

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 356**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/02 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2013 PCT/EP2013/066876**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044471**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2013 E 13750032 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2898009**

54 Título: **Poliamidas ignífugas con color claro**

30 Prioridad:

19.09.2012 EP 12184935

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

16.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROTH, MICHAEL;
KÖNIG, ALEXANDER;
DEGLMANN, PETER;
USKE, KLAUS y
MINGES, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 356 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

Poliamidas ignífugas con color claro

La invención se refiere al uso de compuestos de Cu y/o Ag para la producción de masas de moldeo termoplásticas que contienen

- 5 A) del 10 al 99,8 % en peso de una poliamida termoplástica,
- B) del 0,1 al 60 % en peso de fósforo rojo,
- C) del 0,01 al 4 % en peso de una sal u óxido o complejo de Cu (I) o Ag (I) o sus mezclas,
- D) del 0 al 40 % en peso de un agente modificador de resistencia a impacto,
- E) del 0 al 60 % en peso de otros aditivos,

- 10 dando la suma de los porcentajes en peso de A) a E) el 100 %, presentando las masas de moldeo valores cromáticos ΔL al menos el 15 % menores en comparación con masas de moldeo de PA sin componente C) de acuerdo con la reivindicación 1 (de acuerdo con las normas DIN 53236 e ISO 7724-3, procedimiento de CieLab).

Además, la invención se refiere al uso de compuestos de Cu (I) y/o Ag (I) para la producción de masas de moldeo de PA con determinados valores cromáticos así como estabilidad UV mejorada así como menor emisión de fosfina.

- 15 Además, la presente invención se refiere al uso de tales masas de moldeo para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo y a los cuerpos de moldeo, fibras y láminas de cualquier tipo que se pueden obtener de este modo.

Se sabe que la adición de fósforo rojo a plásticos termoplásticos, sobre todo a poliamidas reforzadas o cargadas, conduce a una protección eficaz contra incendios (documento DE-A-1931387). Sin embargo, el fósforo rojo en condiciones desfavorables, tales como por ejemplo temperatura elevada, humedad, presencia de álcali u oxígeno, tiende a la formación de productos de descomposición tales como fosfina y ácidos del fósforo de mono- a pentavalente. Ciertamente, el fósforo rojo incorporado en plásticos termoplásticos, por ejemplo, poliamidas, como consecuencia de la inclusión en el polímero está esencialmente protegido frente a termooxidación, sin embargo, también en este caso a largo plazo se puede producir la formación de productos de descomposición. Esto es desventajoso en la medida en la que en caso de procesamiento inadecuado de granulados en el procedimiento de moldeo por inyección, la fosfina que se forma puede conducir a molestias por olores y además es tóxica. Los ácidos del fósforo producidos al mismo tiempo se pueden emitir en la superficie de piezas de moldeo, por lo que se reduce sobre todo la resistencia a corrientes de fuga de las piezas de moldeo. Por tanto, ha habido muchos intentos de mejorar la estabilidad del fósforo rojo empleado como agente ignífugo para plásticos.

- 20 Se puede conseguir un efecto estabilizante para poliamida mediante adición de óxidos o hidróxidos de cinc, magnesio o cobre, véase por ejemplo el documento WO2000/22035 (resistencia frente a envejecimiento por calor de compuestos de Cu y complejos en poliamidas), documento EP1211220 (revestimiento de fósforo rojo con plata metálica), documento EP-A-283 759 (flegmatización del fósforo con óxido de Sn hidrato y resinas de MF, documento DE-A-10332852 (revestimiento del fósforo rojo con pigmentos blancos a base de TiO₂ y resinas de MF).

- 35 Sin embargo, las masas de moldeo conocidas por el estado de la técnica presentan un color propio rojizo indeseado con una correspondientemente peor capacidad de coloración para aplicaciones claras y grises. La estabilidad UV requiere mejoras.

Además, los compuestos de poliamida ignífugos con fósforo rojo, especialmente durante el procesamiento, liberan pequeñas cantidades de fosfina. La fosfina por un lado es tóxica y por otro lado conduce a la formación de capas de contacto sobre conductores metálicos. Para estabilizar el fósforo se añade un neutralizante de ácidos al compuesto de poliamida para evitar la desproporción catalizada por ácido del fósforo hasta dar fosfina. Sin embargo, con ello no se evita de forma permanente la generación o la complejación de fosfina.

- 40 Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición poliamidas ignífugas con fósforo rojo que presentasen poco color propio rojizo, coloración mejorada para aplicaciones claras y grises, mejor estabilidad UV y una menor formación de fosfina.

Por consiguiente se encontró el uso que se ha definido al principio. Se pueden desprender formas de realización preferentes de las reivindicaciones dependientes.

- 50 Se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de compuestos de Cu (I) y/o Ag (I) a compuestos de poliamida ignífugos a base de fósforo rojo conduce a un cambio de color de rojo a coloración gris del compuesto. El color resultante sorprendentemente con irradiación con luz (UV) presenta estabilidad cromática y, por tanto, es

adecuado para coloraciones claras. Además, se ha encontrado que la adición de los compuestos de acuerdo con la invención conduce a una reducción intensa de la liberación de fosfina de los compuestos de poliamida ignífugos.

Como componente A), las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen del 10 al 98, preferentemente del 20 al 98 y en particular del 30 al 90 % en peso de al menos una poliamida.

- 5 Las poliamidas de las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan en general un índice de viscosidad de 90 a 350, preferentemente de 110 a 240 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307.

10 Se prefieren resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (valor medio en peso) de al menos 5.000, tal como se describen por ejemplo en las patentes americanas 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 y 3 393 210.

Son ejemplo de esto poliamidas que se derivan de lactamas con 7 a 13 miembros de anillo, tales como policaprolactama, policaprilactama y polilaurinlactama así como poliamidas que se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

- 15 Como ácidos dicarboxílicos se pueden emplear ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, en particular 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Aquí se mencionan solo ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico y ácido tereftálico y/o isoftálico.

20 Como diaminas son particularmente adecuadas alcanodiaminas con 6 a 12, en particular 6 a 8 átomos de carbono así como m-xililendiamina (por ejemplo Ultramid® X17 de BASF SE, una relación molar 1:1 de MXDA con ácido adípico), di-(4-aminofenil)metano, di-(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-di-(4-aminofenil)-propano, 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano o 1,5-diamino-2-metilpentano.

Son poliamidas preferentes amida de ácido polihexametilenadípico, amida de ácido polihexametilensebáico y policaprolactama así como copoliamida 6/66, en particular con una parte del 5 al 95 % en peso de unidades de caprolactama (por ejemplo Ultramid® C31 de BASF SE).

- 25 Se pueden obtener otras poliamidas adecuadas a partir de ω-aminoalquilnitrilos tales como por ejemplo aminocapronitrilo (PA 6) y adipodinitrilo con hexametildiamina (PA 66) mediante la denominada polimerización directa en presencia de agua, tal como se describe por ejemplo en los documentos DE-A 10313681, EP-A 1198491 y EP 922065.

30 Además cabe mencionar también poliamidas que se pueden obtener por ejemplo mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a mayor temperatura (poliamida 4,6). Están descritos procedimientos de preparación para poliamidas de esta estructura por ejemplo en los documentos EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524.

Además son adecuadas poliamidas que se pueden obtener mediante copolimerización de dos o varios de los monómeros mencionados anteriormente o mezclas de varias poliamidas, siendo discrecional la relación de mezcla. Se prefieren en particular mezclas de poliamida 66 con otras poliamidas, en particular copoliamida 6/66.

- 35 Además han resultado particularmente ventajosas copoliamidas parcialmente aromáticas tales como PA 6/6T y PA 66/6T, cuyo contenido en triamina asciende a menos del 0,5, preferentemente menos del 0,3 % en peso (véase el documento EP-A 299 444). Se conocen otras poliamidas resistentes a altas temperaturas por el documento EP-A 19 94 075 (PA 6T/6I/MXD6).

40 La preparación de las copoliamidas parcialmente aromáticas preferentes con bajo contenido en triamina se puede realizar según los procedimientos descritos en los documentos EP-A 129 195 y 129 196.

La siguiente enumeración no concluyente contiene las poliamidas A) mencionadas, así como otras, en el sentido de la invención y los monómeros contenidos.

polímero de AB: PA 4	pirrolidona
PA 6	ε-caprolactama
PA 7	etanolactama
PA 8	caprillactama
PA 9	ácido 9-aminopelargónico
PA 11	ácido 11-undecanoico
PA 12	laurinlactama
polímero AA/BB PA 46	tetrametilendiamina, ácido adípico

ES 2 612 356 T3

PA 66	hexametilendiamina, ácido adípico
PA 69	hexametilendiamina, ácido azelaico
PA 610	hexametilendiamina, ácido sebáico
PA 612	hexametilendiamina, ácido decanodicarboxílico
PA 613	hexametilendiamina, ácido undecanodicarboxílico
PA 1212	1,12-dodecanodiamina, ácido decanodicarboxílico
PA 1313	1,13-diaminotridecano, ácido undecanodicarboxílico
PA 6T	hexametilendiamina, ácido tereftálico
PA 9T	1,9-nonanodiamina, ácido tereftálico
PA MXD6	m-xililendiamina, ácido adípico
PA 6I	hexametilendiamina, ácido isoftálico
PA 6-3-T	trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
PA 6/6T	(véase PA 6 y PA 6T)
PA 6/66	(véase PA 6 y PA 66)
PA 6/12	(véase PA 6 y PA 12)
PA 66/6/610	(véase PA 66, PA 6 y PA 610)
PA 6I/6T	(véase PA 6I y PA 6T)
PA PACM 12	diaminodicyclohexilmetano, laurilactama
PA 6I/6T/PACM n	como PA 6I/6T + diaminodicyclohexilmetano
PA 12/MACMI	laurilactama, dimetil-diaminodicyclohexilmetano, ácido isoftálico
PA 12/MACMT	laurilactama, dimetil-diaminodicyclohexilmetano, ácido tereftálico
PA PDA-T	fenilendiamina, ácido tereftálico

Un agente ignífugo preferente B) es fósforo rojo elemental, en particular en combinación con masas de moldeo reforzadas con fibras de vidrio, que se puede emplear en forma no tratada.

- 5 Sin embargo, son particularmente adecuadas preparaciones en las que el fósforo superficialmente está revestido con sustancias líquidas de bajo peso molecular, tales como aceite de silicona, aceite de parafina o ésteres del ácido ftálico (en particular dioctilftalato, véase el documento EP 176 836) o ácido adípico o con compuestos poliméricos u oligoméricos, por ejemplo con resinas fenólicas o aminoplastos así como poliuretanos (véanse los documentos EP-A 384 232, DE-A 196 48 503). Por norma general, tales denominados agentes de flegmatización están contenidos en cantidades del 0,05 al 5 % en peso en relación con el 100 % en peso de B).
- 10 Además son adecuados concentrados de fósforo rojo, por ejemplo en una poliamida o elastómero como agente ignífugo. En particular son adecuados homo- y copolímeros de poliolefina como polímeros de concentrado. Sin embargo, la proporción del polímero de concentrado, en caso de que no se emplee poliamida como termoplástico, no debe ascender a más del 35 % en peso en relación con el peso de los componentes A) y B) en las masas de moldeo de acuerdo con la invención.
- 15 Son composiciones de concentrado preferentes
- B₁) del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 45 al 70 % en peso de una poliamida o elastómero,
B₂) del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 30 al 55 % en peso de fósforo rojo.
- La poliamida empleada para la mezcla puede ser distinta de A) o preferentemente igual a A) para que las incompatibilidades o diferencias del punto de fusión no presenten ningún efecto negativo sobre la masa de moldeo.
- 20 Otro procedimiento para la incorporación de los aditivos C) de acuerdo con la invención prevé suspender el fósforo rojo en una solución o suspensión acuosa del correspondiente aditivo. A continuación se filtra, se lava con agua y se seca el fósforo obtenido de este modo, revestido superficialmente con el respectivo aditivo C) y se seca con gas protector. A continuación se puede incorporar el fósforo modificado con máquinas de procesamiento adecuadas en masas de moldeo termoplásticas.
- 25 El tamaño de partícula medio (d_{50}) de las partículas de fósforo distribuidas en las masas de moldeo se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,0001 a 0,5 mm; en particular de 0,001 a 0,2 mm.
- El contenido del componente B) en las masas de moldeo de acuerdo con la invención asciende a del 0,1 al 60, preferentemente del 0,5 al 40 y en particular del 1 al 15 % en peso, con respecto a la suma de los componentes A) a E).
- 30 Como componente C), las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen del 0,01 al 4, preferentemente del 0,1 al 3 y en particular del 0,1 al 2 % en peso y de forma muy particularmente preferente del 0,1 al 1,5 % en peso de una sal u óxido o complejo de Cu (I) o Ag (I) o sus mezclas. Los complejos adecuados de Cu (I) o Ag (I)

contienen como ligandos trifenilfosfina, mercaptobenzimidazol, EDTA, acetilacetato, glicina, etilendiamina, oxalato, dietilentriamina, trietilentetraamina, piridina, difosfona y dipiridilo.

5 Estos ligandos se pueden emplear en solitario o en combinación para la formación de complejos. El experto en la materia conoce las síntesis necesarias para esto o están descritas en la bibliografía técnica con respecto a la química de complejos. Tal como habitualmente, estos complejos, aparte de los ligandos que se han mencionado anteriormente, pueden contener también ligandos inorgánicos típicos tales como agua, cloruro, ligandos ciano, etc.

Se prefieren complejos de cobre con los ligandos de complejo trifenilfosfina, mercaptobenzimidazol, acetilacetato y glicina. En particular se prefieren trifenilfosfina y mercaptobenzimidazol.

10 Los complejos de cobre preferentes empleados de acuerdo con la invención se forman habitualmente mediante reacción de iones cobre (I) con los compuestos de fosfina o mercaptobenzimidazol. Por ejemplo, estos complejos se pueden obtener mediante reacción de trifenilfosfina con un halogenuro de cobre (I) suspendido en cloroformo (G. Kosta, E. Reisenhofer y L. Stafani, J. Inorg. Nukl. Chem. 27 (1965) 2581). Sin embargo, también es posible hacer reaccionar de forma reductora los compuestos de cobre (II) con trifenilfosfina para obtener así los compuestos de adición de cobre (I) (F. U. Jardine, L. Rule, A. G. Vohrei, J. Chem. Soc. (A) 238-241 (1970)). El experto en la materia
15 conoce otros procedimientos.

En principio son adecuadas todas las alquil- o arilfosfinas. Los ejemplos de fosfinas que se pueden emplear de acuerdo con la invención son trifenilfosfina, así como las trifenilfosfinas sustituidas, trialquilfosfinas, pero también diarilfosfinas. Un ejemplo de una trialquilfosfina adecuada es tris-(n-butil)fosfina. La trifenilfosfina a causa de la disponibilidad comercial se prefiere sobre todo desde el punto de vista de la rentabilidad. En general, no obstante,
20 los complejos de trifenilfosfina son más estables que los complejos de trialquilfosfina.

Se pueden representar ejemplos de complejos adecuados mediante las siguientes fórmulas:

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{X}]$, $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4\text{X}]$ así como $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, estando seleccionado X a partir de Cl, Br, I, CN, SCN o 2-mercaptobenzimidazol, prefiriéndose en particular Cu-(I)-(PPh₃)₂I.

25 Pero los complejos que se pueden emplear de acuerdo con la invención pueden contener también adicionalmente otros ligandos de complejo. Son ejemplos de esto biperidilo (por ejemplo CuX(PPh₃) (bipi), siendo X Cl, Br o I), biquinolina (por ejemplo CuX(PPh₃) (biquin), siendo X Cl, Br o I) así como 1,10-fenantrolina, o-fenilenbis(dimetilarsina), 1,2-bis(difenilfosfino)etano y terpiridilo.

Son otros compuestos preferentes de Cu y Ag del nivel de oxidación I los óxidos Cu₂O, Ag₂O, tiocianatos CuSCN, AgSCN, halogenuros CuCl, AgCl, CuBr, AgBr, prefiriéndose CuI, AgI, CuSCN y/o CuCl.

30 Como sales de ácido carboxílico, en particular con 1 a 6 átomos de C, del cobre monovalente o plata se consideran preferentemente acetatos, oxalatos, estearatos, propionatos, butiratos, benzoatos, prefiriéndose acetatos y/u oxalatos.

De forma particularmente preferente, el componente C) se encuentra en mezcla con un halogenuro de metal alcalino, preferentemente KI, ascendiendo la relación de mezcla a de 1:10 a 1:1.

35 Son compuestos de Cu C) muy particularmente preferentes aparte de los óxidos, CuI, en particular en mezcla con KI en relación 1:4, yoduro de cobre de bis-trifenilfosfina, en particular en mezcla con KI en relación 1:2.

Son compuestos de Ag C) muy particularmente preferentes además Ag₂O y/o AgCl.

40 Como componente D), las masas de moldeo contienen en cantidades del 0 al 40, preferentemente del 1 al 30, en particular del 2 al 20 % en peso polímeros con elasticidad de caucho (denominados con frecuencia también agentes modificadores de resistencia a impacto, elastómeros o cauchos).

Muy en general, a este respecto se trata de copolímeros que están estructurados preferentemente a partir de al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y éster de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

45 Tales polímeros se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/1 (Georg-Tieme-Verlag, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406 y en la monografía de C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, Londres, 1977).

A continuación se presentan algunos tipos preferentes de tales elastómeros.

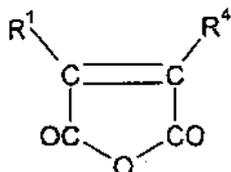
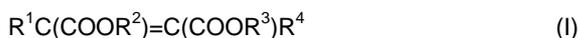
Los tipos preferentes de tales elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o de etileno-propileno-dieno (EPDM).

5 Los cauchos de EPM por lo general prácticamente ya no tienen dobles enlaces, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar de 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de C.

10 Como monómeros de dieno para cauchos de EPDM se mencionan, por ejemplo, dienos conjugados tales como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C tales como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno y dicitropentadieno así como alqueniinorbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-iso-propenil-5-norborneno y triciclodienos tales como 3-metil-triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefiere hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitropentadieno. El contenido de dieno de los cauchos de EPDM asciende a preferentemente a del 0,5 al 50, en particular del 1 al 8 % en peso, con respecto al peso total del caucho.

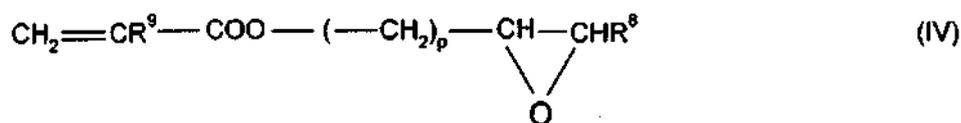
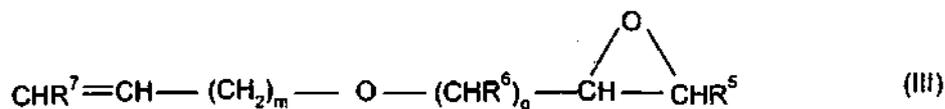
15 Los cauchos de EPM o EPDM pueden estar injertados preferentemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. Aquí se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo así como anhídrido de ácido maleico.

20 Otro grupo de cauchos preferentes son copolímeros del etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener también ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, por ejemplo, ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos derivados de ácido dicarboxílico o monómeros que contienen grupos epoxi se incorporan preferentemente mediante adición de monómeros que contienen ácido dicarboxílico o grupos epoxi de fórmulas generales I o II o III o IV a la mezcla de monómeros en el caucho



(II)

25



30 en la que R¹ a R⁹ representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5. Preferentemente, los restos de R¹ a R⁹ significan hidrógeno, refiriéndose m a 0 o 1 y g a 1. Los correspondientes compuestos son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

35 Son compuestos preferentes de Fórmulas I, II y IV ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi del ácido acrílico y/o ácido metacrílico tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, tales como acrilato de t-butilo. Los últimos es cierto que no presentan grupos carboxilo libre, pero se aproximan en cuanto a su comportamiento a los ácidos libres y se denominan por tanto monómeros con grupos carboxilo latentes. Ventajosamente, los copolímeros están compuestos del 50 al 98 % en peso de etileno, del 0,1 al 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o ácido metacrílico y/o monómeros que contienen grupos anhídrido de ácido así como la cantidad restante de ésteres de ácido (met)acrílico.

Se prefieren en particular copolímeros de

del 50 al 98, en particular del 55 al 95 % en peso de etileno,
 del 0,1 al 40, en particular del 0,3 al 20 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido
 (met)acrílico y/o anhídrido de ácido maleico y
 del 1 al 45, en particular del 5 al 40 % en peso de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Otros ésteres preferentes del ácido acrílico y/o metacrílico son los ésteres de metilo, etilo, propilo e i- o t-butilo.

Además se pueden emplear también ésteres de vinilo y éteres de vinilo como comonómeros.

- 5 Los copolímeros de etileno que se han descrito anteriormente se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos, preferentemente mediante copolimerización estadística a alta presión y temperatura elevada. En general se conocen procedimientos correspondientes.

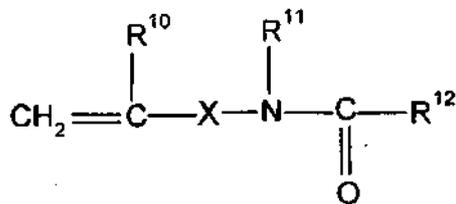
- 10 Los elastómeros preferentes son también polímeros de emulsión, cuya preparación se describe por ejemplo en Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". En sí se conocen los emulsionantes y catalizadores que se pueden usar.

Básicamente se pueden emplear elastómeros estructurados de forma homogénea o aquellos con una estructura de envueltas. La estructura de tipo envueltas se determina por el orden de adición de los monómeros individuales; también se ve influida la morfología de los polímeros por este orden de adición.

- 15 Solo a modo de representación se mencionan aquí como monómeros para la preparación de la parte de caucho de los elastómeros acrilatos tales como por ejemplo acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, los correspondientes metacrilatos, butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, éteres de vinilo y otros acrilatos o metacrilatos tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

- 20 La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea de por debajo de 0 °C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura externa o una envuelta central (en caso de elastómeros con una estructura de más de dos envueltas); en caso de elastómeros de varias envueltas, también varias envueltas pueden estar compuestas de una fase de caucho. En caso de que aparte de la fase de caucho intervenga también uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea de más de 20 °C) en la estructura del elastómero, los mismos se preparan en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-
 25 metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además también se pueden emplear en este caso reducidas proporciones de otros comonómeros.

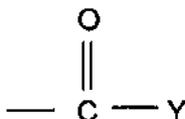
- 30 En algunos casos ha resultado ventajoso emplear polímeros de emulsión que presentan grupos reactivos en la superficie. Tales grupos son, por ejemplo, grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latentes, amino o amido así como grupos funcionales que se pueden incorporar mediante uso conjunto de monómeros de fórmula general



pudiendo tener los sustituyentes el siguiente significado:

- R¹⁰ hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,
 R¹¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo, en particular fenilo,
 35 R¹² hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₁₀, arilo C₆ a C₁₂ o -OR¹³
 R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o arilo C₆ a C₁₂ que pueden estar sustituidos dado el caso con grupos que contienen O o N,

X un enlace químico, un grupo alquileo C₁ a C₁₀ o arileno C₆-C₁₂ o



Y O-Z o NH-Z y

Z un grupo alquileo C₁ a C₁₀ o arileno C₆ a C₁₂.

5 También los monómeros de injerto descritos en el documento EP-A 208 187 son adecuados para la incorporación de grupos reactivos en la superficie. Como otros ejemplos se mencionan también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-metilo y acrilato de (N,N-dietilamino)etilo.

10 Además, las partículas de la fase de caucho también pueden estar reticuladas. Los monómeros que actúan como reticulante son por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrociclopentadienilo así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

15 Además se pueden usar también los denominados monómeros de reticulación con injerto (*graft-linking monómeros*), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables que durante la polimerización reaccionan con diferentes velocidades. Preferentemente se usan aquellos compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que los restantes monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza (polimerizan) por ejemplo de forma claramente más lenta. Las diferentes velocidades de polimerización conllevan una determinada proporción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a continuación sobre un caucho de este tipo se injerta otra fase, entonces los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan al menos en parte con los monómeros de injerto configurando enlaces químicos, es decir, la fase injertada está enlazada al menos en parte a través de enlaces químicos con la base de injerto.

25 Son ejemplos de tales monómeros de reticulación con injerto monómeros que contienen grupos alilo, en particular ésteres de alilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los correspondientes compuestos monoalílicos de estos ácidos dicarboxílicos. Aparte existen múltiples monómeros de reticulación con injerto adecuados adicionales; en cuanto a particularidades adicionales se hace referencia aquí por ejemplo al documento US-PS 4 148 846.

En general, la parte de estos monómeros reticulantes en el polímero de modificación de resistencia al impacto asciende a hasta el 5 % en peso, preferentemente no más del 3 % en peso en relación con el polímero de modificación de resistencia a impacto.

30 A continuación se indican algunos polímeros de emulsión preferentes. En primer lugar cabe mencionar aquí polímeros de injerto con un núcleo y al menos una envuelta externa, que tienen la siguiente estructura:

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envoltura
I	buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo o sus mezclas	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
II	como I pero con uso conjunto de reticulantes	como I
III	como I o II	acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	como I o II	como I o III pero con uso conjunto de monómeros con grupos reactivos como se describe en este documento
V	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	primera envoltura de monómeros como se describe para el núcleo en I y II, segunda envoltura como se describe para la envoltura en I o IV

En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias envueltas se pueden emplear también elastómeros homogéneos, es decir, de una envuelta de buta-1,3-dieno, isopreno y acetato de n-butilo o sus copolímeros. También estos productos se pueden preparar mediante uso conjunto de monómeros reticulantes o monómeros con

grupos reactivos.

5 Son ejemplos de polímeros de emulsión preferentes copolímeros de acrilato de n-butilo/ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo/acrilato de glicidilo o acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo, polímeros de injerto con núcleo interno de acrilato de n-butilo o a base de butadieno y una envoltura externa a partir de los copolímeros que se han mencionado anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que proporcionan grupos reactivos.

Los elastómeros descritos se pueden preparar también según otros procedimientos habituales, por ejemplo, mediante polimerización en suspensión.

10 Así mismo se prefieren cauchos de silicona tal como se describen en los documentos DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 y EP-A 319 290.

Son cauchos D) particularmente preferentes copolímeros de etileno, tal como se han descrito anteriormente, que contienen monómeros funcionales, estando seleccionados los monómeros funcionales del grupo de los grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolina o sus mezclas.

15 La proporción de los grupos funcionales asciende a del 0,1 al 20, preferentemente del 0,2 al 10 y en particular del 0,3 al 7 % en peso, con respecto al 100 % en peso de D).

Los monómeros particularmente preferentes están estructurados a partir de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado o un derivado funcional de un ácido de este tipo.

20 Básicamente son adecuados todos los ésteres de alquilo C₁-C₁₆ primarios, secundarios y terciarios de ácido acrílico o ácido metacrílico, pero se prefieren ésteres con 1 - 12 átomos de C, en particular 2 - 10 átomos de C.

Son ejemplo de esto acrilatos de metilo, etilo, propilo, n-, i-butilo y t-butilo, 2-etilhexilo, octilo y decilo o los correspondientes ésteres del ácido metacrílico. De los mismos se prefieren en particular acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

25 En lugar de los ésteres o adicionalmente a los mismos, en los polímeros de olefina pueden estar contenidos también monómeros con funcionalidad ácido y/o con funcionalidad ácido latente de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente saturados o monómeros que presentan grupos epoxi.

Como otros ejemplos de monómeros se mencionan ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de alquilo terciario de estos ácidos, en particular acrilato de terc-butilo y ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos así como sus monoésteres.

30 Como monómeros con funcionalidad ácido latente se ha de entender aquellos compuestos que en las condiciones de polimerización o en la incorporación de los polímeros de olefina en las masas de moldeo forman grupos ácido libres. Como ejemplo de esto se indican anhídridos de ácidos dicarboxílicos con hasta 20 átomos de C, en particular anhídrido de ácido maleico y ésteres de alquilo C₁-C₁₂ terciarios de los ácidos que se han mencionado anteriormente, en particular acrilato de terc-butilo y metacrilato de terc-butilo.

35 Los monómeros con funcionalidad ácido o funcionalidad ácido latente y los monómeros que contienen grupos epoxi se incorporan preferentemente mediante adición de compuestos de fórmulas generales I - IV a la mezcla de monómeros en los polímeros de olefina.

El índice de fusión de los copolímeros de etileno en general se encuentra en el intervalo de 1 a 80 g/10 min (medido a 190 °C y 2,16 kg de carga).

40 El peso molecular de estos copolímeros de etileno- α -olefina se encuentra entre 10.000 y 500.000 g/mol, preferentemente entre 15.000 y 400.000 g/mol (Mn, determinado mediante GPC en 1,2,4-triclorobenceno con calibración PS).

45 En una forma de realización particular se emplean copolímeros de etileno- α -olefina preparados mediante la denominada "single site catalysts". Se pueden obtener otras particularidades del documento US 5.272.236. En este caso, los copolímeros de etileno- α -olefina presentan una distribución del peso molecular estrecha para poliolefinas menor de 4, preferentemente menor de 3,5.

Son productos comerciales B empleados preferentemente Exxelor[®] VA 1801 o 1803, Kraton[®] G 1901 FX o Fusabond[®] N NM493 D o Fusabond[®] A560 de la empresa Exxon, Kraton y DuPont así como Tafmer[®] MH 7010 de la empresa Mitsui.

Evidentemente se pueden emplear también mezclas de los tipos de caucho que se han indicado anteriormente.

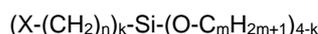
- 5 Como componente E), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener hasta el 60, preferentemente hasta el 50 % en peso de otros aditivos.

10 Como cargas E) en forma de fibras o partículas se mencionan fibras de carbono, fibras de vidrio, bolas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo en polvo, mica, sulfato de bario y feldespato que se emplean en cantidades del 1 al 50 % en peso, en particular del 5 al 40, preferentemente del 10 al 40 % en peso.

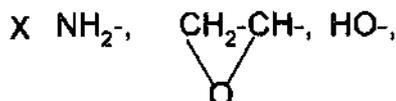
Como cargas en forma de fibras preferentes se mencionan fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, prefiriéndose en particular fibras de vidrio de vidrio exento de álcali. Las mismas se pueden emplear como mechas o vidrio cortado en las formas disponibles en un mercado.

- 15 Las cargas en forma de fibras para una mejor compatibilidad con el termoplástico pueden estar pretratadas en la superficie con un compuesto de silano.

Los compuestos de silano adecuados son aquellos de fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:



- 20 n un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4
m un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2
k un número entero de 1 a 3, preferentemente 1

25 Son compuestos de silano preferentes aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos que como sustituyente X contienen un grupo glicidilo.

En general, los compuestos de silano se emplean en cantidades del 0,01 al 2, preferentemente del 0,025 al 1,0 y en particular del 0,05 al 0,5 % en peso (con respecto a E)) para el revestimiento superficial.

Son adecuadas también cargas minerales aciculares.

- 30 En el sentido de la invención, por cargas minerales aciculares se entiende una carga mineral con carácter acicular muy marcado. Como ejemplo se menciona wollastonita acicular. Preferentemente, el mineral presenta una relación L/D-(longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 11 : 1. La carga mineral puede estar pretratada dado el caso con los compuestos de silano que se han mencionado anteriormente; sin embargo, no es obligadamente necesario el pretratamiento.

35 Como otras cargas se mencionan caolín, caolín calcinado, wollastonita, talco y creta así como adicionalmente nanocargas en forma de placas o aciculares, preferentemente en cantidades entre el 0,1 y el 10 %. Preferentemente se emplean para esto bohemita, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hektorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad de las nanocargas en forma de placas con el aglutinante orgánico se modifican orgánicamente según el estado de la técnica las nanocargas en forma de placas. La adición de las nanocargas en forma de placas o aciculares a los nanocompuestos de acuerdo con la invención conduce a un aumento adicional de la resistencia mecánica.

40

Como componente E), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,05 al 3, preferentemente del 0,1 al 1,5 y en particular del 0,1 al 1 % en peso de un lubricante.

Se prefieren sales Al, de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferentemente con 12 a 44 átomos de C.

Los iones de metal son preferentemente metales alcalinotérreos y Al, prefiriéndose en particular Ca y Mg.

Las sales de metales preferentes son estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al.

- 5 Se pueden emplear también mezclas de distintas sales, siendo discrecional la reacción de mezcla.

Los ácidos carboxílicos pueden ser 1- o 2-próticos. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margarínico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y de forma particularmente preferente ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

- 10 Los alcoholes alifáticos pueden ser de 1- a 4-hidroxílicos. Son ejemplos de alcoholes n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, prefiriéndose glicerol y pentaeritritol.

- 15 Las aminas alifáticas pueden ser de 1- a 3-valentes. Son ejemplo de esto estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, siendo particularmente preferentes etilendiamina y hexametilendiamina. Son ésteres o amidas preferentes correspondientemente diestearato de glicerol, triestearato de glicerol, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerol, trilaurato de glicerol, monobehenato de glicerol y tetraestearato de pentaeritritol.

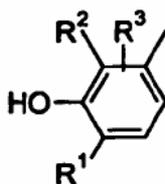
Se pueden emplear también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo discrecional la relación de mezcla.

Como componente E), las masas de moldeado de acuerdo con la invención pueden contener los denominados neutralizadores de ácidos para el fósforo rojo en cantidades del 0,01 al 2, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso.

- 20 Son neutralizadores de ácidos adecuados ZnO, borato de Zn, estanato de Zn, MgO, Mg(OH)₂, ZnCO₃, MgCO₃, CaCO₃, Mg Ca carbonatos, AlOOH, prefiriéndose en particular ZnO, ZnCO₃ básico, Mg(OH)₂, CaCO₃.

Con fenoles E) impedidos estéricamente son adecuados en principio todos los compuestos con estructura fenólica que en el anillo fenólico presentan al menos un grupo estéricamente exigente.

Preferentemente se consideran, por ejemplo, compuestos de fórmula



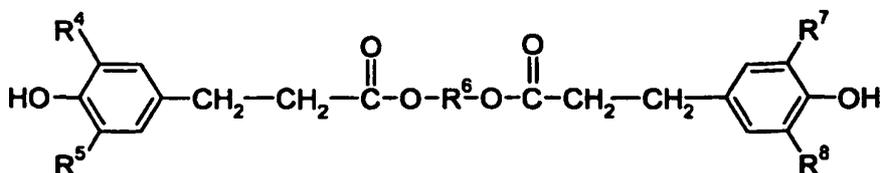
- 25 en la que representan:

R¹ y R² un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, pudiendo ser los restos R¹ y R² iguales o distintos y R³ un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

Se describen antioxidantes del tipo mencionado, por ejemplo, en el documento DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617).

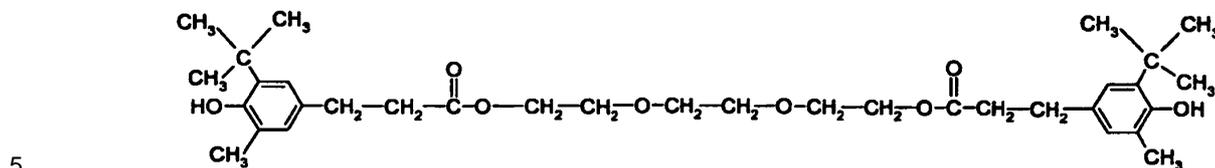
- 30 Otro grupo de fenoles estéricamente impedidos preferentes se deriva de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, particularmente de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

Son compuestos particularmente preferentes de esta clase compuestos de fórmula

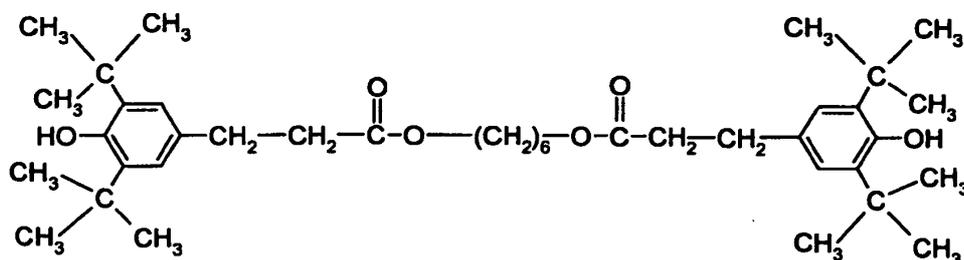


en la que R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, grupos alquilo C₁-C₈ que, a su vez, pueden estar sustituidos (al menos uno de los mismos es un grupo estéricamente exigente) y R⁶ se refiere a un resto alifático divalente con 1 a 10 átomos de C que puede presentar en la cadena principal también enlaces C-O.

Son compuestos preferentes que se corresponden con esta fórmula



(Irganox® 245 de la empresa BASF SE)



(Irganox® 259 de la empresa BASF SE)

A modo de ejemplo se mencionan, globalmente, como fenoles estéricamente impedidos:

- 10 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-*terc*-butilfenol), propionato de 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo)], propionato de pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenilo)], fosfonato de diestearil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilo, 4-hidroxihidro-cinamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-*terc*-butilo, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriacilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butil-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-*terc*-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-*terc*-butilfenol), 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil-dimetil-amina.
- 15

20 Han resultado particularmente eficaces y, por tanto, se usan preferentemente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-*terc*-butilfenilo), propionato de 1,6-hexanodiol-bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenol) (Irganox® 259), propionato de pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo)] así como *N,N*-hexametilen-bis-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinaamida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 que se ha descrito anteriormente de la empresa BASF SE, que es particularmente adecuado.

Los antioxidantes E), que se pueden emplear en solitario o como mezclas, están contenidos en una cantidad del 0,05 al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, en particular del 0,1 al 1 % en peso con respecto al peso total de las masas de moldeo A) a E).

25 En algunos casos han resultado particularmente ventajosos fenoles estéricamente impedidos con no más de un grupo impedido estéricamente en posición orto con respecto al grupo hidroxil fenólico; en particular en la valoración de la estabilidad del color en almacenamiento en luz difusa a lo largo de periodos de tiempo prolongados.

Como componente E), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,05 al 5, preferentemente del 0,1 al 2 y en particular del 0,25 al 1,5 % en peso de una nigrosina.

30 Por nigrosinas se entiende, en general, un grupo de colorantes de fenazina (colorantes azina) negros o grises relacionados con las indulinas en distintas formas de realización (soluble en agua, soluble en grasa, soluble en disolvente) que se usan en la tintorería e impresión de lana, en la tinción de negro de sedas, para teñir cuero, cremas para calzado, barnices, plásticos, esmaltes de secado al horno, tintas y similares, así como colorantes de microscopía.

35 Las nigrosinas se obtienen técnicamente mediante calentamiento de nitrobenzeno, anilina y anilina acidificada con HCl con hierro metálico y FeCl₃ (nombre latín niger = negro).

El componente E) se puede emplear como base libre o también como sal (por ejemplo clorhidrato).

Otras particularidades de las nigrosinas se pueden obtener, por ejemplo, de la enciclopedia electrónica Römpp Online, versión 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, entrada "nigrosina".

5 Como componente E), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0 al 20, preferentemente del 1 al 15 y en particular del 5 al 15 % en peso de un agente ignífugo que contiene nitrógeno, preferentemente un compuesto de melamina.

10 Los compuestos adecuados (denominados con frecuencia también sales o aductos) son sulfato de melamina, borato, oxalato, fosfato primario, fosfato secundario y pirofosfato secundario de melamina, melamina de ácido neopentilglicolborónico así como fosfato de melamina polimérico (n.º CAS 56386-64-2 o 218768-84-4). Se prefieren sales de polifosfato de melamina de un compuesto de 1,3,5-triazina, cuyo número n del grado de condensación promedio se encuentra entre 20 y 200 y el contenido de 1,3,5-triazina asciende a de 1,1 a 2,0 moles de un compuesto de 1,3,5-triazina seleccionado del grupo compuesto por melamina, melam, melem, melón, amelina, amelida, 2-ureidomelamina, acetoguanamina, benzoguanamina y diaminofeniltriazina por mol de átomo de fósforo. Preferentemente, el valor de n de tales sales en general asciende a entre 40 y 150 y la relación de un compuesto de 1,3,5-triazina por mol de átomo de fósforo preferentemente a entre 1,2 y 1,8. Además, el pH de una suspensión acuosa al 10 % en peso de sales, preparada de acuerdo con el documento EP-B1095030, en general ascenderá a más de 4,5 y preferentemente al menos a 5,0. El valor de pH habitualmente se determina poniéndose 25 g de la sal y 225 g de agua limpia a 25 °C en un vaso de 300 ml, al agitarse la suspensión acuosa resultante durante 30 minutos y midiéndose entonces el pH. El valor n que se ha mencionado anteriormente, el grado de condensación promedio en número, se puede determinar mediante RMN de sólido ³¹P. Por J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. Shoolery y R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715, 1956, se sabe que la cantidad de grupos fosfato adyacentes indica un desplazamiento químico único que posibilita una clara diferenciación entre ortofosfatos, pirofosfatos y polifosfatos. Además, en el documento EP1095030B1 está descrito un procedimiento para la preparación de la sal de polifosfato deseada de un compuesto de 1,3,5-triazina que presenta un valor n de 20 a 200 y cuyo contenido de 1,3,5-triazina asciende a de 1,1 a 2,0 moles de un compuesto de 1,3,5-triazina.

25 Este procedimiento comprende la conversión de un compuesto de 1,3,5-triazina con ácido ortofosfórico en su sal de ortofosfato, seguido de deshidratación y tratamiento térmico para convertir la sal de ortofosfato en un polifosfato del compuesto de 1,3,5-triazina. Este tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de al menos 300 °C, y preferentemente al menos al 310 °C. Adicionalmente a los ortofosfatos de compuestos de 1,3,5-triazina se pueden usar así mismo otros fosfatos de 1,3,5-triazina, inclusive por ejemplo una mezcla de ortofosfatos y pirofosfatos.

Preferentemente se trata de fosfito de aluminio $[Al(H_2PO_3)_3]$, fosfito de aluminio secundario $[Al_2(HPO_3)_3]$, fosfito de aluminio básico $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2ac]$, fosfito de aluminio tetrahidrato $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4ac]$, fosfonato de aluminio, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-hexanodiamina})_{1,5} \cdot 12H_2O$, $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ con $x = 2,27 - 1$ y/o $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ (véase el documento WO2012/45414).

35 El experto en la materia conoce otros agentes ignífugos adecuados que contienen nitrógeno.

Como componente E), las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener coadyuvantes de procesamiento habituales tales como estabilizantes, retardadores de la oxidación, agentes contra descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y de desmoldeo, agentes de tinción tales como colorantes y pigmentos, agentes nucleantes, plastificantes, etc.

40 Como ejemplos de retardantes de oxidación y estabilizantes térmicos se mencionan fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos y aminas (por ejemplo TAD), hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso con respecto al peso de las masas de moldeo termoplásticas.

45 Como estabilizantes UV que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso con respecto a la masa de moldeo se mencionan distintos resorcinolos sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

Se pueden añadir pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y negro de humo, además pigmentos orgánicos tales como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes tales como antraquinonas como colorantes.

50 Como agentes nucleantes se pueden emplear fenilfosfinato sódico, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferentemente talco.

Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos al mezclarse los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales tales como extrusoras de tornillo sinfín, molinos de Brabender o molinos de Banbury y extruyendo los mismos a continuación. Después de la

extrusión, el extrudado se puede enfriar y triturar. También se pueden premezclar componentes individuales y después añadirse las restantes sustancias de partida en solitario y/o asimismo mezcladas. Por norma general, las temperaturas de mezcla se encuentran en de 230 a 320 °C.

- 5 Según una forma de trabajo preferente adicional, los componentes B) y C) así como dado el caso D) y E) se pueden mezclar con un prepolímero, confeccionar y granular. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación con gas inerte de forma continua o discontinua a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se caracterizan por una buena capacidad ignífuga y una excelente estabilidad del fósforo y estabilidad UV.

- 10 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan un tono de color rojizo muy reducido, el uso del componente C) junto con fósforo rojo conduce a un color propio gris del compuesto y de los cuerpos de moldeo que se pueden obtener a partir del mismo. Por tanto, estos son adecuados también para aplicaciones en las que se requiere un color propio o coloración clara (blanca, gris).

- 15 El uso de acuerdo con la invención de compuestos de Cu y/o Ag de acuerdo con la reivindicación 1 conduce a la producción de masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o cuerpos de moldeo de acuerdo con la reivindicación 10 con valores cromáticos ΔL al menos un 15 % menores en comparación con masas de moldeo de PA sin componente C) de acuerdo con la reivindicación 1 (de acuerdo con las normas DIN 53236 e ISO 7724-3, procedimiento de CieLab) así como a valores cromáticos Δa un 35 % menores y valores cromáticos Δb al menos un 35 % menores.

- 20 Los valores de emisión de fósforo (28 días/70 °C) ascienden a por debajo de 200 $\mu\text{g P/probeta}$, preferentemente por debajo de 160 $\mu\text{g P/probeta}$.

- 25 Por tanto, son adecuadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo de cualquier tipo. A continuación se mencionan algunos ejemplos: conectores de enchufe, enchufes, piezas de enchufe, componentes de haces de cables, soportes de circuitos, componentes de soporte de circuitos, soportes de circuitos moldeados por inyección con forma tridimensional, elementos de conexión eléctrica y componentes mecatrónicos.

- 30 Las piezas de moldeo o productos semielaborados que se van a producir de acuerdo con la invención a partir de las masas de moldeo termoplásticas se pueden aplicar por ejemplo en la industria automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicación, de tecnología de la información, de entretenimiento, informática, en vehículos y en otros medios de traslación, en embarcaciones, aeronaves, en el hogar, en equipamientos de oficina, deporte, en la medicina así como en general en objetos y partes de edificios que requieren una mayor protección contra incendios.

Para el ámbito de la cocina y del hogar es posible el empleo de poliamidas mejoradas en cuanto al flujo para la producción de componentes para aparatos domésticos tales como por ejemplo freidoras, planchas, botones así como aplicaciones en el ámbito de jardinería y de ocio.

Ejemplos

- 35 Se usaron los siguientes componentes:

Componente A/1

Poliamida 66 con un índice de viscosidad VZ de 150 ml/g, medido como solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C según la norma ISO 307 (se usó Ultramid[®] A27 de BASF SE).

Componente A/2

- 40 PA 66 con VZ de 125 ml/g (Ultramid[®] A24 de BASF SE)

Componente B/1

- 45 Concentrado al 50 % de fósforo rojo con tamaño de partícula medio (d_{50}) de 10 a 30 μm en un polímero de olefina de: 59,8 % en peso de etileno, 35 % en peso de acrilato de n-butilo, 4,5 % en peso de ácido acrílico y 0,7 % en peso de anhídrido de ácido maleico (componente D) con un índice de fusión MFI (190/2.16) de 10 g/10 min. El copolímero se preparó mediante copolimerización de los monómeros a temperatura elevada y presión elevada.

Componente B/2

P_{rojo} véase anteriormente sin elastómero D)

Componente C/1

- 50 Yoduro de cobre

Componente C/2

Complejo de yoduro de cobre-bis-(trifenilfosfina) n.º de CAS: 16109-82-3

Componente E/1:

Fibra de vidrio cortada estándar para poliamidas, longitud = 4,5 mm, diámetro = 10 µm.

Componente E/2:

N,N'-hexametileno-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamida (Irganox® 1098)

Componente E/3:

5 Estearato de Ca

Componente E/4

ZnO

Preparación de las masas de moldeo

10 Para la comprobación de las mejoras que se han descrito de acuerdo con la invención de la estabilidad de fósforo se prepararon masas de moldeo de plástico correspondientes mediante combinación. Para esto, los componentes individuales se mezclaron en una extrusora de dos árboles ZSK 26 (empresa Berstorff) con un paso de 20 kg/h y aproximadamente 270 °C con un perfil de temperatura bajo, se descargaron como barra, se enfriaron hasta la capacidad de granulación y se granularon.

15 La probeta para el examen indicado en la Tabla 1 se inyectó en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 420C con una temperatura de masa de aproximadamente 270 °C y una temperatura de herramienta de aproximadamente 80 °C. En los ejemplos de acuerdo con la invención, el componente C) se aplicó en tambor sobre el granulado seco como polvo.

Comprobación de piezas de plástico en cuanto a emisión de fósforo:

20 Una varilla de plástico (125 x 12,5 x 1,6 mm) se dividió por la mitad y en cada caso se puso una mitad en un vaso de precipitados de 10 ml. Un material de contacto (10 x 50 x 0,125 mm) compuesto por plata se puso en un tubo de ensayo corto. A continuación se colocaron las tres muestras en un matraz de tapa roscada de 100 ml, se añadieron 5 ml de agua y se puso el sistema cerrado en una estufa de secado a 70 °C. Después de 28 días se extrajo el tubo de ensayo, se rellenó con agua y todo el contenido se puso en un vaso de precipitados. Se añadieron 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se evaporó prácticamente hasta sequedad. Ahora se extrajo la
25 varilla de metal, se enjuagó con agua, el residuo se mezcló con 1 ml de ácido sulfúrico y se concentró de nuevo prácticamente hasta sequedad. Después se diluyó con 20 ml de agua, se añadieron 4 ml de solución al 5 % de peroxodisulfato de potasio y se calentó durante 30 minutos. Ahora se realizó mediante fotometría la determinación de fósforo como azul de molibdeno en µg de fósforo/varilla de plástico.

Medición cromática:

30 La medición cromática se realizó según la norma DIN 53236:1983, procedimiento B. Se calculó según la norma DIN 6174:1979, que coincide con la norma ISO 7724-3, el denominado procedimiento de CieLab:

L* = luminosidad; + es más blanco; - es más negro

a* = partes de color; + más rojo; - más verde

b* = partes de color; + más amarillo; - más azul,

35 El valor cero significa no coloreado = sin color = incoloro.

C*ab = coloración (no coloreado/coloreado); h° ab = ángulo de tono de color (de 0 a 360°).

L*, a* y b* valorados juntos dan la diferencia de color Δ E*.

El valor de CTI se determinó de acuerdo con IEC 60112.

40 Las composiciones de las masas de moldeo no coloreadas y los resultados de las mediciones se pueden obtener de la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	V1*	E1	E2	E3	E4	E5	E6
A/1	60,6	60,4	60,1	59,6	60,4	60,1	59,6
B/1	12	12	12	12	12	12	12
C/1					0,2	0,5	1,0
C/2		0,2	0,5	1,0			
E/1	26	26	26	26	26	26	26
E/2 + E/3 (50:50)	0,7*	0,7*	0,7*	0,7*	0,7*	0,7*	0,7*
E/4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Medición cromática /delta L	31,3	26,5	24,0	19,7	20,4	18,0	17,3
Medición cromática /delta a	29,1	19,1	14,1	6,7	9,5	2,3	0,54

Componente	V1*	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Medición cromática /delta b	22,8	15,1	10,6	4,0	6,3	0,8	0,10
Módulo de elasticidad /[MPa]	8090	8050	8041	8073	8080	8101	8204
Tensión a la rotura /[MPa]	130	132	134	133	131	133	136
Alargamiento a la rotura [%]	3,6	3,2	3,1	3,2	3,6	3,6	3,5
CTI /[V]	abierto						
Emisión de fósforo después de 28 días/ 70 °C en µg de fósforo/varilla *) para la comparación	480	150	60	54	8	5	2

5 Mediante los datos de la Tabla 1 se ve que las composiciones de acuerdo con la invención presentan una estabilidad de fósforo mucho mejor con respecto al estado de la técnica (emisión de fósforo reducida). Además se muestra que las composiciones de acuerdo con la invención están coloreadas con un color “más oscuro” (menor valor de delta L) y con menos color rojo o amarillo (valores de delta a y delta b menores).

Masas de moldeo de PA coloreadas en color claro

Formulación básica para la Tabla 2

Componente [% en peso]	A/2	44,1
	B/2	2
	D	10
	E/1	25
	E/2	0,35
	E/3	0,35
	E/4	0,7
	E/5	5
	E/6	12,5
Componente	E/5:	Dióxido de titanio
Componente	E/6:	Polifosfato de melamina

10 Los respectivos componentes C) (véase la Tabla 2) se incorporaron con respectivamente el 1 % en peso en la formulación que se ha mencionado anteriormente (la proporción de PA ascendió correspondientemente al 43,1 % en peso).

Miniextrusión

La incorporación de las muestras mediante miniextrusión se realizó con una extrusora Micro 15 de la empresa DSM. El procesamiento se realizó a 280 °C.

15 Medición de color véase la Tabla 1

Envejecimiento con luz diurna

Exposición según la norma DIN EN ISO 11341 procedimiento 2:0.35W/m²xnm) a 340 nm, duración de exposición 24 h, temperatura de exposición 38 °C (+-2 °C), humedad de exposición 50 % (+ - 10 %).

Tabla 2: estabilidad cromática

	Medición cromática			delta medición cromática después de exposición a intemperie			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	Δ E
Formulación básica (para la comparación)	72	12	10	3,4	-7,5	-6,4	10,43
+Ag(I)Cl	63	1	3	0,22	0	0,13	0,25
C/2 con KI (1:2)	67	2	1	0,58	-0,91	0,31	1,12
+ Cu(I)acetato	64	+ 1	-1	0,9	-0,23	-0,14	0,94
+ Cu(I)Br	62	-1	-4	0,21	-0,2	-0,1	0,30
+ Cu(I)Cl	62	-1	-3	0,25	-0,04	-0,16	0,30

ES 2 612 356 T3

	Medición cromática			delta medición cromática después de exposición a intemperie			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	Δ E
+ Cu(I)I	64	-1	-3	0,31	-0,28	0,35	0,68
+ Cu(I) ₂ O	59	-1	-3	0,78	-0,02	-0,16	0,80
+ Cu(II)O (para la comparación)	67	5	4	1,23	-1,71	0,22	2,12
+ Cu(I)oxalato	61	-1	-3	0,62	-0,11	-0,24	0,67
Cu(I)SCN	64	-1	-2,2	0,04	-0,02	-0,02	0,05

Preparación de las masas de moldeo para la Tabla 3

5 El procesamiento del material termoplástico se realizó mediante una extrusora de doble tornillo sinfín ZSK 25- F41 de la empresa Leistritz con un paso de 30 kg/h. La temperatura de extrusión ascendió a 300 °C. La barra de polímero se enfrió mediante baño con agua y a continuación se granuló y secó. El moldeo por inyección hasta dar las probetas usadas se realizó a 320 °C.

Se midieron las propiedades mecánicas de acuerdo con

módulo de elasticidad con tracción:	norma DIN EN ISO 527-1/-2
alargamiento a la rotura:	norma DIN EN ISO 527-1/-2
tensión a la rotura:	norma DIN EN ISO 527-1/-2
resistencia a impacto Charpy:	norma DIN EN ISO 179

La comprobación de la propiedad ignífuga se realizó de acuerdo con UL 94.

Tabla 3:

Componentes	V1	1	2	3
A/2	36,75	36,5	36,25	35,75
B/2	1,85	1,85	1,85	1,85
C/2 con KI (1:2)		0,25	0,5	1
D	10	10	10	10
E/1	25	25	25	25
E/2	0,35	0,35	0,35	0,35
E/3	0,35	0,35	0,35	0,35
E/4	0,7	0,7	0,7	0,7
E/5	12,5	12,5	12,5	12,5
E/6	12,5	12,5	12,5	12,5
Propiedades mecánicas				
Módulo de elasticidad / MPa	8353	7539	7373	7205
Tensión a la rotura / MPa	91	90	90	84
Alargamiento a la rotura / %	1,8	2,4	2,2	1,9
Charpy no entallado 23 °C / kJ/m ²	42	43	43	38
UL 94 0,8 mm 2d/23 °C				
Clasificación	V0	V0	V0	V0
Medición CTI / V				
	No medido	400	400	400
Medición cromática				
Δ L*	77	76	72	70
Δ a*	7	6	3	1
Δ b*	6	6	2	0
Estabilidad cromática después de 24 h de exposición a intemperie en seco				
Δ L*	79	78	73	70
Δ a*	3	3	2	0,24
Δ b*	4	4	2	2
Δ E*	4,7	3,5	1,0	2,5

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de Cu y/o Ag C) para la producción de masas de moldeo termoplásticas que contienen
 - A) del 10 al 99,8 % en peso de una poliamida termoplástica,
 - B) del 0,1 al 60 % en peso de fósforo rojo,
 - 5 C) del 0,01 al 4 % en peso de una sal u óxido o complejo de Cu (I) o Ag (I) o sus mezclas,
 - D) del 0 al 40 % en peso de un agente modificador de resistencia a impacto,
 - E) del 0 al 60 % en peso de otros aditivos,
 dando la suma de los porcentajes en peso de A) a E) el 100 %, presentando las masas de moldeo valores cromáticos ΔL al menos un 15 % menores en comparación con masas de moldeo de PA sin componente C) de acuerdo con la reivindicación 1 (de acuerdo con las normas DIN 53236 e ISO 7724-3, procedimiento de CieLab).

10
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo las masas de moldeo termoplásticas
 - A) del 20 al 98 % en peso
 - B) del 0,5 al 40 % en peso
 - 15 C) del 0,1 al 3 % en peso
 - D) del 1 al 30 % en peso
 - E) del 0 al 50 % en peso.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el componente C) se emplea en mezcla con un haluro de metal alcalino.
4. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, siendo el haluro de metal alcalino bromuro de potasio o yoduro de potasio o sus mezclas.

20
5. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente C) es un complejo de Ag (I) o Cu (I) que como ligandos contiene trifenilfosfina, trialkilfosfina, mercaptobenzimidazol, EDTA, acetilacetona, glicina, etilendiamina, oxalato, dietilentriamina, trietilentetramina, piridina, difosfona, dipiridilo o sus mezclas.
6. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente C) está estructurado a partir de Cu_2O , Ag_2O , haluros de Cu (I), haluros de Ag (I), $CuSCN$, $AgSCN$, sales de ácido carboxílico de Cu (I) o Ag (I).

25
7. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, estando compuestos los haluros C) por CuF , CuI , $CuBr$, AgI , $AgBr$, $AgCl$, $CuCl$ y las sales de ácido carboxílico C) de acetatos, oxalatos, estearatos, propionatos, butiratos, benzoatos o sus mezclas.
8. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente C) está presente en una relación de mezcla de 1:10 a 1:1 con un haluro de metal alcalino.

30
9. Uso de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo.
10. Fibras, láminas y cuerpos de moldeo obtenibles a partir de masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8.
11. Uso de compuestos de Cu y/o Ag C) de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o cuerpos de moldeo de acuerdo con la reivindicación 10 con valores cromáticos Δa al menos un 35 % menores en comparación con masas de moldeo de PA sin componente C) de acuerdo con la reivindicación 1 (de acuerdo con las normas DIN 53236 e ISO 7724-3, procedimiento de CieLab).

35
12. Uso de compuestos de Cu y/o Ag C) de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o cuerpos de moldeo de acuerdo con la reivindicación 10 con valores cromáticos Δb al menos un 35 % menores en comparación con masas de moldeo de PA sin componente C) de acuerdo con la reivindicación 1 (de acuerdo con las normas DIN 53236 e ISO 7724-3, procedimiento de CieLab).

40
13. Uso de compuestos de Cu y/o Ag C) de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o cuerpos de moldeo de acuerdo con la reivindicación 10 con valores de emisión de fósforo (28 días/70 °C) de menos de 200 μg de fósforo/probeta de acuerdo con el procedimiento de ensayo página 22, línea 39 a página 23, línea 9, de la descripción.

45