

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 004**

51 Int. Cl.:

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2014 PCT/EP2014/057577**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173726**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014 E 14717765 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2989153**

54 Título: **Poliésteres ignífugos, desprovistos de halógenos, resistentes al resquebrajamiento por tensión**

30 Prioridad:

25.04.2013 EP 13165283

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

10.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROTH, MICHAEL;
USKE, KLAUS;
WAGNER, SEBASTIAN y
WOLF, ULLI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 637 004 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

Poliésteres ignífugos, desprovistos de halógenos, resistentes al resquebrajamiento por tensión

La invención se refiere al uso de composiciones poliestéricas de moldeo, compuestas de

A) 20 a 97,9 % en peso de un poliéster termoplástico,

5 B) 0,1 a 10 % en peso de un aceite natural o éster de ácido graso, epoxidados, o sus mezclas, y el componente B) presenta un peso equivalente de epóxido de acuerdo con DIN EN ISO 3001 de 100 a 400 g/eq.,

C) 1 a 20 % en peso de una sal metálica de un ácido fosfínico,

D) 1 a 20 % en peso de un compuesto de melamina,

E) 0 a 60 % en peso de otros aditivos,

10 en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a E) da como resultado 100 %, para la preparación de composiciones poliestéricas de moldeo, ignífugas, desprovistas de halógeno, resistentes al resquebrajamiento por tensión.

Además, la invención se refiere a las piezas moldeadas de todo tipo que pueden obtenerse de acuerdo con el uso según la invención.

15 Debido a su estabilidad dimensional desde hace tiempo se emplean poliésteres termoplásticos como materiales. Además de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas, las propiedades tales como estabilidad ante hidrólisis y resistencia frente a lejías ganan cada vez más importancia. Ejemplos de estas son aplicaciones en el campo de la electrónica (por ejemplo cubiertas para interruptores) y en el campo de los automóviles (por ejemplo conectores, sensores, piezas de carcasa). En las aplicaciones mencionadas se requiere una estabilidad mejorada en caso de
20 almacenamiento en ambientes alcalinos o en climas húmedos cálidos.

Además, existe un interés creciente en el mercado para las composiciones poliestéricas ignífugas de moldeo que estén desprovistas de halógenos. En este caso, los requisitos esenciales para un material ignífugo son un color intrínseco pálido, una estabilidad térmica suficiente durante el tratamiento del polímero, así como una efectividad ignífuga en el polímero reforzado y no reforzado. Las composiciones poliestéricas de moldeo, termoplásticas, ignífugas
25 por lo regular poseen, no obstante, una resistencia reducida a la hidrólisis, puesto que por una parte la fracción de la matriz polimérica es reducida y, por otra parte, también pueden producirse interacciones negativas entre el agua, el producto ignífugo y la matriz polimérica.

De acuerdo con el estado de la técnica, aunque el uso de (poli)carbodiimidas (EP-A-794 974) o de compuestos (poli)epóxicos (DE T1 69231831) conduce a un mejoramiento de la estabilidad del material fundido, no obstante las
30 composiciones poliestéricas descritas presentan desventajas durante el tratamiento, principalmente por el incremento del peso molecular y una alta viscosidad del material fundido que resulta del mismo.

Por la publicación WO2004/069912 y la publicación WO2006/120184, así como por la publicación US73751671 se conocen composiciones poliestéricas de moldeo con aceites naturales epoxidados, aunque estos aditivos se emplean para la estabilidad frente a la hidrólisis. Una composición de poliéster ignífuga, resistente al resquebrajamiento por
35 tensión no se deduce de las enseñanzas de las publicaciones WO2004/069912 y WO2006/120184.

Por la publicación JP01/221448 se conoce que las composiciones poliestéricas ignífugas, desprovistas de halógeno, pueden volverse estables ante la hidrólisis adicionando compuestos epóxicos y poliolefinas.

El objetivo de la presente invención fue, por lo tanto, proporcionar composiciones poliestéricas de moldeo y/o piezas moldeadas que presentaran una resistencia elevada al resquebrajamiento por tensión, principalmente frente a las
40 lejías, y simultáneamente estuvieran desprovistas de halógenos y fueran ignífugas.

Por consiguiente, han sido encontrados los usos definidos al principio. De las reivindicaciones dependientes pueden deducirse las formas preferidas de realización.

De manera sorprendente ha sido encontrado que el uso de los aceites naturales epoxidados y/o de los ésteres de ácido graso epoxidados es adecuado para la preparación de composiciones poliestéricas de moldeo libres de
45 halógenos, ignífugas que presentan una excelente resistencia al resquebrajamiento por tensión. Las propiedades ignífugas, la resistencia a la hidrólisis y las propiedades eléctricas corresponden simultáneamente al perfil de requisitos para las aplicaciones mencionadas, principalmente en el sector eléctrico y electrónico.

Como componente A) las composiciones de moldeo que pueden usarse según la invención contienen 20 a 97,9, preferiblemente 30 a 97, y principalmente 35 a 88 % en peso de al menos un poliéster termoplástico.

En términos generales se usan poliésteres A) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto dihidroxílico alifático o aromático.

- 5 Un primer grupo de poliésteres preferidos son los tereftalatos de polialquileno, principalmente aquellos con 2 a 10 átomos de C en la porción de alcohol.

10 Tereftalatos de polialquileno de este tipo son conocidos per se y están descritos en la bibliografía. Contienen un anillo aromático en la cadena principal que proviene del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar sustituido, por ejemplo, por un halógeno como cloro y bromo o por grupos alquilo de C₁-C₄ tales como grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i- o t-butilo.

Estos tereftalatos de polietileno pueden prepararse de una manera conocida per se mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados que formen ésteres con compuestos dihidroxílicos alifáticos.

15 Como ácidos dicarboxílicos preferidos pueden mencionarse ácido 2,6-naftalinodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Pueden reemplazarse hasta 30% molar, de preferencia no más de 10% molar de los ácidos dicarboxílicos aromáticos por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos dodecandioicos y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

De los compuestos dihidroxílicos alifáticos se prefieren dioles con 2 a 6 átomos de carbono, principalmente 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-hexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol y neopentilglicol o sus mezclas.

20 Como poliésteres A) particularmente preferidos pueden mencionarse tereftalatos de polialquileno que se derivan de alcanodíoles con 2 a 6 átomos de C. De estos se prefieren principalmente tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno y tereftalato de polibutileno o sus mezclas. Además se prefieren PET y/o PBT, que contienen hasta 1% en peso, de preferencia hasta 0,75 % en peso de 1,6-hexandiol y/o 2-metilo1,5-pentandiol como otras unidades monoméricas.

25 El índice de viscosidad de los poliésteres (A) se encuentra en general en el intervalo de 50 a 220, de preferencia de 80 a 160 ml/g (medido en una solución al 0,5 % en peso en mezcla de fenol/o-diclorobenceno (proporción en peso de 1:1 a 25°C)) de acuerdo con la ISO 1628.

30 Principalmente se prefieren poliésteres cuyo contenido de grupos extremos carboxilo sea hasta de 100 meq/kg, preferiblemente hasta de 50 meq/kg y principalmente hasta de 40 meq/kg de poliéster. Poliésteres de este tipo pueden prepararse, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento de la publicación DE-A 44 01 055. El contenido de grupos extremos carboxilo se determina habitualmente por medio del procedimiento de titulación (por ejemplo potenciometría).

35 Composiciones de moldeo principalmente preferidas como componente A) son una mezcla de poliésteres que son diferentes de PBT, tal como, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET). La fracción, por ejemplo, del tereftalato de polietileno en la mezcla es preferiblemente hasta de 50, principalmente 1,0 a 35 % en peso, respecto del 100 % en peso de A).

Además, es ventajoso emplear PET reciclado (también llamado chatarra de PET) opcionalmente en mezcla con tereftalato de polietileno tales como PBT.

Por reciclado se entiende en términos generales:

40 1) el llamado reciclado post-industrial: estos son residuos de producción durante la policondensación o el tratamiento, por ejemplo masas sobrantes durante el tratamiento de moldeo por inyección, material inicial en el tratamiento de moldeo por inyección o extrusión o rebabas de las chapas o películas extrudidas.

2) reciclado post-consumidor: se trata de artículos plásticos que después de utilizarse por el consumidor final se recogen y se tratan. El artículo predominante de lejos en términos cuantitativos son botellas moldeadas por soplado de PET para agua mineral, refrescos y zumos.

45 Ambos tipos de reciclado pueden presentarse ya sea como producto molido o en forma de granulado. En este último caso, después de la separación y la depuración el reciclado crudo se funde en un extrusor y se granula. De esta manera se facilita en su mayor parte el manejo, las propiedades de flujo libre y la capacidad de dosificarse para otros pasos del tratamiento.

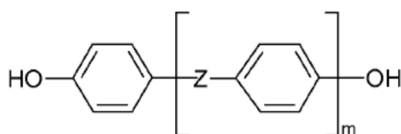
50 El material reciclado puede emplearse tanto en forma de granulado como también molido, y la longitud máxima de un borde debe ser de 10 mm, de preferencia menos de 8 mm.

Debido a la disociación hidrolítica de los poliésteres durante el tratamiento (por trazas de humedad) se recomienda secar previamente el material reciclado. El contenido residual de humedad después del secado es preferiblemente < 0,2 %, principalmente < 0,05 %.

- 5 Como otro grupo pueden nombrarse poliésteres completamente aromáticos que se derivan de los ácidos dicarboxílicos aromáticos y los compuestos dihidroxílicos aromáticos.

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en el caso de los tereftalatos de polialquileno. Se usan preferiblemente mezclas de 5 a 100 % molar de ácido isoftálico y 0 a 95 % molar de ácido tereftálico, principalmente mezclas de aproximadamente 80% de ácido tereftálico con 20% de ácido isoftálico hasta mezclas aproximadamente equivalentes de estos dos ácidos.

- 10 Los compuestos dihidroxílicos aromáticos tienen preferiblemente la fórmula general



- 15 en la cual Z representa un grupo alquileo o cicloalquileo hasta con 8 átomos de C, un grupo arileno hasta con 12 átomos de C, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, un átomo de oxígeno o de azufre o un enlace químico y en la cual m tiene el valor de 0 a 2. Los compuestos pueden también portar en los grupos fenileno grupos alquilo de C₁-C₆ o alcoxilo y flúor, cloro o bromo como sustituyentes. Como compuestos originarios de estos compuestos pueden mencionarse, por ejemplo:

Dihidroxibifenilo,

Di-(hidroxifenil)alcano,

Di-(hidroxifenil)cicloalcano,

- 20 Di-(hidroxifenil)sulfuro,

Di-(hidroxifenil)éter,

Di-(hidroxifenil)cetona,

Di-(hidroxifenil)sulfóxido,

α,α' -Di-(hidroxifenil)-dialquilbenceno,

- 25 Di-(hidroxifenil)sulfona,

Di-(hidroxibenzoil)benceno

Resorcinol e hidroquinona así como sus derivados alquilados y halogenados en el anillo.

De estos se prefieren

4,4'-Dihidroxidifenilo,

- 30 2,4-Di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano

α,α' -Di-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno,

2,2-Di-(3'-metilo4'-hidroxifenil)propano y

2,2-Di-(3'-clor-4'-hidroxifenil)propano,

y principalmente

- 35 2,2-Di-(4'-hidroxifenil)propano

2,2-Di-(3',5-diclorodihidroxifenil)propano,

1,1-Di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano,

3,4'-Dihidroxibenzofenona,

4,4'-Dihidroxidifenilsulfona y

2,2-Di(3',5'-dimetilo4'-hidroxifenil)propano

5 o sus mezclas.

Obviamente también pueden emplearse mezclas de tereftalatos de polialquileno y poliésteres totalmente aromáticos. Estas contienen en términos generales 20 a 98 % en peso del tereftalato de polialquileno y 2 a 80 % en peso del poliéster completamente aromático.

10 Obviamente también pueden usarse copolímeros en bloques de poliéster tales como copoliéster-ésteres. Productos de este tipo son conocidos per se y se encuentran descritos en la bibliografía, por ejemplo en la publicación US A 3651014. Comercialmente también se encuentran disponibles los productos correspondientes, por ejemplo HytreI® (DuPont).

15 Como componente B) las composiciones de moldeo que pueden usarse según la invención contienen 0,1 a 10, de preferencia 0,5 a 7 y principalmente 1 a 5 % en peso de aceites naturales epoxidados o ésteres de ácido graso epoxidados o sus mezclas con un peso equivalente de epóxido (EEW) de acuerdo con DIN EN ISO 3001 (1999-11) de 100 a 400 g/eq., principalmente de 125 a 375, preferiblemente de 150 a 250 g/eq. (EEW indica el sólido de la sustancia concernida por un grupo epóxido en g, véase también Römpp-Online, 2013)

Como componente B) se prefiere emplear aquellos compuestos epoxidados cuyos grupos epóxido no estén enlazados de modo terminal (llamados grupos de epóxido "internos" que se encuentran en la cadena de hidrocarburo).

20 El contenido de grupos epóxido es de preferencia 1 a 20, preferiblemente de 4 a 15 y principalmente de 6 a 12 % en peso, respecto del componente B) respectivo.

Aceites naturales preferidos son aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de tung, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao o sus mezclas, en cuyo caso se prefieren aceite de habas de soja y aceite de linaza.

25 El peso molecular de aceites de este tipo es de preferencia de 500 a 1500, principalmente de 600 a 1100. Aceites de linaza o de habas de soja de este tipo son mezclas de triglicéridos de ácido graso en los cuales predomina la fracción de ácido carboxílico de C₁₈.

Los ésteres epoxidados de ácido graso pueden prepararse, en términos generales, a partir de estos aceites naturales, de acuerdo con métodos corrientes para el experto en la materia.

30 Preferiblemente se emplean ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, con 10 a 40, preferiblemente 16 a 22 átomos de C con alcoholes alifáticos saturados que tienen 2 a 40, de preferencia 2 a 6 átomos de C.

35 Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o dibásicos. Como ejemplos pueden mencionarse ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y, particularmente preferible, ácido esteárico, ácido cáprico y ácido montánico (mezcla de los ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C), ácido linoleico, ácido linolénico y ácido eleosteárico, ácido oleico.

Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- a tetrahídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, alcohol miricílico, alcohol cetílico, y preferiblemente glicerina.

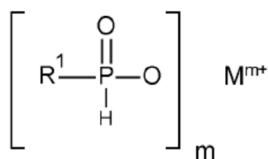
40 También pueden emplearse mezclas de diferentes ésteres y/o aceites.

El componente B) contiene preferiblemente fracciones de ácido graso insaturado, correspondientes a un índice de yodo (de acuerdo con DIN 53995) de 130 a 180 y principalmente de 120 a 200 mg de yodo por gramo de sustancia.

45 La introducción de la función epóxido en los aceites o/y ésteres mencionados previamente se efectúa mediante reacción de estos con agentes epoxidantes, por ejemplo perácidos como el ácido peracético. Tales reacciones son conocidas por el experto en la materia por lo cual sobran más indicaciones sobre esto.

Como componente C), las composiciones de moldeo que pueden usarse de acuerdo con la invención contienen 1 a 20, de preferencia 1 a 15 y principalmente 5 a 15 % en peso, respecto de A) a E), de una sal de ácido fosfínico.

Como componente C) son adecuadas las sales metálicas de los ácidos fosfínicos de la fórmula



(I)

en la cual

R¹ significa hidrógeno, fenilo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, octilo, fenilo o

5



R' = hidrógeno, fenilo, toliolo,

M significa Mg, Ca, Al, Zn,

m significa 1-4.

10

De manera preferida R¹ del componente C) es metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, octilo y/o fenilo.

De modo particularmente preferido R¹ es hidrógeno, metilo, etilo y M = Al, Mg, Ca, Zn, en cuyo caso particularmente se prefieren hipofosfito de Al.

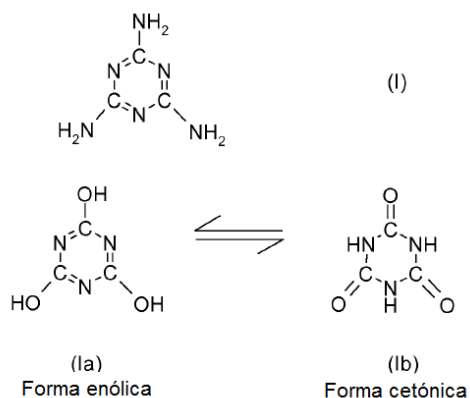
15

La preparación de los fosfinatos se efectúa de preferencia precipitando las sales metálicas correspondientes desde soluciones acuosas. Sin embargo, los fosfinatos también pueden precipitarse en presencia de un óxido o sulfuro de metal inorgánico adecuado como material portador (pigmentos blancos como, por ejemplo, TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, SiO₂).

Como componente D) las composiciones de moldeo que pueden usarse de acuerdo con la invención contienen 1 a 20, de preferencia 1 a 15 y principalmente 5 a 15 % en peso de un compuesto de melamina.

20

El cianurato de melamina preferiblemente adecuado de acuerdo con la invención (componente D) es un producto de reacción de cantidades preferiblemente equimolares de melamina (fórmula I) y ácido cianúrico o ácido isocianúrico (fórmulas Ia y Ib)



25

Se obtiene, por ejemplo, mediante reacción de soluciones acuosas de los compuestos de partida a 90 a 100°C. El producto disponible comercialmente es un polvo blanco con un tamaño medio de grano d₅₀ de 1,5 - 7 μm y un valor d₉₉ de menos de 50 μm.

Otros compuestos adecuados (con frecuencia denominados también sales o productos de adición) son sulfatos de melamina, melamina, borato, oxalato, fosfato primario, fosfato secundario y pirofosfato secundario de melamina, ácido neopentilglicolbórico- melamina así como fosfato de melamina polimérico (CAS-No 56386-64-2 o 218768-84-4).

5 Como componente E), las composiciones de moldeo que pueden usarse según la invención contienen 0 a 60, principalmente hasta 50% en peso de otros aditivos.

Como componente E), también pueden emplearse copolímeros de etileno, copolímeros de etileno-propileno o poliuretanos termoplásticos (llamados cauchos) en cantidades hasta de 25 % en peso.

10 En términos muy generales son copolímeros que están compuestos preferiblemente de al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, isobuteno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

Polímeros de este tipo se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], volumen 14/1 (editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406 y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" [Plásticos reforzados] (Applied Science Publishers, Londres, 1977). Se prefieren copolímeros de acrilato de etileno modificados con anhídrido de ácido maleico (MSA).

15 Como componente E) las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener 0 a 5, de preferencia 0,05 a 3 y principalmente 0,1 a 2 % en peso de al menos un éster o una amida de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, que tienen 10 a 40, preferiblemente 16 a 22 átomos de C, con alcoholes o aminas alifáticos saturados que tienen 2 a 40, de preferencia 2 a 6 átomos de C.

20 Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o dibásicos. Como ejemplos pueden mencionarse el ácido pelargónico, el ácido palmítico, el ácido láurico, el ácido margárico, el ácido dodecandioico, el ácido behénico y particularmente preferible el ácido esteárico, el ácido cáprico y el ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C). Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- a tetrahídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en cuyo caso se prefieren glicerina y pentaeritritol.

25 Las aminas alifáticas pueden ser mono- a trifuncionales. Ejemplos de estas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, en cuyo caso particularmente se prefieren etilendiamina y hexametilendiamina. Por consiguiente, los ésteres o amidas preferidos son diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

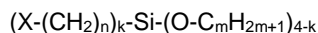
30 También pueden emplearse mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

Como materiales de carga E) en forma de fibras o de partículas pueden mencionarse fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, que pueden emplearse en cantidades hasta de 60 % en peso, principalmente hasta de 50 %.

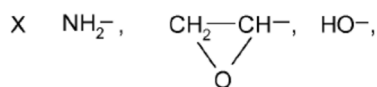
35 Como materiales de carga preferidos en forma de fibras pueden mencionarse fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de titanato de potasio, en cuyo caso particularmente se prefieren fibras de vidrio en forma de E-vidrio. Éstas pueden usarse como vidrio molido, mechas o vidrio cortado en las formas habituales en el comercio.

Los materiales de carga en forma de fibras pueden tratarse previamente con un compuesto de silano en su superficie para una mejor compatibilidad con termoplásticos.

40 Compuestos adecuados de silano son aquellos de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:



n es un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4

45 m es un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2

k es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

Compuestos de silano preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano y los silanos correspondientes que contienen un grupo glicidilo como sustituyente X.

Los compuestos de silano se emplean en términos generales en cantidades de 0,05 a 5, de preferencia 0,5 a 1,5 y principalmente 0,8 a 1 % en peso (respecto de E) para el recubrimiento superficial.

- 5 También son adecuados materiales de carga minerales aciculares.

Por materiales de carga minerales, aciculares en el contexto de la invención se entiende un material de carga mineral con carácter acicular fuertemente pronunciado. Como ejemplo pueden mencionarse la wolastonita acicular. El mineral presenta de preferencia una proporción de L/D (longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferiblemente de 8 : 1 a 11 : 1. El material de carga mineral puede ser tratado previamente con los compuestos de silano mencionados antes; el pretratamiento, sin embargo, no se requiere de manera obligatoria.

- 10

Como otros materiales de carga pueden mencionarse caolín, talco y creta. Como componente F las composiciones de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener auxiliares habituales de tratamiento tales como estabilizantes, retardantes de oxidación, productos contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes para desmoldar, colorantes tales como tintes y pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, etc.

- 15

Como ejemplos de retardantes de oxidación y estabilizantes térmicos pueden mencionarse fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos, hidroquinona, aminas aromáticas secundarias como difenilamina, diferentes representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones hasta de 1% en peso respecto del peso de las composiciones termoplásticas de moldeo.

- 20 Como estabilizantes de UV que se usan en términos generales en cantidades hasta de 2 % en peso, respecto de la composición de moldeo, pueden mencionarse diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazolones y benzofenonas, todos sustituidos.

Como estabilizantes de transesterificación pueden mencionarse Irgaphos® PEPQ así como fosfatos (por ejemplo fosfato de monozinc).

- 25 Pueden adicionarse pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio (rutilo o tipos de anatasa), azul ultramarino, óxido de hierro, ZnO, ZrO₂, SnO₂, ZnS, y negro de humo, además pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos y tintes tales como nigrosina y antraquinonas en calidad de colorantes.

Como agentes de nucleación pueden emplearse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco.

- 30 Otros lubricantes y productos para desmoldar se emplean habitualmente en cantidades hasta de 1 % en peso. Son preferiblemente ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo estearato de Ca o de Zn) o cera de montana (mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena recta que tienen longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C) así como montanato de Ca o de Na, así como ceras de polietileno o de polipropileno de bajo peso molecular.

- 35 Como ejemplos de plastificantes pueden mencionarse éster dioctílico de ácido ftálico, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilobencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener además 0 a 2 % en peso de polímeros de etileno que contienen flúor. Estos son polímeros del etileno con un contenido de flúor de 55 a 76 % en peso, de preferencia 70 a 76 % en peso.

- 40 Ejemplos de estos son politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno hexafluoropropileno o copolímeros de tetrafluoroetileno con pequeñas fracciones (por lo regular hasta de 50 % en peso) de monómeros etilénicamente insaturados capaces de copolimerizarse. Estos se describen, por ejemplo, por parte de Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", editorial Wiley, 1952, páginas 484 a 494 y por parte de Wall en "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

- 45 Estos polímeros de etileno que contienen flúor se encuentran homogéneamente dispersados en las composiciones de moldeo y presentan preferiblemente un tamaño de partícula d₅₀ (promedio numérico) en el intervalo de 0,05 a 1 μm, principalmente de 0,1 a 5 μm. Estos pequeños tamaños de partícula pueden lograrse de manera particularmente preferida usando dispersiones acuosas de polímeros de etileno que contienen flúor e incorporándolos a una fusión de poliéster.

- 50 Las composiciones termoplásticas de moldeo de acuerdo con la invención pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos per se, mezclando los componentes de partida en dispositivos habituales de mezcla tales

como extrusores de husillos, molinos de Brabender o mezcladores de Banbury y extruyendo a continuación. Después de la extrusión, el material extrudido puede enfriarse y triturarse. También pueden mezclarse previamente los componentes individuales y después adicionarse mezclados y/o también individualmente a las demás sustancias de partida. Las temperaturas de mezcla se encuentran por lo regular a 230 hasta 290°C.

- 5 De acuerdo con otra operación preferida, los otros componentes pueden mezclarse con un prepolímero de poliéster, formularse y granularse. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación, de manera continua o discontinua en gas inerte, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

- 10 Las composiciones termoplásticas de moldeo de acuerdo con la invención se caracterizan por un buen tratamiento de una buena estabilidad térmica a la vez que buenas propiedades mecánicas. La estabilidad frente al tratamiento se mejora principalmente a altas temperaturas y la resistencia a la intemperie se mejora de modo significativo.

- 15 Éstas son adecuadas para la fabricación de fibras, películas y cuerpos moldeados de todo tipo, principalmente para aplicaciones como conectores, interruptores, piezas de carcasa, cubiertas de carcasa, trasfondos de proyectores (engastes), rosetas (cabezales de muchas), piezas de fontanería, planchas (para la ropa), interruptores giratorios, mandos de estufa, capas de frituras, manijas de puertas, carcasas de espejos (retrovisores), limpiaparabrisas (limpiaparabrisas traseros), revestimientos de cables de fibra óptica.

- 20 En el campo de la electricidad/electrónica, con los poliésteres de acuerdo con la invención pueden fabricarse enchufes, piezas de enchufes, conectores de enchufes, componentes de arnés de cables, soportes de conmutación, componentes de soportes de conmutación, soportes de conmutación tridimensionales moldeados por inyección, elementos conectores eléctricos, componentes mecatrónicos o elementos de construcción opto-electrónicos.

- 25 En el espacio interno de un automóvil es posible un uso para tableros de mandos, interruptores de columna de dirección, componentes de asientos, reposacabezas, consolas centrales, componentes de engranajes módulos de la puerta; en el espacio externo de un automóvil es posible un uso para manijas de puertas, componentes de los faros delanteros, componentes de los espejos externos, componentes de los limpiaparabrisas, carcasas protectoras de limpiaparabrisas, rejillas decorativas, rieles de techo, marco de techo corredizo y piezas externas de la carrocería.

El empleo de los poliésteres en el sector de cocina y del hogar es posible para la fabricación de componentes de aparatos de cocina tales como, por ejemplo, freidoras, planchas para la ropa, botones y aplicaciones en el campo de jardín y del ocio tales como, por ejemplo, componentes para sistemas de irrigación o equipos del jardín.

Ejemplos

- 30 Componente A:

Tereftalato de polibutileno con un índice de viscosidad IV de 107 ml/g y un contenido de grupos extremos carboxilo de 34 meq/kg (Ultradur® B 2550 de BASF SE) (IV medido en solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorbenceno), mezcla 1:1 a 25°C de acuerdo con DIN 53728/ISO.

Componente B:

- 35 Aceite de linaza epoxidado (contenido de epóxido: aproximadamente 9 % en peso. Vikoflex 7190 de Arkema EEW = 174 g/Eq.

Componente C:

Hipofosfito de Al

Componente C/comp.:

- 40 Dietilfosfinato de Al

Componente D/1:

Cianuratos de melamina con un tamaño medio de partícula de ~2,6 µm (se usó Melapur® MC 25 de BASF SE).

Componente D/2

Polifosfato de melamina

- 45 Componente E/1:

ES 2 637 004 T3

Fibras estándar de vidrio cortado para poliéster con un grosor medio de 10 µm.

Componente: E 21 / E 22 / E 23

5 Mezcla (0,3 + 0,5 % en peso) de una cera de polietileno oxidado (índice ácido: 15-19 mg de KOH/g), tetraestearato de pentaeritritol y 1.0 % en peso de homopolímero de polipropileno (MFR (melt flow rate) = 25 g/10 min. a 230 °C / 2,16 kg de carga de acuerdo con ISO 1133).

Componente E/3:

Resina epóxica habitual en el comercio a base de bisfenol-A (Araldita GT7077 de Huntsman) EEW = 1490-1640 g/eq.

Componente E/4:

Negro de humo habitual en el comercio (se usó Spezialschwarz IV de Orion Engineered Carbons GmbH).

10 Preparación de las composiciones moldeadas/especímenes de ensayo

A fin de demostrar el procedimiento descrito en la invención para la fabricación de piezas poliestéricas de moldeo, ignífugas, desprovistas de halógeno, estables frente a la hidrólisis, se fabricaron composiciones plásticas de moldeo correspondientes mediante formulación. Los componentes individuales fueron mezclados para este propósito en un extrusor de husillos doble ZSK 26 (Berstorff) a un rendimiento de 20 kg/h y aproximadamente 240-270 °C con un perfil de temperatura plano, se descargaron en forma de hebra, se enfriaron hasta la capacidad de granulación y se granuló.

15 Los especímenes de ensayo para los estudios listados en la tabla 2 fueron moldeados por inyección en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 420C a una temperatura de fusión de aproximadamente 260 °C y una temperatura del molde de aproximadamente 80 °C.

20 La suma de las fracciones de los componentes A) a E) en la tabla 1 (ejemplo comparativo = V1, V2, V3 ejemplo de acuerdo con la invención = E1) dan un total de 100 % en peso. Las composiciones de las composiciones de moldeo y los resultados de las mediciones pueden tomarse de las tablas.

Tabla 1

Componentes [% en peso]	V1	V2	V3	V4	E1
A	53.15	51.15	54.2	47.15	47.15
B	-	-	-	3.00	4.00
C	12.6	12.6	12.6	-	12.6
C/V	-	-	-	15	-
D/2	-	-	-	4.50	-
D/1	7.40	7.40	7.4	3.00	7.40
E/1	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
E21/E22/E23	1.80	1.80	0.80	0.80	1.80
E/3	-	2.00	-	1.00	2.00
E/4	0.05	0.05	-	-	0.05

Los especímenes de ensayo para los ensayos de tracción se prepararon de acuerdo con ISO 527-2: / 1993.

25 Las mediciones de MVR se realizaron de acuerdo con ISO 1133.

La propiedad ignífuga de las composiciones de moldeo fue determinada por una parte de acuerdo con el método UL94-V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic for Parts in Devices and Appliances", página 14 a página 18 Northbrook, 1998).

30 La resistencia al hilo incandescente GWFI (Glow-Wire-Flammability-Index) en chapas fue realizado de acuerdo con IEC 60695-2-12. El GWFI es un ensayo general de aptitud para plásticos en contacto con piezas que transmiten voltaje. Se determina la temperatura más alta en la que por 3 ensayos sucesivos se cumple una de las siguientes condiciones: (a) no se inflama la muestra o (b) el tiempo después de la llama o el tiempo después de arder ≤ 30 s después del finalizar el tiempo de exposición al alambre incandescente y no hay ignición del sustrato.

35 El envejecimiento por calor de los especímenes de muestra en vapor de agua (ensayo de hidrólisis) se realizó a 110 °C/100 % de humedad en autoclaves. Para este propósito el material de muestra fue calentado en envases de prueba separados adicionando agua respectivamente durante 4 y 8 días en una autoclave a 110 °C. Después de los intervalos correspondientes, se retiraron los especímenes de ensayo, se secaron y se sometieron al ensayo correspondiente.

- 5 La resistencia al resquebrajamiento por tensión frente a una solución al 10% de sosa se ensayó a temperatura ambiente. Para este propósito se tensionaron barras probetas para ensayos de tensión (fabricadas de acuerdo con ISO 527-2:/1993 a 2 % de elongación de fibras marginales y la parte media del espécimen de ensayo se humedeció con ayuda de un pincel con solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%. Después de 10 minutos de exposición, las muestras se limpiaron con un paño y nuevamente se humedecieron. Esta operación se repitió por un total de 5 veces. A continuación las muestras se mojaron una última vez con un pincel y se almacenaron a temperatura ambiente y después de 24 horas, 2 y 4 semanas se evaluaron visualmente.

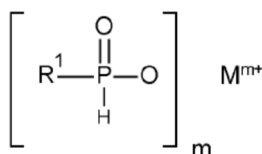
Tabla 2

Valores antes de envejecimiento	V1	V2	V3	V4	E1
IV [ml/g]	99	108	97	81	105
MVR 275/2.16 [ccm/10 min]	21.0	18.0	29.0	62.0	24.0
Módulo E de tracción [MPa]	10200	10400	10300	9280	8550
Tensión a ruptura [MPa]	122	130	119	90.3	119
Alargamiento a ruptura [%]	2.2	2.1	2.2	1.5	2.5
UL94 (1.6 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
GWFI 960°C / 1.0mm	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
Valores después de 4 días de envejecimiento a 110°C/100% de humedad del aire					
IV [ml/g]	73	83	54	47	96
Módulo E de tracción [MPa]	9100	9500	9200	8390	8050
Tensión a ruptura [MPa]	70	76	49	54	96
Alargamiento a ruptura [%]	1.0	1.1	0.6	0.9	2.1
Valores después de 8 días de envejecimiento a 110°C/100% de humedad del aire					
IZ [ml/g]	49	60	35	34	73
Módulo E de tracción [MPa]	8850	9100	7900	7160	7800
Tensión a ruptura [MPa]	41	41	29	35	76
Alargamiento a ruptura [%]	0.5	0.5	0.5	0.7	1.3
Resistencia resquebrajamiento por tensión frente a solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% a 2% de alargamiento de fibras marginales	Gran resquebrajamiento por tensión, ruptura después de 5 h	Pequeños resquebrajamiento por tensión, no hubo ruptura después de 2 semanas	Gran resquebrajamiento por tensión, ruptura después de 17 h	-	Sin resquebrajamientos por tensión, sin ruptura después de 4 semanas

- 5 Por medio de los datos de la tabla 2 se desprende que la composición poliestérica de moldeo de acuerdo con la invención presenta una muy buena estabilidad frente a la hidrólisis (altos valores de IV después de almacenar en un clima húmedo/caliente en comparación con los experimentos comparativos). Además, la composición de moldeo posee una resistencia sobresaliente al resquebrajamiento por tensión frente a las lejías. La propiedad ignífuga y el comportamiento en el tratamiento (valores de MVR) de ninguna manera se ven afectados negativamente por la adición de los aditivos de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Uso de composiciones poliestéricas de moldeo compuestas por
- A) 20 a 97,9 % en peso de un poliéster termoplástico
- 5 B) 0,1 a 10 % en peso de un aceite natural o un éster de ácido graso, epoxidados o sus mezclas, en cuyo caso el componente B) presenta un peso equivalente de epóxido de acuerdo con DIN EN ISO 3001 de 100 a 400 g/eq.
- C) 1 a 20 % en peso de una sal metálica de un ácido fosfínico,
- D) 1 a 20 % en peso de un compuesto de melamina
- E) 0 a 60 % en peso de otros aditivos
- 10 en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a E) da como resultado 100 %, para la preparación de composiciones poliestéricas de moldeo, ignífugas, desprovistas de halógeno, resistentes al resquebrajamiento por tensión.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el componente B) presenta un contenido de 1 a 20 % en peso de grupos de epóxido.
- 15 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en las cuales los grupos de óxido del componente B) no están enlazados de manera terminal.
4. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el componente B) está constituido por aceite de oliva epoxidado, aceite de linaza, aceite de habas de soja, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de tung, aceite de hígado de bacalao o sus mezclas.
- 20 5. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el cual los ésteres de ácido graso epoxidados B) están constituidos por ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, que tienen 10 a 40 átomos de C con alcoholes alifáticos saturados que tienen 2 a 40 átomos de C.
6. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el componente C) está constituido por al menos una sal metálica de un ácido fosfínico de la fórmula



(I)

- 25 en la cual
- R¹ significa hidrógeno, fenilo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, octilo, fenilo o



- R' = hidrógeno, fenilo, toliilo,
- M significa Mg, Ca, Al, Zn,
- 30 m significa 1-4.
7. Cuerpos moldeados, fibras y películas que son ignífugas y resistentes al resquebrajamiento por tensión, que pueden obtenerse según las reivindicaciones de uso 1 a 6.
8. Cuerpos moldeados por inyección, cuerpos moldeados recubiertos, cuerpos moldeados para usos eléctricos y electrónicos que pueden obtenerse de acuerdo con las reivindicaciones de uso 1 a 6.