

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 612**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2006 E 06017758 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 1762592**

54 Título: **Masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas termoplásticas**

30 Prioridad:

03.09.2005 DE 102005041966

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

12.04.2017

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)**

**Brüningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**NASS, BERND;
HÖROLD, SEBASTIAN y
SCHACKER, OTTMAR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 608 612 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

Masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas termoplásticas

5 El presente invento se refiere a masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas termoplásticas con una alta ininflamabilidad y una alta estabilidad frente a filamentos incandescentes, a un procedimiento para su producción y su utilización.

10 En particular para polímeros termoplásticos, las sales de ácidos fosfínicos (los fosfinatos) se han manifestado como eficaces aditivos retardadores de la llama (documentos de patentes alemanas DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727). Los fosfinatos de calcio y aluminio han sido descritos como especialmente eficaces en poliésteres y perjudican a las propiedades como materiales de las masas de moldeo poliméricas menos que p.ej. las sales de metales alcalinos (el documento de patente europea (EP-A-0 699 708).

15 Además de ello se encontraron unas combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos nitrogenados, que actúan como agentes ignifugantes en toda una serie de polímeros de una manera más eficaz que los fosfinatos a solas (PCT/EP 97/01664 así como DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727). El documento DE-A-196 14 424 describe unos fosfinatos en unión con agentes sinérgicos nitrogenados en poliésteres y poliamidas. Entre otros compuestos se describen melamina y compuestos de melamina como agentes sinérgicos eficaces, que tienen incluso también un cierto efecto en determinados materiales termoplásticos pero que en combinación con fosfinatos son manifiestamente más eficaces.

Unas combinaciones de agentes ignifugantes se describen en los documentos EP-A-1 568 731 y de solicitud de patente internacional WO-A-02/28953.

20 El documento DE-A-199 33 901 describe unos fosfinatos en combinación con unos productos de reacción de melamina y ácido fosfórico (agentes ignifugantes con fósforo/nitrógeno), por ejemplo un polifosfato de melamina como agentes ignifugantes para poliésteres y poliamidas. Mediante la utilización de unos agentes ignifugantes, tal como se describen en ese documento DE-A-199 33 901, se puede influir sobre la estabilidad de la poliamida al realizar la elaboración en la masa fundida. La estabilidad al realizar la elaboración puede ser mejorada manifiestamente mediante la adición de unos compuestos de zinc tales como borato de zinc, óxido de zinc o estearato de zinc (PCT/EP 03/09434).

25 Para el mejoramiento de la estabilidad en la elaboración se pueden añadir, de acuerdo con ese documento PCT/EP 03/09434, también determinados óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, óxidos-hidróxidos mixtos, óxidos-hidróxidos-carbonatos, hidróxidos-silicatos o hidróxidos-boratos o unas mezclas de estas sustancias. Se pueden utilizar, por ejemplo, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de zinc, óxido de estaño-hidrato o hidróxido de manganeso.

35 La actividad de los fosfinatos y de los agentes sinérgicos nitrogenados o respectivamente de los productos de reacción de melamina y ácido fosfórico como agentes ignifugantes ha sido descrita esencialmente de acuerdo con el ensayo de comportamiento en incendios de acuerdo con el ensayo vertical UL 94. Para determinados usos de masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas en el sector de los aparatos domésticos tiene importancia sin embargo el corte en el ensayo de filamentos incandescentes de acuerdo con la norma IEC 60695-2-13 siendo deseable adicionalmente una alta ininflamabilidad. La actividad de las combinaciones según el documento DE-A-199 33 901 en poliamidas es satisfactoria en lo que se relaciona con la prueba en incendios según el ensayo vertical UL 94, mientras que la actividad en el ensayo de filamentos incandescentes según la norma IEC 60695-2-13 es todavía insuficiente para determinados usos.

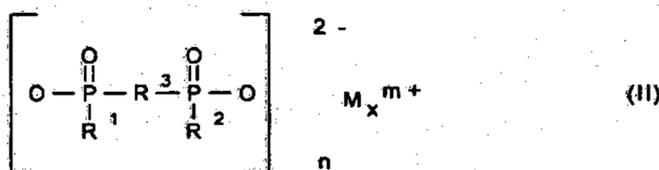
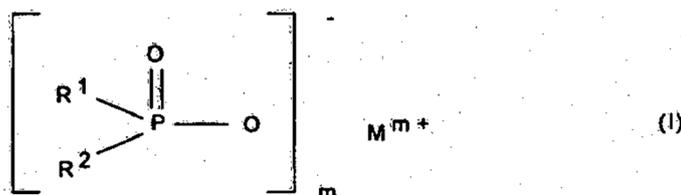
40 Fue por lo tanto una misión del presente invento poner a disposición unas masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas termoplásticas, que tengan al mismo tiempo una alta ininflamabilidad y una alta estabilidad en el ensayo de filamentos incandescentes. De manera sorprendente se encontró que unas masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas termoplásticas, en las que se utilizan unos fosfinatos con unos agentes sinérgicos nitrogenados o unos agentes ignifugantes con fósforo/nitrógeno mediando la simultánea adición de fibras de vidrio y talco, así como eventualmente la adición de unos compuestos de zinc y otros aditivos, cumplen ambos requisitos establecidos, mientras que unas correspondientes masas de moldeo, que contienen solamente o bien fibras de vidrio o talco, pero no la combinación de ambas sustancias aditivas, cumplen solamente uno de los dos requisitos establecidos.

45 Unas masas de moldeo de poliamidas que tienen tanto una alta ininflamabilidad como también una alta estabilidad frente a filamentos incandescentes, son ventajosas para un fabricante de materiales sintéticos, un formulador de materiales sintéticos o un usuario, puesto que la multiplicidad de tipos puede ser limitada a determinadas masas de moldeo de poliamidas o respectivamente a determinados tipos de poliamidas. Esto tiene en particular ventajas económicas, puesto que a causa de suprimirse el intercambio de productos de una masa de moldeo de poliamida a

otra, se suprimen por ejemplo períodos de tiempo para la limpieza y se pueden producir mayores cantidades de productos de una masa de moldeo de poliamida uniforme.

Son objeto del invento, por lo tanto, unas masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas termoplásticas, que contienen

- 5 como componente A de 30 a 70 % en peso de una poliamida termoplástica, como componente B de 2 a 20 % en peso de una sal de ácido fosfínico de la Fórmula (I) y/o de una sal de ácido difosfínico de la Fórmula (II) y/o sus polímeros



10

en las que

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

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

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

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

como componente C de 2 a 20 % en peso de un agente sinérgico nitrogenado o un agente ignífugo de fósforo/nitrógeno,

- 20 como componente D de 5 a 60 % en peso de un material de refuerzo fibroso,

como componente E de 2 a 30 % en peso de un material de carga,

como componente F de 0 a 5 % en peso de un compuesto de zinc orgánico o inorgánico o de unas mezclas de diferentes compuestos de zinc,

- 25 como componente G de 0 a 5 % en peso de unas sustancias aditivas y unos agentes auxiliares de la elaboración usuales, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes A hasta G.

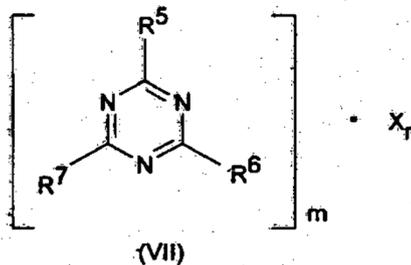
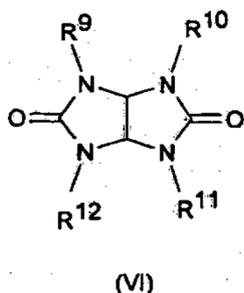
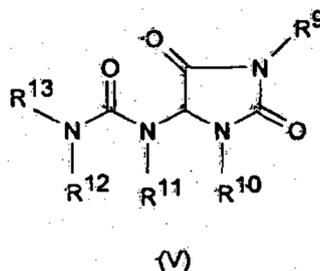
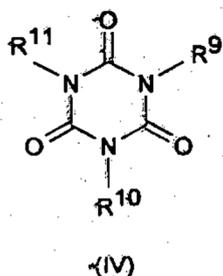
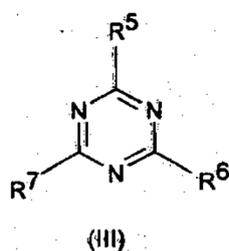
De manera preferida, en el caso de las poliamidas se trata de una poliamida 6, una poliamida 12, unas poliamidas parcialmente aromáticas y/o una poliamida 66, estando incluidas unas masas de moldeo que contienen unas poliamidas que son obtenibles por copolimerización de dos o más monómeros, o unas mezclas de varias poliamidas, siendo arbitraria la relación de mezcladura.

- 30 De manera preferida, R¹, R² del componente B son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

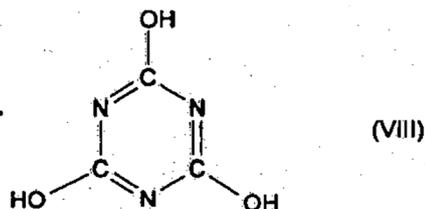
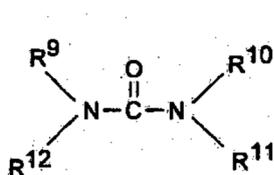
De manera preferida, R³ del componente B significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc.-butil-naftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

35

De manera preferida, en el caso del componente C se trata de un compuesto nitrogenado de las fórmulas (III) hasta (VIII),



5



en las que

R^5 hasta R^7 significan hidrógeno, un alquilo de C_1-C_8 , un cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5-C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o hidroxilo-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 N-alicíclico o N-aromático,

10

R^8 significa hidrógeno, un alquilo de C_1-C_8 , un cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5-C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o hidroxilo-alquilo de C_1-C_4 , alquenilo de C_2-C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1-C_8 , o arilo o arilalquilo de C_6-C_{12} ,

15

R^9 hasta R^{13} significan los mismos grupos que R^8 así como $-O-R^8$,

m y n significan independientemente uno de otro 1, 2, 3 o 4,

X significa unos ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III), o se trata de unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris (hidroxietilo) con unos ácidos policarboxílicos aromáticos.

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

20 De manera preferida, en el caso de los productos de condensación de la melamina se trata de melem, melam, melon y/o compuestos condensados en mayor grado de los mismos.

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

25 De manera preferida, en el caso de los productos de reacción se trata de fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(NH_4)_y H_{3-y} PO_4$ o resp. $(NH_4 PO_3)_z$ siendo y igual a 1 hasta 3 y z igual 1 hasta 10.000.

De manera preferida, en el caso del componente D se trata de fibras de vidrio, en particular de fibras cortas de vidrio o filamentos continuos (rovings).

De manera especialmente preferida, en el caso del componente E se trata de talco.

De manera preferida, en el caso del componente F se trata de óxido de zinc, borato de zinc, sulfuro de zinc, estearato de zinc y/o montanato de zinc.

5 De manera preferida, en el caso del componente G se trata de sustancias aditivas y agentes auxiliares de la elaboración tales como pigmentos, colorantes, ceras, agentes de nucleación, agentes auxiliares del deslizamiento y del desmoldeo, agentes plastificantes, agentes fotoprotectores, agentes estabilizadores, agentes antioxidantes, agentes desactivadores de metales, agentes antiestáticos o unas mezclas de tales aditivos.

10 De manera preferida, las masas de moldeo poliméricas conformes al invento contienen de 40 a 60 % en peso del componente A, de 4 a 15 % en peso del componente B, de 4 a 15 % en peso del componente C, de 15 a 30 % en peso del componente D, de 6 a 20 % en peso del componente E, de 0,1 a 2,5 % en peso del componente F o de sus mezclas y de 0,1 a 2,5 % en peso del componente G o de sus mezclas.

El invento se refiere también a la utilización de las masas de moldeo poliméricas conformes al invento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, para la producción de o en cuerpos moldeados tal como encuentran uso en la industria eléctrica.

15 Son apropiadas también unas poliamidas del tipo de aminoácidos y/o del tipo de una diamina y un ácido dicarboxílico, estando incluidas unas masas de moldeo que contienen unas poliamidas, que son obtenibles por copolimerización de dos o más monómeros, o unas mezclas de varias poliamidas, siendo arbitraria la relación de mezcla.

R^1 , R^2 del componente B pueden ser iguales o diferentes y significan un alquilo de C_1 - C_6 lineal o ramificado, y/o fenilo.

20 M del componente B es, lo mejor, Ca, Al o Zn.

Son apropiados como componente C también unos productos de condensación de la melamina.

En el caso del componente C se puede tratar también de unos productos de reacción de melamina con un ácido polifosfórico y/o de unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico o unas mezclas de los mismos, siendo preferido entonces un polifosfato de melamina.

25 En el caso del componente D se puede tratar también de fibras de carbono, fibras de titanato de potasio, fibras de aramida, fibras naturales, tejidos de vidrio, esterillas de vidrio y/o fibras de vidrio.

En el caso del componente E se puede tratar también de ácidos silícicos amorfos, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, caolín, dióxido de titanio, cuarzo pulverizado, mica, feldespato, wollastonita, silicatos y/o talco.

30 De manera preferida las masas de moldeo poliméricas conformes al invento contienen también de 30 a 70 % en peso del componente A, de 2 a 20 % en peso del componente B, de 2 a 20 % en peso del componente C, de 5 a 60 % en peso del componente D, de 2 a 30 % en peso del componente E, de 0 a 5 % en peso del componente F o de sus mezclas y de 0 a 5 % en peso del componente G o de sus mezclas.

35 De manera además preferida, las masas de moldeo poliméricas conformes al invento contienen también de 35 a 65 % en peso del componente A, de 3 a 18 % en peso del componente B, de 3 a 18 % en peso del componente C, de 10 a 35 % en peso del componente D, de 5 a 25 % en peso del componente E, de 0 a 3 % en peso del componente F o de sus mezclas y de 0 a 3 % en peso del componente G o de sus mezclas.

40 En particular, las masas, de moldeo poliméricas conformes al invento contienen con frecuencia de 40 a 60 % en peso del componente A, de 4 a 15 % en peso del componente B, de 4 a 15 % en peso del componente C, de 15 a 30 % en peso del componente D, de 6 a 20 % en peso del componente E, de 0 a 2,5 % en peso del componente F o de sus mezclas y de 0 a 2,5 % en peso del componente G o de sus mezclas.

45 En el caso de un apropiado procedimiento para la producción de masas de moldeo poliméricas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15, se añaden los componentes A, B, C, y eventualmente E y F dentro de una extrusora de husillos gemelos a través del paso de dosificación principal o respectivamente lateral, siendo añadido el componente D a través un paso de dosificación lateral por separado.

El procedimiento se puede realizar de tal manera que varios componentes B, C y eventualmente E y F sean mezclados físicamente antes de la adición a la extrusora de husillos gemelos.

El invento se refiere también a la utilización de las masas de moldeo poliméricas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 25 para la producción de o en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras.

De manera preferida, en el caso de los cuerpos moldeados se trata de interruptores o piezas de interruptores, contactores, interruptores de protección, cuerpos de bobinas, enchufes, regletas de enchufes, cajas de fusibles o 5 cajas de interruptores de protección.

De manera sorprendente, se encontró que unas masas de moldeo conformes al invento constituidas a base de unas poliamidas, unos fosfinatos, unos agentes sinérgicos nitrogenados o unos agentes ignífugantes con fósforo y nitrógeno, fibra de vidrio y talco y eventualmente un compuesto de zinc tienen una mejorada estabilidad frente a 10 filamentos incandescentes al mismo tiempo que una alta ininflamabilidad, mientras que unas masas de moldeo constituidas a base de poliamidas, fosfinatos y/o agentes ignífugantes con fósforo/nitrógeno, que adicionalmente contienen o bien solamente fibras de vidrio o talco y eventualmente un compuesto de zinc, tienen o bien una más pequeña ininflamabilidad o una más pequeña estabilidad frente a filamentos incandescentes.

Como componente A, las masas de moldeo conformes al invento contienen de 30 a 70 % en peso de una poliamida termoplástica tal como ha sido descrita p.ej. en el documento DE-A-199 20 276. De manera preferida, en el caso de 15 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, una poliamida 12, unas poliamidas parcialmente aromáticas y/o una poliamida 66. Las masas de moldeo pueden, sin embargo, contener también unas poliamidas, que son obtenibles mediante una copolimerización de dos o más monómeros, o contienen unas mezclas de varias poliamidas, siendo arbitraria la relación de mezcladura.

Como bases nitrogenadas protonadas se entienden de manera preferida las bases protonadas de amoníaco, melamina, trietanolamina, en particular de NH_4^+ .

Unos apropiados fosfinatos son descritos en el documento PCT/WO 97/39053 al que se hace expresamente referencia.

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

Unos productos de condensación de la melamina son p.ej. melem, melam o melon o respectivamente unos 25 compuestos condensados en mayor grado de este tipo así como unas mezclas de los mismos y se pueden producir p.ej. mediante un procedimiento como ha sido descrito en el documento WO-A-96/16948.

De manera preferida, en el caso de los agentes ignífugantes con fósforo/nitrógeno se trata de unos productos de 30 reacción de la melamina con un ácido fosfórico o con unos ácidos fosfóricos condensados o respectivamente unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con un ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados así como unas mezclas de los mencionados productos.

Como los productos de reacción con un ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados se entienden unos 35 compuestos que resultan por reacción de melamina o de los compuestos de melamina condensados, tales como melam, melem o melon, etc., con un ácido fosfórico. Ejemplos de ellos son fosfato de dimelamina, pirofosfato de dimelamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon o respectivamente unas polisales mixtas tal como se describen p.ej. en el documento WO-A-96/16948.

Como componente D las masas de moldeo conformes al invento contienen de 5 a 60 % en peso de un material de 40 refuerzo fibroso. Unos preferidos materiales de refuerzo fibrosos son fibras de carbono, fibras de titanato de potasio, fibras de aramida, fibras naturales, tejidos de vidrio, esterillas de vidrio y de manera especialmente preferida fibras de vidrio. Para la mejor compatibilidad con la poliamida termoplástica las fibras de vidrio pueden ser provistas de modificaciones superficiales tal como un apresto y un agente mediador de adhesión. La incorporación de estas fibras de vidrio puede efectuarse tanto en forma de fibras cortas de vidrio como también en forma de filamentos continuos (rovings). Las fibras de vidrio utilizadas tienen un diámetro situado en el intervalo de 5 a 25 μm y en la pieza 45 moldeada por inyección acabada la longitud media de partículas de las fibras de vidrio está situada en el intervalo de 0,1 a 2 mm.

Como componente E las masas de moldeo conformes al invento contienen de 2 a 30 % en peso de un material de 50 carga. Unos materiales de carga preferidos son ácidos silícicos amorfos, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, caolín, dióxido de titanio, cuarzo pulverizado, mica, feldespatos, wollastonita, silicatos y de manera especialmente preferida talco. El talco es un silicato de magnesio hidratado con la composición $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ o $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Según sea el tipo de talco pueden estar contenidos unos aditivos del tipo de clorita, dolomita y carbonatos. Para la mejor compatibilidad con la poliamida termoplástica, el talco puede ser

provisto de un revestimiento superficial. El talco utilizado tiene un tamaño medio de partículas de 0,1 a 40 µm, de manera preferida de 0,5 a 30 µm, de manera especialmente preferida de 1 a 20 µm.

5 Las relaciones cuantitativas de los componentes A, B, C, D, E, F y G en la masa de moldeo de poliamida dependen esencialmente del sector de uso previsto y pueden variar dentro de amplios límites, como precedentemente se ha expuesto.

10 Los aditivos y los materiales de refuerzo antes mencionados (componentes B hasta G) se pueden introducir en el material sintético en las más diferentes etapas del procedimiento. Así, en el caso de unas poliamidas, es posible incorporar y mezclar los aditivos y los materiales de refuerzo ya al comienzo o al final de la polimerización/policondensación o en un proceso de composición subsiguiente en unas extrusoras o amasadoras usuales en la masa fundida polimérica. En este caso los componentes B hasta G pueden ser añadidos individualmente o a través de unas correspondientes mezclas precursoras. También es posible emplear como
15 componente A una poliamida pulverulenta, que se había obtenido por ejemplo por molienda, y mezclarla correspondientemente con los componentes B hasta G antes de otra etapa de elaboración. Por lo demás, existen unos procesos de elaboración en los cuales los aditivos y los materiales de refuerzo se añaden tan sólo posteriormente. Esto se practica en particular en el caso del empleo de tandas patrón de pigmentos o de aditivos, que contienen unos correspondientes agregados en un apropiado material de soporte. Además de ello existe la posibilidad de añadir y mezclar por volteo en particular aditivos pulverulentos al granulado polimérico eventualmente caliente por motivo del proceso de desecación.

20 De manera preferida, los aditivos y materiales de refuerzo antes mencionados (componentes B hasta G) se presentan como granulado, escamas, fibras, grano fino, polvos y/o material micronizado (con tamaño de micrómetros).

25 De manera preferida los componentes B y C se añaden como una mezcla física de los materiales sólidos, como una mezcla de masas fundidas, como material compactado, como material extrudido o como una tanda patrón. Opcionalmente se pueden incorporar en tales mezclas ya los componentes E y/o F y eventualmente G antes mencionados.

El invento se refiere también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras que se producen a partir de las masas de moldeo de poliamida conformes al invento, de manera preferida unos cuerpos moldeados que encuentran uso en la industria eléctrica, p.ej. como interruptores o piezas de interruptores, contactores, interruptores de protección, cuerpos de bobinas, enchufes, regletas de enchufes, cajas de fusibles o cajas de interruptores de protección.

30 Ejemplos

1. Componentes empleados

Componente A:

Una poliamida 6.6, un granulado (Ultramid[®] A 3 Natur, entidad BASF AG, Alemania)

Componente B:

35 Una sal de aluminio del ácido dietilfosfínico, polvo, designada en lo sucesivo como DEPAL.

Componente C:

Un polifosfato de melamina, polvo, designado en lo sucesivo como MPP (Melapur[®] 200, entidad Ciba Melapur, Países Bajos)

Componente D:

40 Fibras de vidrio (Vetrotex[®] EC10 4,5MM 983, entidad St. Gobain Vetrotex, Francia)

Componente E/1:

Talco, polvo (Jeffine 3 C A, entidad Luzenac Europe, Francia)

Componente E/2:

Talco, polvo (Luzenac 1445, entidad Luzenac Europe, Francia)

45 Componente F:

Borato de zinc (Firebrake[®] 500, entidad U.S. Borax, EE.UU.)

2. Producción, elaboración y ensayo de masas de moldeo de materiales sintéticos ininflamables y estables frente a filamentos incandescentes

La producción de las masas de moldeo se efectuó en una extrusora de husillos gemelos que giran en el mismo sentido (tipo Leistritz ZSE 27 HP 44 Alemania) en el caso de un perfil de temperaturas del cilindro de 280°C junto al embudo principal descendiendo hasta 255°C junto a la tobera de la extrusora, de un número de revoluciones de los husillos de 250 revoluciones por minuto y de un caudal de paso de 20 kg por hora. En estas condiciones resultó una temperatura de la masa junto a la boquilla de aproximadamente 280°C. El componente A (PA 6.6 en forma de un granulado) se añadió a través de la entrada principal. Los componentes B, C, E y F pulverulentos fueron añadidos a través de una primera unidad dosificadora lateral y un componente D (fibras de vidrio) fue añadido a través de una unidad de dosificación lateral. Cuando en una tanda de ensayo se añadieron varios componentes B, C, E y F, éstos, antes de la adición, se mezclaron físicamente en un mezclador basculante y luego se añadieron de una manera correspondiente. Los componentes fueron elaborados en la relación que se indica en las Tablas. El cordón polimérico homogeneizado fue retirado, enfriado en un baño de agua y a continuación granulado.

Después de una desecación suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg 320 C Allrounder) con un ajuste de las temperaturas del cilindro desde 270 °C junto a la entrada hasta 300°C junto a la tobera y a una temperatura del molde de 80°C para formar unos cuerpos de probetas de ensayo y se ensayaron y clasificaron con ayuda del ensayo vertical UL 94 en cuanto a la ininflamabilidad con ayuda de la norma IEC 60695-2-13 en cuanto a la estabilidad frente a filamentos incandescentes. Para el ensayo según UL 94 se produjeron unos cuerpos de probeta de ensayo con las dimensiones de 127 mm x 12,7 mm x 0,8 mm o resp. 127 mm x 12,7 mm x 1,6 mm, y para el ensayo de la estabilidad frente a filamentos incandescentes se produjeron unos cuerpos de probeta de ensayo con las dimensiones de 60 mm x 60 mm x 1 mm o resp. 60 mm x 60 mm x 2 mm.

La determinación de la ininflamabilidad se llevó a cabo con ayuda del ensayo vertical UL 94 (Underwriter Laboratories Inc., Standard for Safety, Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances [Norma de seguridad, ensayo de inflamabilidad de materiales plásticos para piezas en dispositivos y accesorios], ISBN 0-7629-0082-2). Este ensayo se emplea en gran medida en el sector de la electrotecnia y usos electrónicos para la estimación del comportamiento en incendios y permite una clasificación de los materiales ensayados en el caso de la acción de una fuente externa de inflamación en forma de una llama abierta. Se evalúan los períodos de tiempo de combustión posterior, el comportamiento de incandescencia posterior y el comportamiento de escurrimiento de los cuerpos de probetas de ensayo. Para la clasificación de un material sintético ininflamable en la clase V-0 deben de cumplirse los siguientes criterios: en el caso de un conjunto de cinco cuerpos de probetas de ensayo todas las muestras, después de un doble flameado con una duración de 10 segundos con una llama abierta con una altura definida, no deben quemarse posteriormente durante un período de tiempo más largo que 10 segundos. La suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados de cinco cuerpos de probetas de ensayo no debe de ser mayor que 50 segundos. Además de ello, no debe efectuarse ningún escurrimiento ardiente ni ninguna combustión total, y la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior y de incandescencia posterior del respectivo cuerpo de probeta de ensayo no debe de sobrepasar los 30 segundos. Para la clasificación en la clase V-1 se solicita que los períodos de tiempo de combustión posterior no sean más largos que 30 segundos y que la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior y de incandescencia posterior de 10 flameados de cinco muestras no sea mayor que 250 segundos. Además de ello, no debe efectuarse ningún escurrimiento ardiente ni ninguna combustión total y la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior y de incandescencia posterior del respectivo cuerpo de probeta de ensayo no debe de sobrepasar los 60 segundos. Una clasificación en la clase V-2 se efectúa cuando, en el caso de cumplirse los demás criterios, que son válidos para la clasificación en la clase V-1, no se llega a ningún escurrimiento ardiente. Si no se cumplen los criterios más arriba mencionados, se efectúa la evaluación por n.c. = no clasificable como V-0, V-1 o V-2. La clasificación en la clase V-0 corresponde a una alta ininflamabilidad y es establecida como requisito por una serie de usos en el sector eléctrico.

La determinación de la estabilidad frente a filamentos incandescentes se efectuó con ayuda de la IEC 60695-2-13. En este ensayo se determina el denominado valor de GWIT. La GWIT representa a la *glow-wire ignition temperature* (temperatura de inflamación de un filamento incandescente) e indica la temperatura que está situada más alta en 25 °K (30 °K a unas temperaturas de ensayo entre 900°C y 960°C) que la temperatura junto a la punta de un filamento incandescente, a la que en el caso de un ensayo con tres cuerpos de probetas de un espesor establecido no se llega a ninguna inflamación. Una inflamación es definida en tal caso como una formación de llamas, que persiste durante un período de tiempo más largo que cinco segundos. También este ensayo tiene importancia en el sector de la electrotecnia y de los usos electrónicos, puesto que unos elementos constructivos en productos electrónicos en el caso de un error, tal como por ejemplo en el caso de un cortocircuito o en el caso de una sobrecarga, pueden adoptar unas temperaturas tan altas que pueden inflamarse unos elementos constructivos, situados en inmediata proximidad de los conductores que conducen corriente. Este comportamiento es empatizado en el ensayo de filamentos incandescentes. En particular para aparatos domésticos no vigilados y para corrientes eléctricas mayores que 0,2 A de acuerdo con la IEC 60335-1, Parte 30 "Resistencia contra el calor y el fuego" (4ª

Edición, Mayo de 2001) para determinadas piezas constructivas se solicita por ejemplo una GWIT de por lo menos 775°C.

5 Todos los ensayos de la respectiva serie se llevaron a cabo en virtud de la comparabilidad en idénticas condiciones (programas de temperatura, formas geométricas de los husillos, parámetros del moldeo por inyección, etc.). Los cuerpos de ensayo, antes de los respectivos ensayos, se almacenaron durante una semana a 23°C y con una humedad relativa del aire de 50 %.

10 La Tabla 1 muestra Ejemplos comparativos de unas masas de moldeo de poliamida que se basan en una PA 6.6 (componente A), eventualmente la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico (DEPAL; componente B), eventualmente el agente ignifugante con fósforo/nitrógeno polifosfato de melamina (MPP; componente C), eventualmente el borato de zinc (componente F), que contienen o bien fibras de vidrio (componente D) o talco (componente E1 o respectivamente E2) o una combinación de fibras de vidrio y talco, pero no contienen ningún componente B, C o F. Todas las proporciones se indican como % en peso.

15 Los resultados de los Ejemplos, en los que se produjeron unas masas de moldeo de poliamidas de acuerdo con el invento (combinación del componente D con un componente E1 o respectivamente un componente E2 con simultánea adición de componentes B, C y F), se enumeran en la Tabla 2 Todas las proporciones se indican como % en peso.

20 Unas poliamidas sin la adición de agentes ignifugantes tienen, según lo esperado, solamente una mala inflamabilidad y una pequeña estabilidad frente a filamentos incandescentes (Ejemplos comparativos V1 hasta V5). A partir de los Ejemplos comparativos V6 hasta V8 se puede observar que, en el caso del sólo empleo de fibras de vidrio o de talco en las masas de moldeo de poliamidas con agentes ignifugantes, se consigue o bien una buena inflamabilidad (clase V-0 en ensayo vertical UL 94) junto con una insuficiente estabilidad frente a filamentos incandescentes (una GWIT de 750°C) o una insuficiente inflamabilidad (clase V-1 en el ensayo vertical UL 94) junto con una suficiente estabilidad frente a filamentos incandescentes (una GWIT de 775°C).

25 A partir de los Ejemplos A1 y A2 conformes al invento se desprende que el caso de la combinación de fibras de vidrio y talco en las masas de moldeo de poliamidas se alcanza tanto una alta inflamabilidad (clase V-0 en el ensayo vertical UL 94) como también una alta estabilidad frente a filamentos incandescentes (una GWIT de 775°C o más alta) junto con una dosificación en total constante de los agentes ignifugantes (componentes B y C). Por consiguiente, con una misma masa de moldeo de poliamida (Ejemplos A1 y A2 de acuerdo con el invento) se puede cubrir una mayor gama de usos que la que es posible con unas masas de moldeo de poliamidas de los Ejemplos comparativos V6, V7 o V8.

Tabla 1:

35 Ejemplos comparativos (serie de ensayos 1): Masas de moldeo de poliamidas que se basan en una PA 6.6 (componente A), eventualmente la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico (DEPAL; componente B), eventualmente el agente ignifugante con fósforo y nitrógeno polifosfato de melamina (MPP; componente C), eventualmente el borato de zinc (componente F), que contienen o bien fibras de vidrio (componente D) o talco (componente E1 o respectivamente E2) o una combinación de fibras de vidrio y talco pero no contienen ningún componente B, C o F

| Comparación | A [%] | B [%] | C [%] | D [%] | E1 [%] | E2 [%] | F [%] | Clase según el ensayo vertical UL 94 (0,8 mm /1,6 mm) | GWIT / IEC 60695-2-13 [°C] (1 mm/2 mm) |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|---|--|
| V1 | 70 | 0 | 0 | 30 | 0 | 0 | 0 | n.c./n.c. | 675/700 |
| V2 | 70 | 0 | 0 | 0 | 30 | 0 | 0 | n.c./n.c. | 675/675 |
| V3 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 30 | 0 | n.c./n.c. | 675/675 |
| V4 | 70 | 0 | 0 | 20 | 10 | 0 | 0 | n.c./n.c. | 675/700 |
| V5 | 70 | 0 | 0 | 20 | 0 | 10 | 0 | n.c./n.c. | 675/700 |
| V6 | 52 | 11,4 | 5,7 | 30 | 0 | 0 | 0,9 | V-0/V-0 | 750/750 |
| V7 | 52 | 11,4 | 5,7 | 0 | 30 | 0 | 0,9 | V-1/V-1 | 775/775 |
| V8 | 52 | 11,4 | 5,7 | 0 | 0 | 30 | 0,9 | V-1/V-1 | 775/775 |

* n.c. = no clasificable como V-0, V-1 o V-2

ES 2 608 612 T3

Tabla 2:

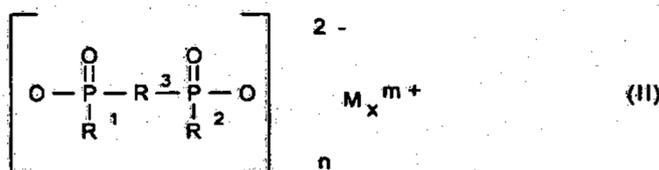
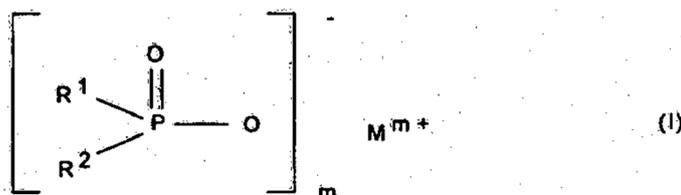
Ejemplos conformes al invento: Masas de moldeo de poliamidas que se basan en una PA 6.6 (componente A), eventualmente la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico (DEPAL; componente B), eventualmente el agente ignifugante con fósforo y nitrógeno polifosfato de melamina (MPP; componente C), el borato de zinc (componente F), que contienen tanto fibras de vidrio (componente D) como también talco (componente E1 o respectivamente E2)

5

| Conforme al invento | A [%] | B [%] | C [%] | D [%] | E1 [%] | E2 [%] | F [%] | Clase según el ensayo vertical UL 94 (0,8 mm /1,6 mm) | GWIT / IEC 60695-2-13 [°C] (1 mm/2 mm) |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|---|--|
| A1 | 52 | 11,4 | 5,7 | 20 | 10 | 0 | 0,9 | V-0/V-0 | 775/800 |
| A2 | 52 | 11,4 | 5,7 | 20 | 0 | 10 | 0,9 | V-0/V-0 | 775/800 |

REIVINDICACIONES

1. Una utilización de masas de moldeo poliméricas constituidas sobre la base de poliamidas termoplásticas que contienen
 5 como componente A de 40 a 60 % en peso de una poliamida termoplástica, como componente B de 4 a 15 % en peso de una sal de ácido fosfínico de la Fórmula (I) y/o de una sal de ácido difosfínico de la Fórmula (II) y/o sus polímeros



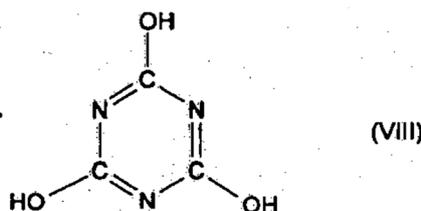
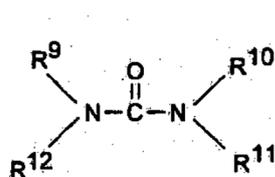
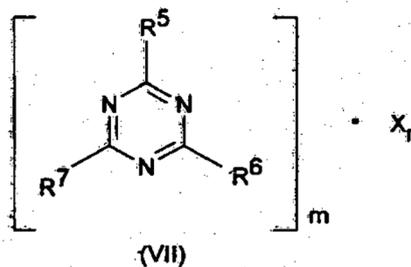
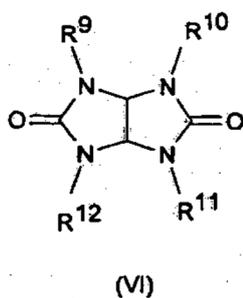
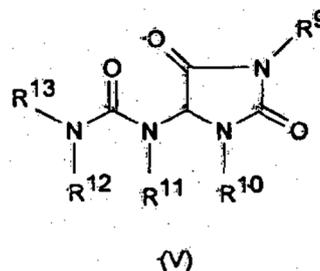
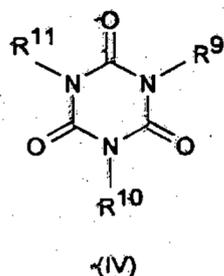
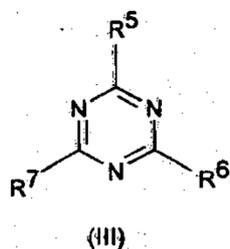
- 10 en las que
 R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan un alquilo de C_1 - C_6 , lineal o ramificado, y/o un arilo;
 R^3 significa un alquileno de C_1 - C_{10} , lineal o ramificado, un arileno, alquil-arileno o aril-alquileno de C_6 - C_{10} ;
 15 M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;
 m significa de 1 a 4; n significa de 1 a 4; x significa de 1 a 4,
 como componente C de 4 a 15 % en peso de un agente sinérgico nitrogenado o de un agente ignifugante con fósforo/nitrógeno,
 20 como componente D de 15 a 30 % en peso de un material de refuerzo fibroso, como componente E de 6 a 20 % en peso de un material de carga, como componente F de 0,1 a 2,5 % en peso de un compuesto de zinc orgánico o inorgánico o de unas mezclas de diferentes compuestos de zinc,
 25 como componente G de 0,1 a 2,5 % en peso de unas sustancias aditivas y unos agentes auxiliares de la elaboración usuales, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes A hasta G, para la producción de unos cuerpos moldeados, que tienen al mismo tiempo una alta ininflamabilidad según la UL 94 y una alta estabilidad frente a filamentos incandescentes según la IEC 60695-2-13 .

2. Una utilización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que en el caso de las poliamidas se trata de una poliamida 6, una poliamida 12, unas poliamidas parcialmente aromáticas y/o una poliamida 66, estando
 30 incluidas unas masas de moldeo que contienen unas poliamidas, que son obtenibles por copolimerización de dos o más monómeros, o unas mezclas de varias poliamidas, siendo arbitraria la relación de mezcladura.

3. Una utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que R^1, R^2 del componente B son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo, y R^3 del
 35 componente B significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc.-butil-naftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno

4. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que M del componente B es Ca, Al o Zn.

5. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de un compuesto nitrogenado de las fórmulas (III) hasta (VIII),



5

en las que

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

R⁸ significa hidrógeno, un alquilo de C₁-C₈, un cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C₅-C₁₆, posiblemente sustituido con una función hidroxilo o hidroxilo-alquilo de C₁-C₄, alquenilo de C₂-C₈, alcoxi, acilo o aciloxi de C₁-C₈, o arilo o arilalquilo de C₆-C₁₂,

R⁹ hasta R¹³ significan los mismos grupos que R⁸ así como -O-R⁸,

m y n significan independientemente uno de otro 1, 2, 3 o 4,

X significa unos ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III), o se trata de unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris (hidroxietilo) con unos ácidos policarboxílicos aromáticos.

10

15

20

6. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, diciandiamida y/o guanidina.

7. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de unos productos de condensación de la melamina, en particular de melem, melam, melon y/o compuestos condensados en mayor grado de los mismos.

25

8. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de pirofosfato de dimelamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melem, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y/o unas polisales mixtas de este tipo.

9. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de fosfatos nitrogenados de las fórmulas (NH₄)_y H_{3-y} PO₄ o resp. (NH₄ PO₃)_z siendo y igual a 1 hasta 3 y z igual 1 hasta 10.000.

30

10. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizada por que en el caso del componente D se trata de fibras de vidrio, en particular de fibras cortas de vidrio o filamentos continuos (rovings).

ES 2 608 612 T3

11. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizada por que en el caso del componente E se trata de talco.
 12. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizada por que en el caso del componente F se trata de óxido de zinc, borato de zinc, sulfuro de zinc, estearato de zinc y/o montanato de zinc.
- 5
13. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizada por que en el caso del componente G se trata de sustancias aditivas y agentes auxiliares de la elaboración tales como pigmentos, colorantes, ceras, agentes de nucleación, agentes auxiliares del deslizamiento y del desmoldeo, agentes plastificantes, agentes fotoprotectores, agentes estabilizadores, agentes antioxidantes, agentes desactivadores de metales, agentes antiestáticos o unas mezclas de tales aditivos.