emplean 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, principalmente 0 a 8 % en peso, de al menos un polímero modificador de resistencia al impacto. En tanto esté presente un polímero modificador de resistencia al impacto, la cantidad mínima es de 0,1 % en peso, preferiblemente de 1 % en peso, principalmente de 3 % en peso. La cantidad máxima posible del componente A se disminuye de manera correspondiente de modo que la cantidad total de los componentes A a H da como resultado 100 % en peso. El componente F no tiene que utilizarse conjuntamente, pero su empleo puede conducir a una capacidad de resistencia al impacto mejorada en las composiciones de poliamida obtenidas. Son polímeros modificadores de resistencia al impacto con los cuales normalmente se proveen las poliamidas del componente A para hacer resistentes al impacto. Preferiblemente es un elastómero, por ejemplo cauchos naturales o sintéticos u otros elastómeros.

40 Como cauchos sintéticos que pueden emplearse pueden mencionarse caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de hidrina (ECO), caucho de acrilato (ASA). También pueden emplearse cauchos de silicona, cauchos de polioxiálquilenos y otros cauchos.

Como elastómero termoplástico pueden mencionarse el poliuretano termoplástico (TPU), copolímeros en bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros en bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros en bloques de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o copolímeros en bloques de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS).

45 Además pueden emplearse resinas como polímeros mezclados, por ejemplo resina de uretano, resina de acrílico, resina de flúor, resina de silicona, resina de imida, resina de amidimida, resina epoxi, resina de urea, resina alquídica o resina de melamina.

50 Como polímero mezclado también pueden considerarse además copolímeros de etileno, por ejemplo copolímeros de etileno y 1-octeno, 1-buteno o propileno, tal como se describen en el documento WO 2008/074687. Los pesos moleculares de polímeros de etileno- α -olefina de este tipo se encuentran preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 500.000 g/mol, preferiblemente entre 15.000 y 400.000 g/mol (promedio en número del peso molecular). También pueden emplearse poliolefinas puras como polietileno o polipropileno.

Para poliuretanos adecuados puede remitirse a los documentos EP-B-1 984 438, DE-A-10 2006 045 869 y EP-A-2 223 904.

Otras resinas termoplásticas adecuadas se relacionan en el documento JP-A-2009-155436 en el párrafo [0028].

Otros polímeros adecuados como componente F se mencionan en el documento EP-A-2 100 919 en el párrafo [0044].

- 5 En calidad de componente F de manera particularmente preferida se emplean los copolímeros de etileno y acrilatos, ácido acrílico y/o anhídrido maleico. De modo particularmente preferido se emplean copolímeros de etileno, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y anhídrido maleico. Un copolímero correspondiente se encuentra disponible bajo la denominación Lupolen® KR1270 de BASF SE.

Componente G

- 10 En calidad de componente G las composiciones termoplásticas de moldeo contienen 0 a 50 % en peso, en caso de estar presentes 1 a 50 % en peso, preferentemente 10 a 35 % en peso, principalmente 20 a 30 % en peso, por ejemplo aproximadamente 25 % en peso de fibras de vidrio. En tal caso pueden emplearse fibras de vidrio adecuadas cualesquiera como vidrio cortado o en forma de haces de fibras. Las fibras de vidrio cortado presentan preferiblemente un diámetro de aproximadamente 10 µm. Las fibras de vidrio pueden ser tratadas superficialmente, por ejemplo ser silanizadas. Particularmente ventajoso es el uso conjunto de las fibras de vidrio.

15 Componente H

- 20 En calidad de componente H las composiciones termoplásticas de moldeo según la invención pueden contener 0 a 30 % en peso de otros aditivos. Estos aditivos pueden ser materiales de carga adicionales, estabilizantes, retardantes de oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes ignífugos, agentes para deslizamiento y para desmoldar, colorantes tales como inóviles y pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, etc. Para una descripción más detallada de los aditivos posibles puede remitirse al documento WO 2008/074687, páginas 31 a 37.

- 25 Preferentemente se encuentran presentes 0,1 a 20 % en peso del componente H (la cantidad del componente A se disminuye de manera correspondiente), y el componente H contiene estabilizantes y lubricantes. Por ejemplo es posible emplear óxido de zinc como estabilizante y emplear estearato de calcio como lubricante. Pueden emplearse antioxidantes para las composiciones de moldeo de poliamida, por ejemplo los antioxidantes que se venden bajo la marca Irganox®.

Como otros materiales de carga se toman en consideración fibras de carbono, fibras de poliamida aromática y otros materiales de carga como fibras de yeso, silicatos de calcio sintéticos, caolín, caolín calcinado, wolastonita, talco y creta.

- 30 Además de los agentes ignífugos de los componentes B a E también pueden utilizarse conjuntamente otros agentes ignífugos como aditivos del componente H, por ejemplo a base de triazinas, hidratos de metal y siliconas. Un material ignífugo típico a base de triazinas es cianurato de melamina.

- 35 Otros materiales aditivos ignífugos pueden ser compuestos de metal como hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de zinc, óxido de hierro y óxido de boro; véase también el documento EP-A-2 100 919, párrafos [0046] a [0048].

Otros materiales ignífugos con efecto sinérgico se mencionan, por ejemplo, en el documento US 2010/0261818 en los párrafos [0064] y [0065].

De acuerdo con una forma de realización de la invención no se emplean, además de los componentes B a E, otros agentes ignífugos.

- 40 La preparación de las composiciones de moldeo según la invención se efectúa mezclando los componentes A a H. Para esto se emplea de manera conveniente un extrusor, por ejemplo un extrusor de un tornillo o de dos tornillos u otros dispositivos convencionales para clasificación, como molinos Brabender o molinos Banbury.

En este caso la frecuencia de mezclado de los componentes individuales puede seleccionarse libremente. Preferiblemente se emplea una mezcla de los componentes C, D y E.

- 45 Las composiciones de molde o según la invención se caracterizan por una inhibición mejorada de la llama principalmente en espesores de muestras de 0,4 mm y después de almacenamiento. Son adecuadas para la producción de cuerpos de moldeo, fibras o láminas.

La invención también se refiere a cuerpos moldeados, fibras o láminas correspondientes hechas de las composiciones termoplásticas previamente descritas.

La invención se explicará más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los siguientes componentes se emplearon en las composiciones según la invención:

Componente A: Poliamida-66 (Ultramid®A24 E de BASF SE)

5 Componente B: Hexafenoxi-ciclofosfaceno (Rabitle® FP 110 de Fushimi Co.)

Componente C/D/E: mezcla de 12,7 % en peso de dietilfosfinato de aluminio, 6,3 % en peso de polifosfato de melamina y 1 % en peso de borato de zinc, y los datos de cantidades se refieren a toda la composición de moldeo, es decir dan como resultado 20% en peso, y en esta cantidad se encuentra la combinación en la composición de moldeo (Exo-lit® OP 1312 de Clariant)

10 Componente G: fibras de vidrio (OCF 1110 con un diámetro medio de 10 µm)

Componente H: (Antioxidante 1098 de Great Lakes)

Lubricante: estearato de aluminio (Alugel® 30 DF de Bärlocher)

Las composiciones de la composición de moldeo comparativa V1, que no contiene ciclofosfaceno, y las composiciones de moldeo según la invención de los ejemplos 2, 3 y 4 se recopilan en la siguiente tabla 1.

15 Tabla 1

Ejemplo	1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]
Ultramid A24E	54,45	51,95	49,45	46,95
GF OCF 1110	25,00	25,00	25,00	25,00
Exolit OP1312	20,00	20,00	20,00	20,00
AL-estearato Alugel 30 DF	0,20	0,20	0,20	0,20
Antioxidans 98 Granulado	0,35	0,35	0,35	0,35
FP-110		2,50	5,00	7,50

La formación de la composición se efectuó en un extrusor ZSK25 F41 a una velocidad de tornillo de 370 min⁻¹, un rendimiento de 28 kg/h, aplicando una presión de 200 mbar abs. El extrusor fue operado a una temperatura de 280°C.

20 Los especímenes para ensayos de combustión de acuerdo con UL94 se prepararon tal como se describe en el documento EP-A-2 100 919. Se produjeron especímenes con un espesor de 0,4 mm y 0,8 mm.

Las propiedades mecánicas de los especímenes se determinó según las siguientes normas:

módulo elástico - tracción verificado según DIN EN ISO 527-1/-2

tensión de ruptura verificada con 5 mm/min según DIN EN ISO 527-1/-2

25 alargamiento a la ruptura verificada con 5 mm/min según DIN EN ISO 527-1/-2

resistencia al impacto Charpy verificada a 23°C según DIN EN ISO 179

Los resultados de los estudios mecánicos y de los ensayos de combustión se recopilan en la siguiente tabla 2. En tal caso se realizaron ensayos de combustión en los dos espesores diferentes 0,4 mm y 0,8 mm a los 2d, a 23°C y a los 7d a 70°C. Los resultados se recopilan en la siguiente tabla 2.

30 Tabla 2

Ejemplo	1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]
Presión de llenado UL94 0,4mm [bar]	1127,00	1053,00	995,90	943,40
E-Módulo [MPa]	9530,00	8672,00	8616,00	/
Tensión de ruptura (σ _B) [MPa]	139,65	128,40	125,12	/
Alargamiento de ruptura (ε _B) [MPa]	2,77	2,94	3,00	/
Charpy aprox. 23°C [kJ/m ²]	61,00	59,80	62,00	/
UL94 0,4 mm (2d, 23°C)	1	2	3	4
Duración total post-combustión	48,6	27,2	20,1	18,1
Inflamación algodón de fondo	2	1	0	0
Duración post-combustión > 30 s	0	0	0	0

Ejemplo	1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]
Clasificación UL 94	V2	V2	V0	V0
UL94 0,4 mm (7d, 70°C)	1	2	3	4
Duración total post-combustión	33,7	48,6	26,2	18,3
Inflamación algodón de fondo	3	0	0	0
Duración post-combustión > 30 s	0	0	0	0
Clasificación UL 94	V2	V0	V0	V0
Presión de llenado UL94 0,8 mm [bar]	637,7	573,2	484,8	298,5
UL94 0,8 mm (2d, 23°C)	1	2	3	4
Duración total post-combustión	27,1	21,5	18,3	16,9
Inflamación algodón de fondo	0	0	0	0
Duración post-combustión > 30 s	0	0	0	0
Clasificación UL 94	V0	V0	V0	V0
UL94 0,8mm (7d, 70°C)	1	2	3	4
Duración total post-combustión	34,9	22,7	11,8	10,5
Inflamación algodón de fondo	0	0	0	0
Duración post-combustión > 30s	0	0	0	0
Clasificación UL 94	V0	V0	V0	V0

Tal como se infiere de los resultados para la clasificación de UL 94, mediante la combinación de fenoxifosfacenos con dietilfosfinato de aluminio y polifosfatos de melamina puede mejorarse ostensiblemente la clasificación según UL 94, principalmente para 0,4 mm (7d, 70 °C).

- 5 Para propósitos comparativos se realizó otra serie de ensayos en la cual en lugar de la mezcla de los componentes C/D/E solamente se empleó dietilfosfinato de aluminio (Exolit® OP 1230 de Clariant).

Los componentes A, B, G, H y el lubricante permanecieron sin modificarse. Las composiciones de estas composiciones de moldeo comparativas V1 a V4 se recopilan en la siguiente tabla 3:

Tabla 3

Ejemplo	V1	V2	V3	V4
Ultramid A24E	61,75	59,25	56,75	54,25
Fibras de vidrio OCF DS 1110	25,00	25,00	25,00	25,00
Exolit OP1230	12,70	12,70	12,70	12,70
Antioxidans 1098	0,35	0,35	0,35	0,35
Alugel 30 DF	0,20	0,20	0,20	0,20
Rabitle FP-110		2,50	5,00	7,50

10

La formación de la composición se efectuó tal como se describe para la composición en la tabla 1. La producción de los especímenes para los ensayos de combustión y la determinación de las propiedades mecánicas se efectuó también tal como se describió previamente.

- 15 Los resultados de las investigaciones mecánicas de los ensayos de combustión se recopilan en la siguiente tabla 4. En tal caso se realizaron ensayos de combustión en los dos espesores diferentes 0,4 mm y 0,8 mm a los 2d, a 23 °C y los 7d, a 70 °C.

Tabla 4

Ejemplo	V1	V2	V3	V4
MVR 275 °C 5 kg [cm ³ /10 min]	85,6	106	107	121
E-Módulo [MPa]	8702	8068	7679	7512
Tensión de ruptura (σ _B) [MPa]	146,2	137,4	132,3	127,3
Alargamiento de ruptura (ε _B) [MPa]	3,36	3,37	3,35	3,29
Charpy aprox. 23°C [kJ/m ²]	69	69,9	70,9	71,1
UL94 0,4 mm (2d, 23°C)				
Clasificación	V2	V2	V2	V1
Duración total post-combustión[s]	45	55	60	61
Duración total de combustión > 30 s	0	0	0	0
Inflamación de algodón de fondo	4	2	1	0

ES 2 604 186 T3

Ejemplo	V1	V2	V3	V4
UL94 0,4 mm (7d, 70°C)				
Clasificación	V--	V2	V2	V1
Duración total post-combustión[s]	34	42	57	74
Duración total de combustión > 30 s	0	0	0	0
Inflamación algodón de fondo	7	3	1	0
UL94 0,8 mm (2d, 23°C)				
Clasificación	V--	V--	V--	V2
Duración total post-combustión[s]	>147	>157	>142	133
Duración total de combustión > 30 s	2	1	1	0
Inflamación algodón de fondo	0	0	0	0
Conducta en combustión	-	-	-	-
UL94 0,8mm (7d, 70°C)				
Clasificación	V--	V--	V1	V--
Duración total post-combustión[s]	>147	>157	133	>115
Duración total de combustión > 30 s	3	1	0	1
Inflamación algodón de fondo	0	0	0	0

La denominación "V--" indica la suspensión del ensayo ignífugo según UL94; la duración de la combustión se encuentra en más de 30 segundos.

REIVINDICACIONES

1. Composición termoplástica de moldeo que se compone de
- a) 45 a 87 % en peso de al menos una poliamida, o copoliamida, alifática en calidad de componente A,
 - 5 b) 2 a 10 % en peso de al menos un fenoxifosfaceno cíclico con al menos 3 unidades de fenoxifosfaceno en calidad de componente B,
 - c) 8 a 17 % en peso de al menos una sal de (di)fosfinato en calidad de componente C,
 - d) 1 a 15 % en peso de polifosfato de melamina en calidad de componente D,
 - e) 0,1 a 5 % en peso de borato de zinc en calidad de componente E,
 - f) 0 a 20 % en peso de al menos un polímero modificador de resistencia al impacto en calidad de componente F,
 - 10 g) 0 a 50 % en peso de fibras de vidrio en calidad de componente G,
 - h) 0 a 30 % en peso de otros aditivos en calidad de componente H,
- en la cual la cantidad total de los componentes A a H da como resultado 100 % en peso.
2. Composición termoplástica de moldeo según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente A es poliamida-6, poliamida-66 o una copoliamida o mezcla de las mismas.
- 15 3. Composición termoplástica de moldeo según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el componente B es una mezcla de fenoxifosfacenos cíclicos con 3 y 4 unidades de fenoxifosfaceno.
4. Composición termoplástica de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en calidad de componente G se encuentran presentes 5 a 50 % en peso de fibras de vidrio.
- 20 5. Composición termoplástica de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en calidad de componente F se emplean copolímeros de etileno con acrilatos, ácido acrílico y/o anhídrido maleico.
6. Composición termoplástica de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en calidad de componente C se emplea al menos un dialquilfosfinato de aluminio.
7. Composición termoplástica de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la cantidad total de los componentes B a E es de 10 a 40 % en peso.
- 25 8. Procedimiento para la producción de composiciones termoplásticas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 7 por medio de mezcla de los componentes A a H.
9. Uso de una composición termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuerpos moldeados, fibras o láminas.
- 30 10. Cuerpos moldeados, fibras o láminas hechas de una composición termoplástica de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 7.