

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 188**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2011 PCT/EP2011/004887**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12045414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2011 E 11771018 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2625220**

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

30 Prioridad:

09.10.2010 DE 102010048025

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

26.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAUSE, WERNER;
BAUER, HARALD;
SICKEN, MARTIN;
HÖROLD, SEBASTIAN;
WANZKE, WOLFGANG y
SCHLOSSER, ELKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 610 188 T3

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

DESCRIPCIÓN

Combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores para polímeros termoplásticos

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

La elaboración de materiales sintéticos termoplásticos se efectúa predominantemente en una masa fundida. Las modificaciones de la estructura y del estado que están vinculadas con ella apenas las soporta un material sintético, sin modificarse en su estructura química. La consecuencia pueden ser reticulaciones, oxidación, modificaciones del peso molecular y por consiguiente también modificaciones de las propiedades físicas y técnicas. Con el fin de reducir la carga sobre los polímeros durante la elaboración, según sea el material sintético se emplean diferentes aditivos.

Con frecuencia se utilizan al mismo tiempo diferentes aditivos, cada uno de los cuales toma a su cargo una misión determinada. Así, se emplean agentes antioxidantes y estabilizadores, para que el material sintético aguante la elaboración sin ningún daño químico y a continuación sea estable durante largo tiempo frente a influencias externas, tales como calor, luz UV (ultravioleta), condiciones meteorológicas y oxígeno (aire). Además de mejorar el comportamiento de fluencia, los agentes de deslizamiento impiden un pegamiento demasiado fuerte de la masa fundida del material sintético a partes calientes de las máquinas y actúan como agentes dispersivos para pigmentos al igual que para materiales de carga y de refuerzo.

Mediante la utilización de agentes ignifugantes se puede influir sobre la estabilidad de materiales sintéticos al realizar la elaboración en una masa fundida. Los agentes ignifugantes deben de ser añadidos frecuentemente en altas dosificaciones, con el fin de asegurar una suficiente ininflamabilidad del material sintético de acuerdo con ciertas normas internacionales. A causa de su reactividad química, que es necesaria para el efecto ignifugante a altas temperaturas, ciertos agentes ignifugantes pueden perjudicar a la estabilidad durante la elaboración de los materiales sintéticos.

Se puede llegar por ejemplo a una descomposición acrecentada de los polímeros, a unas reacciones de reticulación a unas liberaciones de gases o a unas descoloraciones.

Las poliamidas son estabilizadas p.ej. mediante pequeñas cantidades de halogenuros de cobre así como de aminas aromáticas y de fenoles impedidos estéricamente, predominando la consecución de una estabilidad a largo plazo en el caso de altas temperaturas de uso permanente (H. Zweifel (coordinador de edición): "Plastics Additives Handbook" [Manual de aditivos para materiales plásticos], 5ª Edición, Editorial Carl Hanser, München, 2000, páginas 80 hasta 84).

En particular para polímeros termoplásticos, las sales de ácidos fosfínicos (es decir los fosfinatos) se han manifestado como eficaces aditivos retardadores de la llama (véanse los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727). Ciertos fosfinatos de calcio y de aluminio han sido descritos en poliésteres como activos de una manera especialmente efectiva y perjudican a las propiedades como materiales de las masas de moldeo poliméricas menos que p.ej. las sales de metales alcalinos (véase el documento de solicitud de patente europea EP-A-0 699 708). Además de ello, se encontraron unas combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos nitrogenados, que actúan como agentes ignifugantes de manera más efectiva en toda una serie de polímeros que los fosfinatos a solas (véanse los documentos de patente PCT/EP97/01664 así como los documentos DE-A-19 734 437 y DE-A-19 737 727).

Unas masas de moldeo poliméricas con agentes ignifugantes fosforados pueden ser estabilizadas con carbodiimidas, isocianatos y cianuratos (véase el documento DE-A-19 920 276)

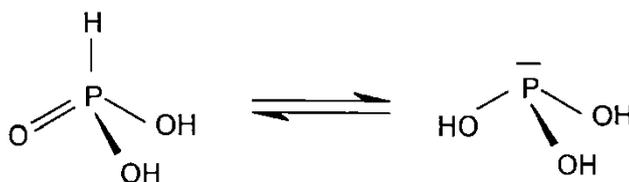
Particularmente en el caso de la utilización de agentes ignifugantes fosforados en poliamidas, el efecto de los agentes estabilizadores que han sido descritos hasta ahora se manifestó como insuficiente, especialmente para la finalidad de reprimir los efectos que aparecen durante la elaboración tales como una descoloración y una descomposición de los pesos moleculares.

El documento DE-A-19 614 424 describe unos fosfinatos en unión con unos agentes sinérgicos nitrogenados en poliésteres y poliamidas. El documento DE-A-19 933 901 describe unos fosfinatos en combinación con un polifosfato de melamina como agente ignifugante para poliésteres y poliamidas. En el caso de la utilización de estos agentes ignifugantes muy activos se puede llegar sin embargo a una descomposición parcial del polímero, así como a unas descoloraciones del polímero, en particular a unas temperaturas de elaboración situadas por encima de 300 °C, así como a unas eflorescencias en el caso de almacenamientos en condiciones calientes y húmedas.

El documento de patente europea EP-A-0 964 886 describe unas masas de moldeo de poliésteres y poliamidas ignifugadas, que como agente ignifugante contienen un fosfinato de aluminio en combinación con un hidróxido de aluminio, un fosfato de aluminio y/o un fosfonato de aluminio. En un poli(tereftalato de butileno) con 30 % de fibras de vidrio, en una dosificación de 20 % de la mezcla de agentes ignifugantes con fosfinato de aluminio e hidróxido de aluminio se alcanza una UL 94 V-2, con fosfinato de aluminio y fosfato de aluminio se alcanza una UL 94 V-1 y con fosfinato de aluminio y monometil-fosfonato de aluminio se alcanza una V-0. El alargamiento de rotura medido es de 1,2 %. Para unos usos técnicos en el moldeo por inyección se necesitan sin embargo unos alargamientos de rotura esencialmente más altos, de por lo menos 2 %, para que los eyectores de las máquinas de moldeo por inyección no dañen a las piezas constructivas.

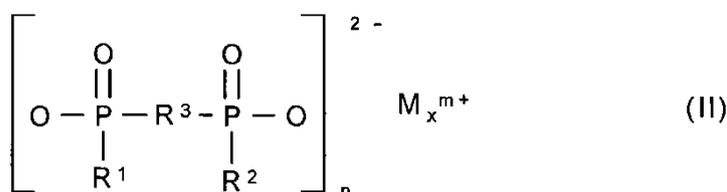
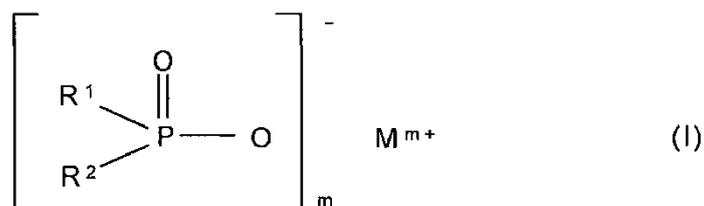
Fue por lo tanto una misión del presente invento poner a disposición una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores para materiales sintéticos termoplásticos, en particular para poliamidas y poliésteres, que junto a la ininflamabilidad presenten también unos buenos valores mecánicos así como una pequeña descomposición del polímero, ejerzan un efecto estabilizador sobre el material sintético, no conduzcan a incrustaciones de los moldes y no conduzcan a eflorescencias a partir de los materiales sintéticos. Además de ello, las combinaciones de agentes ignifugantes y estabilizadores conformes al invento conducen a unos mejores valores en el caso del alargamiento de rotura.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante una mezcla a base de una sal de un ácido dialquil-fosfínico (componente A) con una sal del ácido fosforoso (que también se designa como ácido fosfónico) $HP(=O)(OH)_2$ (componente B) así como eventualmente uno o varios otros agentes ignifugantes nitrogenados o fosforados y nitrogenados (componente C) y eventualmente otros componentes.



Ácido fosforoso, formas tautómeras (en lo sucesivo definidas como componente B con la Fórmula (III)) $[HP(=O)(O_2)]^2 M^{m+}$.

Es objeto del invento por lo tanto una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores para polímeros termoplásticos, que contiene como componente A de 20 a 99 % en peso de una sal de un ácido dialquil-fosfínico de la Fórmula (I) y/o de una sal de un ácido difosfínico de la Fórmula (II) y/o sus polímeros,



en las que

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo;

R^3 significa un alquileo de C_1 - C_{10} , lineal o ramificado, un arileno C_6 - C_{10} , un alquil-arileno de C_7 - C_{20} o un aril-alquileo de C_7 - C_{20} ;

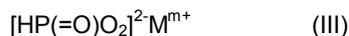
M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;

m significa de 1 hasta 4;

n significa de 1 hasta 4;

x significa de 1 hasta 4,

como componente B de 1 a 80 % en peso de una sal del ácido fosforoso con la Fórmula general (III)



en la que

- M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na y/o K y
 m significa de 1 hasta 4,
 como componente C de 0 a 30 % en peso de un agente sinérgico nitrogenado y/o de un agente ignifugante fosforado y nitrogenado,
 como componente D de 0 a 10 en peso de una sal de zinc y/o de un óxido, hidróxido, carbonato, silicato, borato, estannato de carácter básico y/o anfótero, de un óxido-hidróxido mixto, de un óxido-hidróxido-carbonato, de un hidróxido-silicato y/o de un hidróxido-borato y/o unas mezclas de estas sustancias,
 como componente E de 0 a 3 % en peso de un fosfonito y/o de una mezcla de un fosfonito y un fosfito y
 como componente F de 0 a 3 % en peso de un éster y/o de una sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga (ácidos grasos), que típicamente tienen unas longitudes de cadenas de C₁₄ hasta C₄₀, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.
- 15 Sorprendentemente se encontró que unas combinaciones conformes al invento de sales de los ácidos dialquil-fosfínicos con sales del ácido fosforoso presentan un buen efecto ignifugante combinado con una estabilidad mejorada al realizar la incorporación en los polímeros. La descomposición de los polímeros se impide o respectivamente se reduce muy grandemente y no se observan ningunas incrustaciones de los moldes ni ningunas eflorescencias. Las combinaciones de acuerdo con el invento reducen, además de ello, la descoloración de los materiales sintéticos al realizar la elaboración en una masa fundida y reprimen la descomposición de los materiales sintéticos para formar unidades con un peso molecular más pequeño.

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

- 25 De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores contiene
- | | | | |
|-----|-------|------|------------------------------|
| 60 | hasta | 89,9 | % en peso del componente A, |
| 10 | hasta | 40 | % en peso del componente B, |
| 0 | hasta | 30 | % en peso del componente C, |
| 0 | hasta | 15 | % en peso del componente D, |
| 0 | hasta | 2 | % en peso del componente E y |
| 0,1 | hasta | 2 | % en peso del componente F. |

De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores contiene

60	hasta	84,9	% en peso del componente A,
10	hasta	40	% en peso del componente B,
5	hasta	30	% en peso del componente C,
0	hasta	10	% en peso del componente D,
0	hasta	2	% en peso del componente E y
0,1	hasta	2	% en peso del componente F.

De manera preferida la combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores contiene

60	hasta	84,8	% en peso del componente A,
10	hasta	40	% en peso del componente B,
5	hasta	30	% en peso del componente C,
0	hasta	10	% en peso del componente D,
0,1	hasta	2	% en peso del componente E y
0,1	hasta	2	% en peso del componente F.

De manera preferida, en el caso del componente B se trata de unos productos de reacción del ácido fosforoso con compuestos de aluminio.

- 30 De manera preferida en el caso del componente B se trata de fosfito de aluminio [Al(H₂PO₃)₃], fosfito de aluminio secundario [Al₂(HPO₃)₃], fosfito de aluminio de carácter básico [Al(OH)(H₂PO₃)₂*2aq], fosfito de aluminio tetrahidrato

[Al₂(HPO₃)₃*4aq], fosfonato de aluminio, Al₇(HPO₃)₉(OH)₆(1,6-hexanodiamina)_{1,5}*12H₂O, Al₂(HPO₃)³*xAl₂O₃*nH₂O con x = 2,27 - 1 y/o Al₄H₆P₁₆O₁₈.

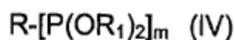
De manera preferida, en el caso del componente C se trata de unos productos de condensación de la melamina y/o de unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico y/o de unos productos de reacción de unos productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico o unas mezclas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

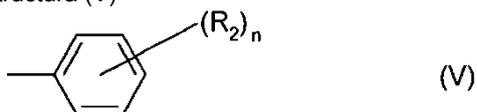
De manera preferida en el caso del componente D se trata de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de zinc, óxido de estaño hidrato, 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

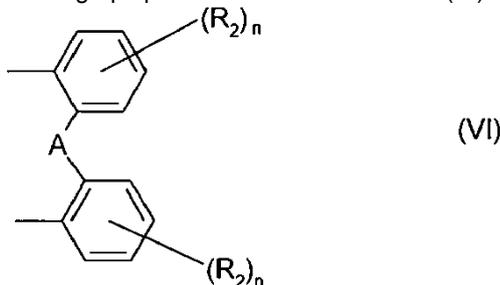


en la que

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 donde

A significa un enlace directo, O, S, un alquileo de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado), un alquilideno de C₁₋₁₈ (lineal o ramificado), en los que
los R₂ significan, independientemente unos de otros, un alquilo de C₁₋₁₂ (lineal o ramificado), un alcoxi de C₁₋₁₂, un cicloalquilo de C₅₋₁₂ 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, de metales alcalino-térreos, de aluminio y/o de 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 unos 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 modo ininflamable, que contiene una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizada por que en el caso del material sintético se trata de unos polímeros termoplásticos del tipo de un poliestireno-HI (acrónimo del inglés "High-Impact" = de alta resistencia al impacto), de poli(fenilén-éteres), de poliamidas, de poliésteres, de policarbonatos y de mezclas preparadas o mezclas preparadas poliméricas de materiales sintéticos del tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PPE/HIPS (poli(fenilén-éter) / poliestireno-HI)₂ y por que ellos/as contienen la combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14 en una proporción de 2 a 50 % en peso, referida a la masa de moldeo de material sintético.

ES 2 610 188 T3

- El invento se refiere asimismo a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as que contienen una combinación de agentes ignífugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizados/as por que en el caso de los polímeros se trata de un poliestireno-HI (de alta resistencia al impacto), unos poli(fenilen-éteres), unas poliamidas, unos poliésteres, unos policarbonatos y unas mezclas preparadas o mezclas preparadas poliméricas de materiales sintéticos del tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamidas, poliésteres y/o ABS y/o elastómeros, y por que ellos/as contienen la combinación de agentes ignífugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14 en una proporción de 2 a 50 % en peso, referida a los/as cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as.
- 5
- 10 De manera especialmente preferida, en el caso del material sintético o respectivamente del polímero se trata de poliamidas y/o poliésteres.
- Unas sales preferidas del ácido fosforoso (componente B) son unas sales insolubles o resp. difícilmente solubles en agua.
- Unas sales del ácido fosforoso especialmente preferidas son las sales de aluminio, de calcio y de zinc.
- 15 De manera especialmente preferida, en el caso del componente B se trata de un producto de reacción del ácido fosforoso y de un compuesto de aluminio.
- Son preferidos los fosfitos de aluminio con los números de CAS 15099-32-8, 119103-85-4, 220689-59-8, 56287-23-1, 156024-71-4, 71449-76-8 y 15099-32-8.
- 20 Se prefieren unos fosfitos de aluminio del tipo $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 0,1-30 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0-50 \text{ H}_2\text{O}$, se prefieren especialmente los $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 0,2-20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0-50 \text{ H}_2\text{O}$, se prefieren muy especialmente los $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 1-3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0-50 \text{ H}_2\text{O}$.
- Se prefieren unas mezclas de un fosfito de aluminio e hidróxido de aluminio y con la composición 5 - 95 % en peso de $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y 95 - 5 % en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$, se prefieren especialmente las de 10 - 90 % en peso de $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y 90 - 10 % en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$, se prefieren muy especialmente las de 35 - 65 % en peso de $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y 65 - 35 % en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y en cada caso $n = 0$ hasta 4.
- 25 De manera preferida los fosfitos de aluminio tienen unos tamaños de partículas de 0,2 a 100 μm .
- La preparación de los fosfitos de aluminio preferidos se efectúa usualmente por reacción de una fuente de aluminio con una fuente de fósforo y facultativamente con un material templado (plantilla) en un disolvente a 20 hasta 200 °C durante un intervalo de tiempo de hasta 4 días. Para ello la fuente de aluminio y la fuente de fósforo se mezclan, se calientan en condiciones hidrotérmicas o a reflujo, se separan por filtración, se lavan y se secan.
- 30 Unas preferidas fuentes de aluminio son isopropóxido de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio (p.ej. pseudoboehmita).
- Unas fuentes de fósforo preferidas son ácido fosforoso, fosfito de amonio (de carácter ácido), fosfitos de metales alcalinos o fosfitos de metales alcalino-térreos.
- 35 Unos fosfitos de metales alcalinos preferidos son fosfito de disodio, fosfito de disodio hidrato, fosfito de trisodio e hidrógeno-fosfito de potasio.
- Un fosfito de disodio hidrato preferido es Brüggolen[®] H10 der Fa. Brüggemann..
- Unos materiales templados (plantillas) preferidos son 1,6-hexanodiaminas, carbonato de guanidina o amoníaco.
- Un preferido fosfito de metal alcalino-térreo es fosfito de calcio.
- 40 La relación preferida de aluminio a fósforo a disolvente es en este caso de 1 : 1 : 3,7 hasta 1 : 2,2 : 100 mol.. La relación de aluminio a material templado (plantilla) es de 1 : 0 hasta 1 : 17 mol.
- El valor de pH preferido de la solución de reacción es de 3 hasta 9.
- Un disolvente preferido es agua

ES 2 610 188 T3

Son conformes al invento también unas combinaciones de agentes ignifugantes y estabilizadores con

50 hasta 95 % en peso del componente A,
5 hasta 50 % en peso del componente B,
0 hasta 30 % en peso del componente C,
0 hasta 15 % en peso del componente D,
0 hasta 2 % en peso del componente E y
0 hasta 2 % en peso del componente F.

Son conformes al invento también unas combinaciones de agentes ignifugantes y estabilizadores con

50 hasta 94,9 % en peso del componente A,
5 hasta 50 % en peso del componente B,
0 hasta 30 % en peso del componente C,
0 hasta 15 % en peso del componente D,
0 hasta 2 % en peso del componente E y
0,1 hasta 2 % en peso del componente F.

Son conformes al invento también unas combinaciones de agentes ignifugantes y estabilizadores con

50 hasta 94,8 % en peso del componente A,
5 hasta 50 % en peso del componente B,
0 hasta 30 % en peso del componente C,
0 hasta 15 % en peso del componente D,
0,1 hasta 2 % en peso del componente E y
0,1 hasta 2 % en peso del componente F.

Son conformes al invento también unas combinaciones de agentes ignifugantes y estabilizadores con

50 hasta 94,8 % en peso del componente A,
5 hasta 30 % en peso del componente B,
5 hasta 20 % en peso del componente C,
0 hasta 15 % en peso del componente D,
0,1 hasta 2 % en peso del componente E y
0,1 hasta 2 % en peso del componente F.

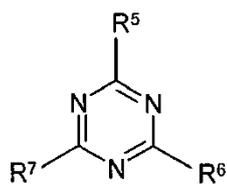
5 Son conformes al invento también unas combinaciones de agentes ignifugantes y estabilizadores con

50 hasta 94,7 % en peso del componente A,
5 hasta 30 % en peso del componente B,
5 hasta 20 % en peso del componente C,
0,1 hasta 15 % en peso del componente D,
0,1 hasta 2 % en peso del componente E y
0,1 hasta 2 % en peso del componente F.

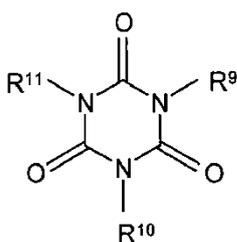
De manera preferida, en el caso del componente C se trata de cianurato de melamina.

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

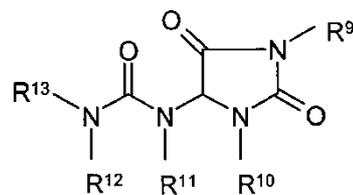
10 Unos apropiados componentes C son también unos compuestos de las Fórmulas (VII) hasta (XII) o unas mezclas de los mismos.



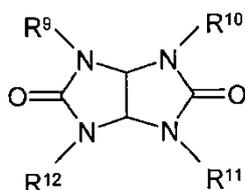
(VII)



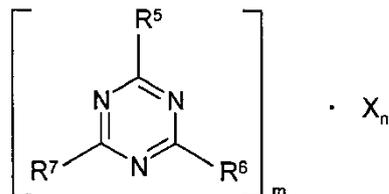
(VIII)



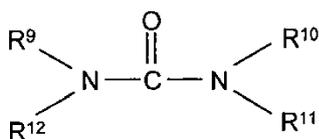
(IX)



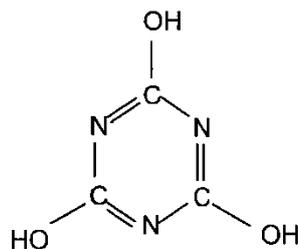
(X)



(XI)



(XII)



5

- en las que
 10 R^5 hasta R^7 significan hidrógeno, un alquilo de C_1-C_8 , un cicloalquilo o un alquil-cicloalquilo de C_5-C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o con una función hidroxialquilo de C_1-C_4 , un alquenilo de C_2-C_8 , un alcoxi, un acilo, un aciloxi de C_1-C_8 , un arilo o aril-alquilo de C_6-C_{12} , $-OR^8$ y $-N(R^8)R^9$, así como una función N-alicíclica o N-aromática,
 15 R^8 significa hidrógeno, un alquilo de C_1-C_8 , un cicloalquilo o un alquil-cicloalquilo de C_5-C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o con una función hidroxialquilo de C_1-C_4 , un alquenilo de C_2-C_8 , un alcoxi, un acilo, un aciloxi de C_1-C_8 , un arilo o un aril-alquilo de C_6-C_{12} ,
 20 R^9 hasta R^{13} significan los mismos grupos que R^8 así como $-OR^8$,
 m y n independientemente uno de otro significan 1, 2, 3 o 4,
 X significa unos ácidos que pueden formar aductos con compuestos de triazina (VII), o se trata de unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos.

- 20 Unos componentes C especialmente apropiados son benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina.

De manera especialmente preferida, en el caso del componente D se trata de boehmita, dihidrotalcita, borato de zinc y/o estannato de zinc.

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

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

Unos fosfinatos apropiados se describen en el documento PCT/WO97/39053, al que se hace expresamente referencia.

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

De manera especialmente preferida, en el uso se utiliza la misma sal del ácido fosfínico que la del ácido fosforoso por lo tanto, p.ej. un dialquil-fosfinato de aluminio en común con fosfito de aluminio o un dialquil-fosfinato de zinc en común con fosfito de zinc.

- 5 A la combinación conforme al invento constituida a base de los componentes A y B así como eventualmente C, D, E y F se le pueden añadir unos aditivos tales como p.ej. agentes antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV y agentes fotoprotectores, agentes desactivadores de metales, agentes que destruyen peróxidos, agentes estabilizadores de poliamidas, agentes estabilizadores concomitantes de carácter básico, agentes de nucleación, materiales de carga, agentes de refuerzo, otros agentes ignífugantes así como otras adiciones.
- 10 Unos agentes antioxidantes apropiados son por ejemplo unos monofenoles alquilados, p.ej. 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol; 1,2-alquiltiometil-fenoles, p.ej. 2,4-di-ociltiometil-6-terc.-butil-fenol; unas hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, p.ej. 2,6-di-terc.-butil-4-metoxi-fenol; unos tocoferoles, p.ej. α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y unas mezclas de los mismos (vitamina E); unos 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); unos alquiliden-bisfenoles, p.ej. 2,2'-metilen-bis(6-terc.-butil-4-metil-fenol);
- 15 unos compuestos O-, N- y S-bencilicos, p.ej. 3,5,3',5'-tetra-terc.-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil-éter; unos malonatos hidroxibencilados, p.ej. malonato de dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-terc.-butil-2-hidroxi-bencilo); unos compuestos hidroxibencil-aromáticos, p.ej. 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)-2,3,5,6-tetrametil-benceno, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil)-fenol; unos compuestos de triazina, p.ej. 2,4-bis-octil-mercapto-6(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina; bencilfosfonatos, p.ej. un dimetil-2,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato; unos acil-amino-fenoles, una amida del ácido 4-hidroxi-láurico, una anilida del ácido 4-hidroxi-esteárico, éster octílico del ácido N-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-carbámico; unos ésteres del ácido β -(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes;
- 20 unos ésteres del ácido β -(5-terc.-butil-4-hidroxi-3-metil-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes; unos ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes; unos ésteres del ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-acético con alcoholes mono o plurivalentes; unas amidas del ácido β -(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico, tales como p.ej. N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-hexametilendiamina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-trimetilendiamina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-hidrazina.
- 25
- 30

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;

35 unas 2-hidroxi-benzofenonas, tales como p.ej. los derivados 4-hidroxilico, 4-metoxilico, 4-octoxilico, 4-deciloxilico, 4-dodeciloxilico, 4-benciloxilico, 4,2',4'-trihidroxilico y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilico;

unos ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, tales como p.ej. salicilato de 4-terc.-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octil-fenilo, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-terc.-butil-benzoil)-resorcinol, benzoil-resorcinol, éster 2,4-di-terc.-butil-fenilico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, éster hexadecilico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, éster octadecilico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, éster 2-metil-4,6-di-terc.-butil-fenilico de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico; unos acrilatos, tales como p.ej. el éster etílico o éster metílico o respectivamente butílico de ácido α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinámico, éster metílico de ácido α -carbometoxi-p-metoxi-cinámico, N-(β -carbo-metoxi- β -ciano-vinil)-2-metil-indolina.

40

- Además, ciertos compuestos de níquel, tales como p.ej. unos compuestos complejos con níquel del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)-fenol], tales como el complejo 1:1 o el complejo 1:2, eventualmente con ligandos adicionales, tales como n-butyl-amina, trietanol-amina o N-ciclohexil-dietanol-amina, dibutil-ditiocarbamato de níquel, unas 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, unos compuestos complejos con níquel de cetoximas, tales como los de la 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecil-cetoxima, unos compuestos complejos con níquel del 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, eventualmente con ligandos adicionales; unas aminas impedidas estéricamente, tales como p.ej. sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidilo), unas diamidas de ácido oxálico tales como p.ej. 4,4'-di-octiloxi-oxanilida; unas 2-(2-hidroxi-fenil)-1,3,5-triazinas, tales como p.ej. 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxi-fenil)-1,3,5-triazina.
- 45
- 50

- Unos apropiados agentes desactivadores de metales son p.ej. diamida de ácido N,N'-difenil-oxálico, N-salicilal-N'-saliciloil-hidrazina, N,N'-bis-(saliciloil)-hidrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-hidrazina, 3-saliciloil-amino-1,2,4-triazol, dihidrazida de ácido bis-(benciliden)-oxálico, oxanilida, dihidrazida de ácido isoftálico, bis-fenil-hidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido N,N'-diacetil-adípico, dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-oxálico, dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-tiopropiónico.
- 55

- Unos apropiados agentes destructores de peróxidos son p.ej. unos ésteres del ácido β -tio-di-propiónico, por ejemplo, el éster laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico, un mercapto-bencilimidazol, la sal de zinc de 2-mercapto-
- 60

bencimidazol, dibutil-ditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis-(β-dodecilmercapto)-propionato de pentaeritritol.

5 Unos apropiados agentes estabilizadores de poliamidas son p.ej. ciertas sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales del manganeso divalente.

10 Unos apropiados 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, unas 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 apropiados agentes de nucleación son p.ej. ácido 4-terc.-butil-benzoico, ácido adípico y ácido difenil-acético.

15 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.

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

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.

25 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 como también la de los agentes ignifugantes se puede efectuar en este caso en forma de un material sólido, en solución o en una masa fundida, así como también en forma de unas mezclas sólidas o líquidas o de tandas patrón/concentrados.

Se prefieren en el caso de los fosfonitos los radicales

30 R un alquilo de C₄₋₁₈ (lineal o ramificado), un alquileo de C₄₋₁₈ (lineal o ramificado), un cicloalquilo de C₅₋₁₂, un cicloalquileo de C₅₋₁₂, un arilo o respectivamente heteroarilo de C₆₋₂₄, un arileno o respectivamente heteroarileno de C₆₋₂₄, que también pueden estar sustituidos ulteriormente;
 R₁ un compuesto de la estructura (IX) o (X) significando
 los R₂ independientemente unos de otros un alquilo de C₁₋₈ (lineal o ramificado), un alcoxi de C₁₋₈, ciclohexilo;
 35 A un enlace directo, O, un alquileo de C₁₋₈ (lineal o ramificado), un alquilideno de C₁₋₈ (lineal o ramificado) y
 n 0 hasta 3 y
 m 1 hasta 3.

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

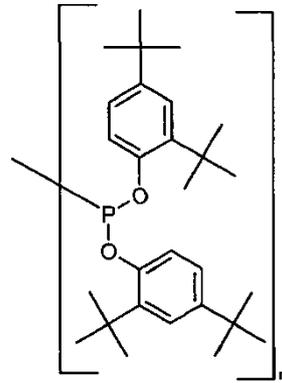
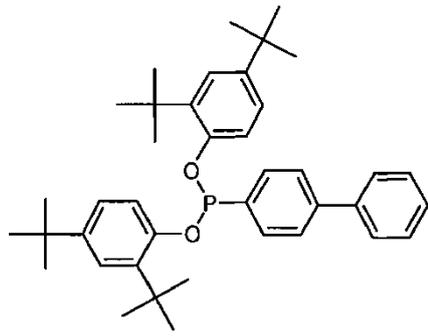
40 R ciclohexilo, fenilo, fenileno, bifenilo y bifenileno,
 R₁ un compuesto de la estructura (IX) o (X) significando
 los R₂ independientemente unos de otros un alquilo de C₁₋₈ (lineal o ramificado), un alcoxi de C₁₋₈, ciclohexilo;
 A un enlace directo, O, un alquilideno de C₁₋₆ (lineal o ramificado) y
 n 1 hasta 3 y
 45 m 1 o 2.

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

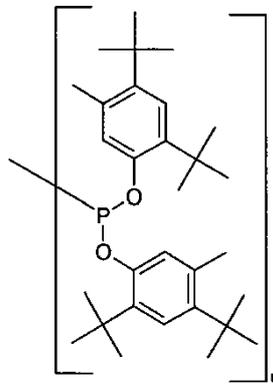
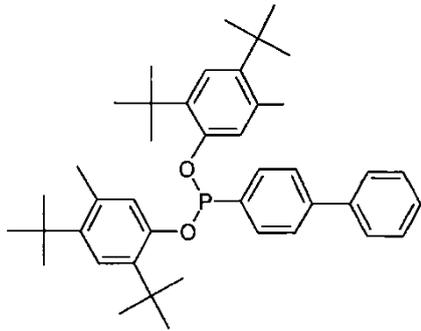
50
$$P(OR_1)_3 \quad (XIII)$$
 teniendo R₁ los significados más arriba indicados.

Se prefieren en particular unos compuestos que, basándose en los datos proporcionados más arriba, se preparan mediante una reacción de Friedel-Crafts de un compuesto aromático o heteroaromático, tal como benceno, bifenilo o difenil-éter, con unos trihalogenuros de fósforo, de manera preferida tricloruro de fósforo, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, tal como cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro de hierro, etc., así como una subsiguiente reacción con los fenoles que son el fundamento de las estructuras (IX) y (X). 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.

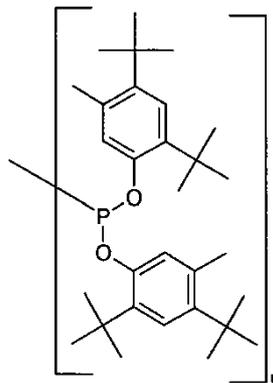
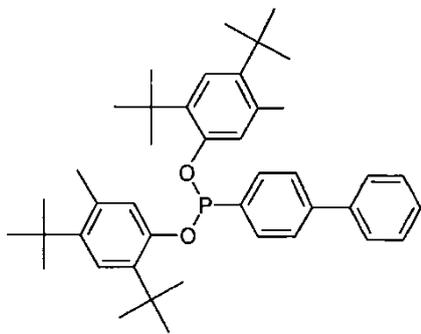
60 Entre este conjunto de compuestos se prefieren, a su vez, las siguientes estructuras (XIV) y (XV);



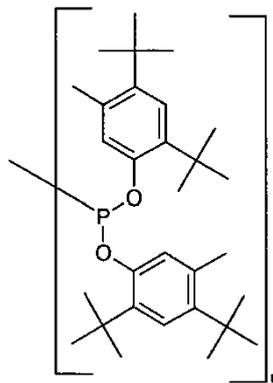
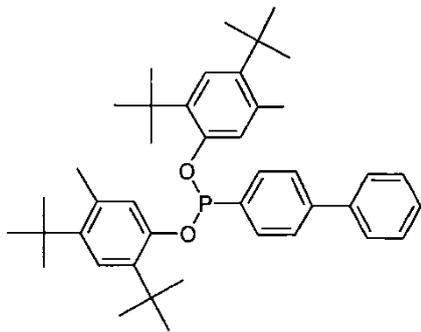
(XIV)



(XV)

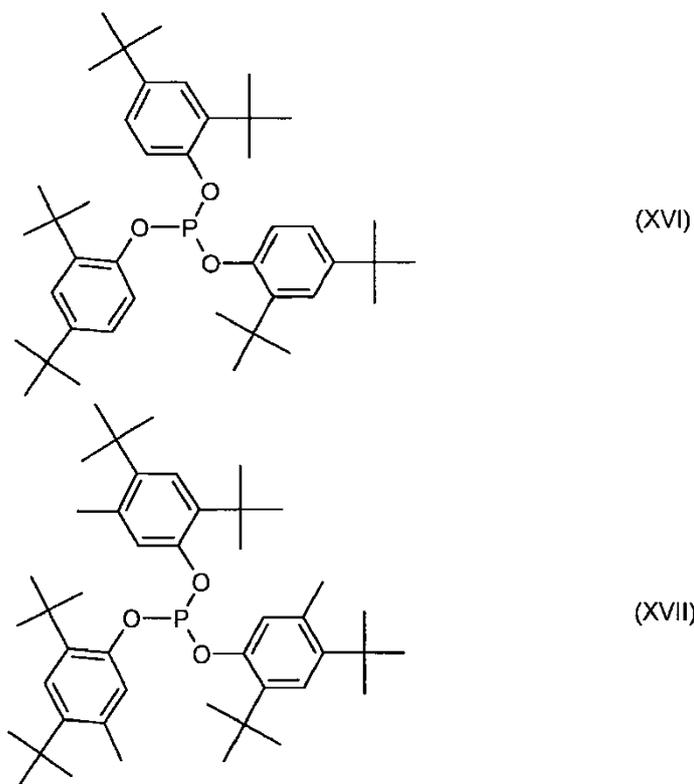


(XV)



(XV)

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



5

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

10

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

15

De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unos productos de reacción de ácidos de ceras montánicas con etilenglicol.

De manera preferida, en el caso de los productos de reacción se trata de una mezcla de monoésteres de ácidos de ceras montánicas con etilenglicol, de diésteres de ácidos de ceras montánicas con etilenglicol, de ácidos de ceras montánicas y de etilenglicol.

20

De manera preferida, en el caso del componente F se trata de unos productos de reacción de ácidos de ceras montánicas con una sal de calcio.

De manera especialmente preferida, en el caso de los productos de reacción se trata de una mezcla de ésteres de ácidos de ceras montánicas con 1,3-butanodiol, de diésteres de ácidos de ceras montánicas con 1,3-butanodiol, de ácidos de ceras montánicas, de 1,3-butanodiol, de montanato de calcio y de la sal de calcio.

25

Las relaciones cuantitativas de los componentes A, B y eventualmente C en la combinación de agentes ignifugantes y 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 estabilizadores contiene 20 hasta 99 % en peso del componente A, 1 hasta 80 % en peso del componente B y 0 hasta 30 % en peso del componente C. Los componentes D, E y F se añaden independientemente unos de otros en 0 hasta 3 %.

30

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

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

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

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

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

15 Los aditivos precedentemente mencionados se pueden incorporar en el material sintético en las etapas más diversas del procedimiento. Así, en el caso de poliamidas o 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 cuyos casos 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 en un tambor en particular unos aditivos pulverulentos sobre el granulado polimérico, que está eventualmente caliente mediante el proceso de desecación.

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

25 De manera preferida, la combinación de agentes ignifugantes y 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.

30 La combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores se puede emplear en polímeros termoplásticos

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

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

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

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

55 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.

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

60 De manera preferida, en el caso de los poliestirenos apropiados se trata de unos copolímeros de estireno o alfa-metil-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 constituidas 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 - isopreno - estireno, los de estireno - etileno/butileno - 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 acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre unos terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre unos 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, una poliamida 4,6, una poliamida 6, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,66, una poliamida 7,7, una poliamida 8,8, una poliamida 9,9, una poliamida 10,9, una poliamida 10,10, una poliamida 11, una poliamida 12, etc. Éstas son conocidas p.ej. bajo los nombres comerciales Nylon[®], de la entidad DuPont, Ultramid[®], de la entidad BASF, Akulon[®] K122, de la entidad DSM, Zytel[®] 7301, de la entidad DuPont; Durethan[®] B 29, de la entidad Bayer y Grillamid[®], de la entidad Ems Chemie.

También son apropiadas unas poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas, preparadas a partir de hexametildiamina y ácido iso- y/o tereftálico y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli-(m-fenileno-isoftalamida). Unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con unas poliolefinas, unos copolímeros de olefinas, unos ionómeros o unos elastómeros combinados químicamente o injertados; o con unos poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un 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 por colada 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 unos alcoholes plurivalentes, así como con unos 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.

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 estireno.

Unos sistemas de agentes endurecedores preferidos son unos peróxidos y agentes iniciadores concomitantes metálicos, p.ej. hidroperóxidos y octanoato de cobalto y/o peróxido de benzoílo y aminas aromáticas y/o luz UV 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 dicitlohexilo.

De manera preferida, los agentes iniciadores se emplean en unas proporciones de 0,1 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,2 a 15 % en peso, calculadas sobre la masa de todos los comonomeros.

Unos agentes iniciadores concomitantes metálicos 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.

5 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 estabilizadores conforme al invento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 16 y eventualmente con otros agentes ignifugantes, agentes sinérgicos, agentes estabilizadores, aditivos y materiales de carga o de refuerzo, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 20 a 60 °C (prensado en frío).

15 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 estabilizadores conforme al invento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 16 y eventualmente con otros agentes ignifugantes, agentes sinérgicos, agentes estabilizadores, aditivos y materiales de carga o de refuerzo, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 80 a 150 °C (prensado en caliente o temperatura templada).

20 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.

25 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.

30 Unos apropiados agentes endurecedores son unas aminas o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas o unas poliaminas tales como etilen-diamina, dietilen-triamina, trietilen-tetraamina, propano-1,3-diamina, hexametilen-diamina, aminoetil-piperazina, isoforona-diamina, una poli(amido-amina), diamino-difenil-metano, diamino-difenil-éter, diamino-difenol-sulfonas, resinas de anilina y formaldehído, 2,2,4-trimetil-hexano-1,6-diamina, m-xililen-diamina, bis(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-bis(4-amino-ciclohexil)propano, 3-aminometil-3,55-trimetil-ciclohexilamina (isoforona-diamina), unas poli(amido-aminas), ciano-guanidina 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-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido metil-hexahidroftálico, así como unos fenoles tales como p.ej. una resina de novolaca de fenol, una resina de novolaca de cresol, una resina de un aducto de dicitropentadieno 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.

50 Unos apropiados catalizadores o respectivamente agentes aceleradores para la reticulación en el caso de la polimerización son unas aminas terciarias, bencil-dimetil-amina, unas N-alquil-piridinas, imidazol, 1-metil-imidazol, 2-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 2-heptadecil-imidazol, unas sales metálicas de ácidos orgánicos, unos ácidos de Lewis y sales de compuestos complejos y 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.

55 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 predominantemente de modo ininflamable y se emplean para placas de conductores (= paneles de circuitos impresos) y aisladores eléctricos.

60 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.

65

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.

5 Unos preferidos polioles son unos aductos con óxidos de alqueno 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.

10 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.

15 Unos apropiados poliisocianatos son unos poliisocianatos aromáticos, alicíclicos o alifáticos, con no menos de dos grupos de isocianatos y mezclas de los mismos. Se prefieren unos poliisocianatos aromáticos tales como tolii-diisocianato, metilen-difenil-diisocianato, naftilen-diisocianatos, xililen-diisocianato, tris(4-isocianato-fenil)metano y polimetilen-polifenilen-diisocianatos; unos poliisocianatos alicíclicos tales como metilen-difenil-diisocianato, tolii-diisocianato; unos poliisocianatos alifáticos y hexametilen-diisocianato, isoforen-diisocianato, demeril-diisocianato, una mezcla de isómeros de 1,1-metilen-bis(4-isocianato-ciclohexano)-4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 1,4-ciclohexil-diisocianato, tipos de Desmodur[®] (de Bayer) y lisina-diisocianato y unas mezclas de los mismos.

20 Unos apropiados poliisocianatos son unos productos modificados, que se obtienen mediante una reacción de un poliisocianato con un polioliol, urea, carbodiimida y/o biuret.

De manera preferida, la relación ponderal del poliisocianato al polioliol es de 170 por 70, de manera preferida de 130 por 80, referida a 100 partes en peso del polioliol.

30 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 polioliol.

De manera preferida en el caso de los polímeros se trata de unos elastómeros termoplásticos.

Los elastómeros termoplásticos (abreviatura: TPE) son unos materiales, que son elaborables termoplásticamente y tienen unas propiedades de uso similares a las del caucho vulcanizado.

35 Los elastómeros termoplásticos se pueden conformar con mucha facilidad, puesto que ellos al realizar la elaboración pasan por el estado plástico. Ellos se pueden preparar en todas las durezas desde la de 5 Shore A hasta por encima de 70 Shore D.

40 Los elastómeros termoplásticos tienen en zonas parciales unos puntos de reticulación físicos que se deshacen bajo la acción del calor sin que se descompongan las macromoléculas. Por lo tanto, ellos pueden ser elaborados esencialmente mejor que los elastómeros normales. Así, también los residuos de materiales sintéticos se pueden fundir de nuevo y elaborar ulteriormente.

Según sea la constitución interna se establece diferencia entre polímeros de bloques y aleaciones de elastómeros.

Los polímeros de bloques poseen dentro de una molécula segmentos duros y blandos. El material sintético se compone por lo tanto de un tipo de molécula, en el que ambas propiedades están repartidas.

45 Las aleaciones de elastómeros son unas polimezclas, es decir mezclas conjuntas (amalgamas) de polímeros acabados, el material sintético se compone por lo tanto de varios tipos de moléculas. Mediante diferentes relaciones de mezclado y agentes aditivos se obtienen unos materiales ajustados a medida de los deseos (por ejemplo un elastómero poliolefinico a base de un polipropileno (PP) y un caucho natural (NR) - según sea la relación cuantitativa ellos cubren una amplia gama de durezas).

50 Se diferencia entre los siguientes conjuntos:

- TPE-O o TPO = Elastómeros termoplásticos sobre la base de olefinas, predominantemente un PP/EPDM, p.ej. Santoprene[®] (AES/Monsanto)
- TPE-V o TPV = Elastómeros termoplásticos reticulados sobre la base de olefinas, predominantemente un PP/EPDM, p.ej. Sarlink[®] (DSM)
- TPE-U o TPU = Elastómeros termoplásticos sobre la base de base de uretanos, p.ej. Desmopan[®] (Bayer)
- TPE-E o TPC = Copoliésteres, p.ej. Hytrel[®] (DuPont)
- TPE-S o TPS = Copolímeros de bloques de estireno (SBS, SEBS, SEPS, SEEPS y MBS), p.ej. Septon[®] (Kuraray) o Thermolast[®] (Kraiburg TPE)
- TPE-A o TPA = Copoliamidas termoplásticas, p.ej. PEBAX[®] (Arkema)

Unos elastómeros termoplásticos especialmente preferidos son unos copoliésteres termoplásticos, unas copoliamidas termoplásticas y unos poliuretanos termoplásticos.

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-19 920 276.

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

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

De manera preferida, las poliamidas son inalteradas, teñidas, rellenas, no rellenas, reforzadas, no reforzadas o también modificadas de otro modo distinto.

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

De manera preferida, los poliésteres son inalterados, teñidos, rellenos, no rellenos, reforzados, no reforzados o también modificados de otro modo distinto.

Ejemplos

- 15 1. Componentes empleados

Polímeros usuales en el comercio (granulados):

Poliamida 6.6 (PA 6.6-GV): Ultramid[®] A27 (entidad BASF AG, ALEMANIA)

Poliamida 6T/66: Zytel[®] HTN FE 8200 (entidad DuPont, EE.UU.)

Poli(tereftalato de butileno) (PBT): Ultradur[®] B4500 (entidad BASF AG, ALEMANIA)

- 20 Poliamida 46: Stanyl[®] PA 46 TE 300 (DSM, PAÍSES BAJOS)

Fibras de vidrio Vetrotex[®] 983 EC 10 4,5 mm (entidad Saint-Gobain-Vetrotex, ALEMANIA)

Fibras de vidrio Vetrotex[®] 952 EC 10 4,5 mm (entidad Saint-Gobain-Vetrotex, ALEMANIA)

Fibras de vidrio Vetrotex[®] 995 EC 10 4,5 mm (entidad Saint-Gobain-Vetrotex, ALEMANIA)

- 25 Agente ignifugante (componente A):

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico, en lo sucesivo designada como DEPAL

Agente ignifugante (componente B):

Sal de aluminio del ácido fosforoso, en lo sucesivo designada como PHOPAL

Agente sinérgico (componente C):

- 30 Polifosfato de melamina (designado como MPP) Melapur[®] 200 (entidad Ciba SC, SUIZA)

Cianurato de melamina (designado como MC) Melapur[®] MC50 (entidad Ciba SC, SUIZA)

Melem, Delacal[®] 420, Delacal[®] 360 (entidad Delamin Ltd, REINO UNIDO)

Componente D:

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

Boehmita: Apyral AOH 180, entidad Nabaltec, ALEMANIA

Fosfonitos (componente E):

Sandostab[®] P-EPQ[®], entidad Clariant GmbH, ALEMANIA

Componentes cerosos (componente F):

- 40 Licomont[®] CaV 102, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, ALEMANIA (sal de Ca del ácido de cera montánica)

Licowax[®] E, entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, ALEMANIA (sal de Ca del ácido de cera montánica)

2. Producción, elaboración y ensayo de masas de moldeo de materiales sintéticos retardadores de la llama

- 45 Los componentes ignifugantes se mezclaron en la relación indicada en la tabla con el fosfonito, los agentes de deslizamiento y los agentes estabilizadores y se incorporan a través de la entrada lateral en una extrusora de doble husillo (del tipo Leistritz ZSE 27/44D) a unas temperaturas de 260 a 280 °C en una PA 6.6 o respectivamente a 250 - 275 °C en una 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.

ES 2 610 188 T3

Después de una desecación suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg 320 C Allrounder) a unas temperaturas de las masas de 250 a 300 °C para formar unos cuerpos de probetas de ensayo y se ensayaron y clasificaron con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories) en cuanto a su ininflamabilidad.

5 Según la norma UL 94 se establecen las siguientes clases de incendios:

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

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

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

20 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.

25 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.).

En el caso de los datos cuantitativos en las siguientes Tablas se trata de partes en peso.

30 La Tabla 1 muestra cómo, por sucesivo reemplazo de DEPAL por fosfito de aluminio, el período de tiempo de combustión posterior en el ensayo UL 94 se vuelve manifiestamente más escaso hasta llegar a un contenido de fosfito de aluminio de 3,75 % en peso. En el caso de un más alto contenido de fosfito de aluminio aumenta de nuevo el período de tiempo de combustión posterior.

35 Tabla 1: Resultados de los ensayos para PA 66 GF 30. V1 es un Ejemplo comparativo, B1 hasta B4 son sendas mezclas conformes al invento de agentes ignifugantes y estabilizadores

	V1	B1	B2	B3	B4
Poliamida 66	50	50	50	50	50
Fibras de vidrio 983	30	30	30	30	30
Componente A: DEPAL	20	18,75	17,5	16,25	15
Componente B: PHOPAL		1,25	2,5	3,75	5
UL 94 0,8 mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
Períodos de tiempo de combustión posterior en segundos (10 flameados)	29	16	10	6	12

La Figura 1 muestra la evolución de los períodos de tiempo de combustión posterior en el ensayo UL 94. Recetas de poliamidas según la Tabla 1.

40 En la Tabla 2 se representan unos Ejemplos comparativos V2 hasta V4, en los que se utilizaron sendas combinaciones de agentes ignifugantes y estabilizadores, que se basan en la sal de aluminio del ácido dietifosfínico (DEPAL) y el agente sinérgico nitrogenado polifosfato de melamina (MPP) a solas.

45 Los resultados, en los que se emplearon las mezclas de agentes ignifugantes y estabilizadores según el invento, se enumeran en los Ejemplos B5 hasta B7. 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.

ES 2 610 188 T3

Tabla 2: PA 66 GF 30 Resultados de los ensayos. V2 hasta V4 son Ejemplos comparativos, B5 hasta B7 son sendas mezclas conformes al invento de agentes ignifugantes y estabilizadores

	V2	V3	V4	B5	B6	B7
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	17	15	17	17
B: PHOPAL				2	3	2
C: MPP	7	8	3	3		1
F: CaV 102	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
E: 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	21	12	5	3	4
Eflorescencias*	fuertes	manifiestas	escasas	algunas	ningunas	ningunas
Color	gris	gris	blanco	blanco	blanco	blanco
Resistencia a los golpes [kJ/m ²]	60	59	65	61	60	63
Resistencia a los golpes con entalladura [kJ/m ²]	12	11	13	14	15	12

*14 días 100% de humedad a 70 °C

- 5 A partir de los Ejemplos B5, B6 y B7 se desprende que la mezcla conforme al invento a base de los componentes DEPAL y PHOPAL y eventualmente un polifosfato de melamina mejora manifiestamente la elaborabilidad de los polímeros y las propiedades de los cuerpos moldeados por inyección, sin perjudicar al efecto ignifugante.

- 10 La incorporación de los agentes ignifugantes DEPAL y MPP en una PA 6.6 conduce ciertamente a una UL 94 V-0, pero también a una descoloración grisácea de las masas de moldeo, a eflorescencias y a unos altos índices de fusión (V2 y V3). Por disminución del contenido de MPP se puede evitar la descoloración grisácea y las eflorescencias disminuyen manifiestamente pero tampoco se alcanza ningún V-0 (V4).

- 15 Si se emplea una combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y estabilizadores a base de DEPAL y PHOPAL (B5, B6, B7), entonces, junto a la ininflamabilidad tampoco resultan ninguna descoloración ni ningunas eflorescencias, y resultan unos escasos índices de fusión y unas buenas propiedades mecánicas. En el escaso índice de fusión (MVR) se puede reconocer que no se llega a ninguna descomposición de los polímeros.

- 20 Tabla 3: Ejemplos comparativos DEPAL + melem o respectivamente DEPAL+ borato de zinc o respectivamente DEPAL+ boehmita y combinaciones conformes al invento de DEPAL y PHOPAL en la Poliamida 66 GF

	V5	V6	V7	B8	B9	B10
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	15	17	17	15	15	16
B: PHOPAL				3	3	2
C2: melem	5			2		
D1: borato de zinc		3			2	1
D2: boehmita			3			1
F: CaV 102	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
E: 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
MVR 275 °C/2,16 kg	6	5	4	5	4	4
Eflorescencias*	manifiestas	escasas	escasas	ningunas	ningunas	ningunas
Color	amarillento	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco
Resistencia a los golpes [kJ/m ²]	63	60	51	61	65	62

*14 días 100% de humedad a 70 °C

ES 2 610 188 T3

La incorporación de los agentes ignifugantes DEPAL y melem o respectivamente DEPAL y borato de zinc o respectivamente DEPAL y boehmita en una PA 6.6 conduce ciertamente a escasas eflorescencias y bajos índices de fusión, pero no proporciona ninguna clasificación V-0, y proporciona solamente una clasificación V-1 (V5, V6, V7).

- 5 Si se emplea una combinación conforme al invento de agentes ignifugantes y estabilizadores a base de DEPAL y PHOPAL mit melem, borato de zinc y boehmita (B8, B9, B10), junto a la ininflamabilidad V-0 según UL 94 tampoco resultan ninguna descoloración ni ningunas eflorescencias, y resultan unos escasos índices de fusión y unas buenas propiedades mecánicas. En el escaso índice de fusión (MVR) se puede reconocer que no se llega a ninguna descomposición de los polímeros.

10

Tabla 4: Resultados de los ensayos para PBT GF 25. V8-V10 son Ejemplos comparativos, B11-B13 son sendas mezclas conformes al invento de agentes ignifugantes y estabilizadores

	V8	V9	V10	B11	B12	B13
PBT	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55
Fibras de vidrio 952	25	25	25	25	25	25
A: DEPAL	13,3	12	12	12	12	12
B: PHOPAL				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/m ²]	40	41	39	49	48	47
Resistencia a los golpes con entalladura [kJ/m ²]	6,3	6,6	6,2	7,8	7,5	7,6

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

- 15 La incorporación de DEPAL y MC y de los otros aditivos (Ejemplos V7, V8, V9) conduce solamente a una clasificación V-1 y a una manifiesta descomposición del polímero, que es reconocible en las bajas viscosidades en disolución. También los valores mecánicos son bajos en comparación con un PBT no ignifugado. Mediante la combinación conforme al invento de DEPAL con PHOPAL 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.

20

Tabla 5: Resultados de los ensayos para PA6T/66 GF 30. V11-V13 son Ejemplos comparativos, B14-B16 son sendas mezclas conformes al invento de agentes ignifugantes y estabilizadores

	V11	V12	V13	B14	B15	B16
Poliamida 6T/66	54,55	54,55	57,55	54,55	57,55	57,55
Fibras de vidrio 983	30	30	30	30	30	30
A: DEPAL	15	13	12	14,5	10	9
B: PHOPAL				0,5	2	1
D: boehmita		2				2
F: CaV 102	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
E: 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
Corrosión*	manifiesta	n.d.	n.d.	escasa	n.d.	n.d.
Resistencia a los golpes [kJ/m ²]	40	35	45	41	46	40
Resistencia a los golpes con entalladura [kJ/m ²]	8	6	12	8	13	9

* la determinación de la corrosión se efectuó según el método de las plaquitas que se ha descrito en el documento WO 2009/109318.

ES 2 610 188 T3

Die Tabla 5 muestra que con la combinación conforme al invento de DEPAL y PHOPAL se obtiene una clasificación V-0 con unos valores mecánicos manifiestamente mejores que sin la adición de PHOPAL. Unas escasas adiciones de de PHOPAL disminuyen manifiestamente la corrosión observada con DEPAL en PA 6T/66.

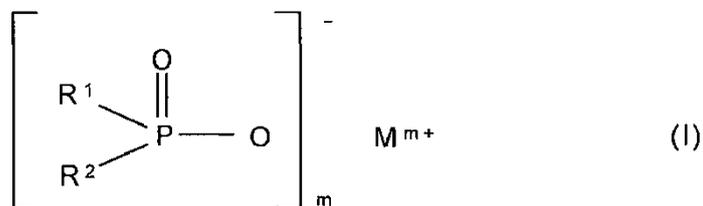
- 5 Tabla 6: Resultados de los ensayos para PA 46 GF 30. V14-V15 son Ejemplos comparativos, B17-B18 son sendas mezclas conformes al invento de agentes ignifugantes y estabilizadores

	V14	V15	B17	B18
Poliamida 46	50	48	52	30
Fibras de vidrio 995	30	30	30	30
A: DEPAL	20	18	15	15
B: PHOPAL			3	5
D1: borato de zinc		4		
UL 94 0,8 mm	V-1	V-1	V-0	V-0
Tiempos de combustión posterior en segundos (10 flameados)	164	131	29	33
UL 94 1,6 mm	V-1	V-1	V-0	V-0
Tiempos de combustión posterior en segundos (10 flameados)	147	103	12	13

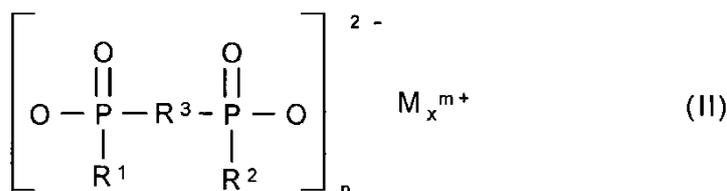
- 10 Una poliamida 46 reforzada con fibras de vidrio puede ser aprestada de modo ininflamable con DEPAL o respectivamente con DEPAL y borato de zinc como lo muestran los Ejemplos comparativos V14 - V15 en la Tabla 6. No obstante, en el ensayo UL 94 con una proporción de 20 - 22 % en peso de agentes ignifugantes se puede alcanzar solamente la clasificación V-1 con unos largos períodos de tiempo de combustión posterior. La mezcla conforme al invento muestra en una PA 46 GF30 una actividad ignifugante manifiestamente más alta, de manera tal que con una escasa proporción empleada de 18 - 20 % en peso se puede alcanzar con seguridad la clase V-0 según
- 15 UL 94, como se puede reconocer en los Ejemplos B17 y B18 en la Tabla 6.

REIVINDICACIONES

1. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores para polímeros termoplásticos que contiene como componente A de 20 a 99 % en peso de una sal de un ácido dialquil-fosfínico de la Fórmula (I) y/o de una sal de un ácido difosfínico de la Fórmula (II) y/o sus polímeros,



5



en las que

10 R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo;

R^3 significa un alquileo de C_1 - C_{10} , lineal o ramificado, un arileno C_6 - C_{10} , un alquil-arileno de C_7 - C_{20} o un aril-alquileo de C_7 - C_{20} ;

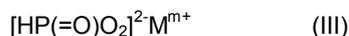
M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;

15 m significa de 1 hasta 4;

n significa de 1 hasta 4;

x significa de 1 hasta 4,

como componente B de 1 a 80 % en peso de una sal del ácido fosforoso con la Fórmula general (III)



20 en la que

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

m significa de 1 hasta 4,

como componente C de 0 a 30 % en peso de un agente sinérgico nitrogenado y/o de un agente ignifugante fosforado y nitrogenado,

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

como componente E de 0 a 3 % en peso de un fosfonito y/o de una mezcla de un fosfonito y un fosfito y

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

2. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que R^3 significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc.-butil-naftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

35

3. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que ella contiene

60 hasta 89,9 % en peso del componente A,

10 hasta 40 % en peso del componente B,

0 hasta 30 % en peso del componente C,

0 hasta 15 % en peso del componente D,

0 hasta 2 % en peso del componente E y

0,1 hasta 2 % en peso del componente F.

4. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que ella contiene

- 60 hasta 84,9 % en peso del componente A,
- 10 hasta 40 % en peso del componente B,
- 5 hasta 30 % en peso del componente C,
- 0 hasta 10 % en peso del componente D,
- 0 hasta 2 % en peso del componente E y
- 0,1 hasta 2 % en peso del componente F.

5. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que ella contiene

- 60 hasta 84,8 % en peso del componente A,
- 10 hasta 40 % en peso del componente B,
- 5 hasta 30 % en peso del componente C,
- 0 hasta 10 % en peso del componente D,
- 0,1 hasta 2 % en peso del componente E y
- 0,1 hasta 2 % en peso del componente F.

5 6. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que en el caso del componente B se trata de productos de reacción del ácido fosforoso con compuestos de aluminio.

10 7. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que en el caso del componente B se trata de fosfito de aluminio $[Al(H_2PO_3)_3]$, fosfito de aluminio secundario $[Al_2(HPO_3)_3]$, fosfito de aluminio de carácter básico $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$, fosfito de aluminio tetrahidrato $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$, fosfonato de aluminio, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-hexanodiamina})_{1,5} \cdot 12H_2O$, $Al_2(HPO_3)^{3-x}Al_2O_3 \cdot nH_2O$ con $x = 2,27 - 1$ y/o $Al_4H_6P_{16}O_{18}$.

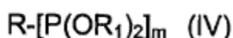
15 8. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de unos productos de condensación de la melamina y/o de unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico y/o de unos productos de reacción de unos productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico o unas mezclas de éstos.

20 9. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de 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.

10. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que en el caso del componente C se trata de unos fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(NH_4)_yH_{3-y}PO_4$ o respectivamente $(NH_4PO_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000.

25 11. Una combinación de agentes ignifugantes y 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, hidrocálumita, 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.

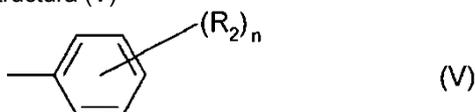
30 12. Una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizada por que en el caso de los fosfonitos se trata de los de la estructura general



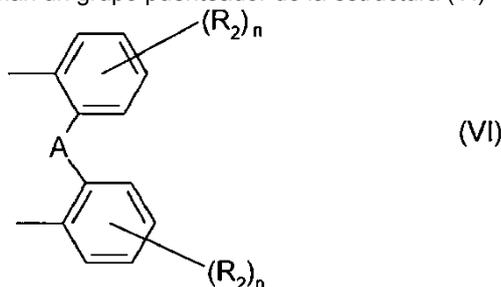
35

en la que

- 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 R_1 forman un grupo puenteador de la estructura (VI)



en donde

- 5 A significa un enlace directo, O, S, un alquileo de C_{1-18} (lineal o ramificado), un alquilideno de C_{1-18} (lineal o ramificado), en los que
- los R_2 significan, independientemente unos de otros, un alquilo de C_{1-12} (lineal o ramificado), un alcoxi de C_{1-12} , un cicloalquilo de C_{5-12} y
- n significa 0 hasta 5 así como
- m significa 1 hasta 4.
- 10 13. Una combinación de agentes ignifugantes y 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, de metales alcalino-térreos, de aluminio y/o de 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 unos alcoholes plurivalentes, tales como etilenglicol, glicerol, trimetilopropano y/o pentaeritrol.
- 15 14. Una masa de moldeo de material sintético aprestada de modo ininflamable, que contiene una combinación de agentes ignifugantes y 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 (acrónimo del inglés "High-Impact" = de alta resistencia al impacto), de poli(fenilen-éteres), de poliamidas, de poliésteres, de policarbonatos y de mezclas preparadas o mezclas preparadas poliméricas de materiales sintéticos
- 20 del tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PPE/HIPS (poli(fenilen-éter) / poliestireno-HI), y por que ella contiene la combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de las reivindicaciones 1 hasta 13 en una proporción de 2 a 50 % en peso, referida a la masa de moldeo de material sintético.
- 25 15. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as que contienen una combinación de agentes ignifugantes y estabilizadores de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizada por que en el caso del polímero se trata de un poliestireno-HI (acrónimo del inglés "High-Impact" = de alta resistencia al impacto), de poli(fenilen-éteres), de poliamidas, de poliésteres, de policarbonatos y de mezclas preparadas o mezclas preparadas poliméricas del tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno), una poliamida, un poliéster, y/o un ABS y/o elastómeros y por que ella contiene la combinación
- 30 de agentes ignifugantes y estabilizadores de las reivindicaciones 1 hasta 13 en una proporción de 2 a 50 % en peso, referida a los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as.
16. Una masa de moldeo de material sintético aprestada de modo ininflamable, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, caracterizada/os por que en el caso del material sintético o respectivamente del polímero se trata de unas poliamidas y/o de unos poliésteres.

Figura 1

Evolución de los períodos de tiempo de combustión posterior en el ensayo UL 94. Recetas de poliamidas según la Tabla 1.

