

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 960**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013 PCT/IB2013/002751**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15087099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013 E 13823983 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 3080203**

54 Título: **Composiciones de moldeo de poliamida retardante a las llamas libres de halógeno con una resistencia incrementada al hilo incandescente y al fuego**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2018

73 Titular/es:
ITALMATCH CHEMICALS S.P.A (100.0%)
Via Magazzini del Cotone, 17, Modulo 4
16128 Genova (GE), IT

72 Inventor/es:
ZUCHELLI, UGO

74 Agente/Representante:
TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 656 960 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de moldeo de poliamida retardante a las llamas libres de halógeno con una resistencia incrementada al hilo incandescente y al fuego

Antecedentes de la invención

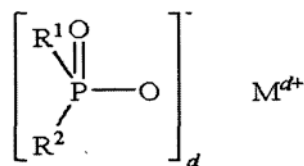
- 5 La composición química de polímeros orgánicos hace que sean fácilmente combustibles. Se mezclan variedades diversas de aditivos retardantes a las llamas en polímeros para conseguir estándares rigurosos exigidos por procesadores e incluso por legislaciones.

10 Recientemente, a pesar del hecho de que los FR bromados tradicionales son muy adecuados para la mayoría de aplicaciones, se ha dado cierta preferencia a aditivos retardantes a las llamas libres de halógeno debido a razones medioambientales, al igual que de seguridad. Por consiguiente, los agentes retardantes a las llamas (FR) libres de halógeno son de creciente interés en el mercado de polímeros termoplásticos. Los requisitos básicos para estos productos son buenas características de procesamiento en condiciones de mezclado y de moldeo, buenas propiedades mecánicas y eléctricas en el estado sólido, ausencia de pérdida de brillo o decoloración, buenas propiedades retardantes a las llamas tanto en polímeros reforzados como no reforzados.

15 En particular, los agentes retardantes a las llamas utilizados habitualmente en poliamidas deben satisfacer requisitos rigurosos relativos a las temperaturas elevadas de procesamiento, la ausencia de acidez residual que podría provocar una hidrólisis y la evitación de efectos de pérdida de brillo. Estos diversos requisitos han limitado el uso de la mayoría de los aditivos libres de halógeno conocidos, además de fósforo rojo, fosfinatos e hipofosfitos orgánicos (también denominados sales metálicas de ácido hipofosforoso o fosfinatos inorgánicos).

20 El fósforo rojo es el aditivo retardante a las llamas más eficaz, especialmente para poliamida reforzada con fibra de vidrio, pero su color rojo inherente hace que el producto polimérico correspondiente sea difícil de ser utilizado para aplicaciones de colores muy claros.

Las sales metálicas de fosfinatos orgánicos tienen la siguiente fórmula (I) química:



FÓRMULA (I)

en la que:

25 "d" es un número entero que varía desde 1 hasta 4 dependiendo de la valencia del metal M. El metal M es cualquier elemento perteneciente a los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica de los elementos. Se seleccionan metales preferentes como aluminio, cinc y calcio. R¹ y R² son idénticos o distintos y se seleccionan como hidrógeno, arilo o alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, siempre que nunca se seleccionen R¹ y R² como hidrógeno al mismo tiempo.

30 En otras palabras, cuando R¹=H, R² debe ser arilo o alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado. Por otra parte, cuando R²=H, R¹ debe ser arilo o alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado.

Cuando uno de R¹ o R² es hidrógeno, se denomina a los compuestos resultantes de la fórmula (I) fosfinatos monoalquílicos.

Se ha descrito esta familia de sales metálicas de fosfinatos orgánicos como agentes retardantes a las llamas, por ejemplo, en los documentos EP 699708 y EP 6568.

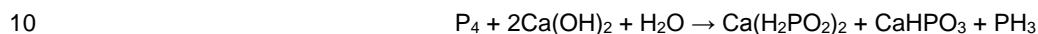
35 Las sales metálicas de fosfinatos orgánicos son particularmente eficaces en poliamidas, especialmente cuando se utilizan junto con un producto que contiene melamina, siendo la mezcla resultante más eficaz que los fosfinatos orgánicos por sí solos. Estos productos, con respecto en particular al dietilfosfinato de cinc y, especialmente, de aluminio, están disponibles comercialmente en la actualidad con la marca "Exolit OP", Clariant.

40 Se han descrito distintos procedimientos para la preparación de sales metálicas de fosfinatos orgánicos, por ejemplo, en los documentos: CA 2641112, US 6300516, US 5973194, US 601172, DE 19910232, US 6090968, EP 1016623, US 6329544, US 6355832, US 6359171, US 6278012, US 2003073865, US 2002079480, US 2006074157, US 2005137418. Las combinaciones de sales metálicas de fosfinatos orgánicos y de productos de condensación de melamina y/o productos de reacción de melamina con ácido fosfórico en poliamidas y otros polímeros termoplásticos se describen, por ejemplo, en los documentos US 655371, US 2004/0227130, US 45 2005/0137300, US 2005/0234161, US 2006/0084734, US 2007/0072967, US 2008/0161490.

Se ha documentado que los hipofosfitos (también denominados sales metálicas de ácido hipofosforoso o fosfinatos inorgánicos) son aditivos retardantes a las llamas libres de halógeno eficaces para polímeros.

Los hipofosfitos son compuestos de la fórmula (I) en los que se seleccionan R¹ y R² como hidrógeno y “d” es un número entero que varía desde 1 hasta 4 dependiendo de la valencia del metal M. El metal es cualquier elemento perteneciente a los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica de los elementos. Los metales preferentes son el aluminio y el calcio.

En la actualidad, los hipofosfitos de sodio y de calcio están disponibles de forma generalizada comercialmente y son producidos normalmente haciendo reaccionar el hidróxido metálico correspondiente sobre fósforo amarillo, por ejemplo según el siguiente esquema de reacción:



Normalmente, los hipofosfitos de metales distintos de calcio y sodio son producidos mediante la reacción de ácido hipofosforoso sobre el hidróxido metálico o mediante una reacción de intercambio con las sales metálicas solubles correspondientes (véase, por ejemplo, “Hypophosphorus Acid and its salts”, Russian Chemical Review, 44 (12), 1975). Los materiales de moldeo de poliamidas termoplásticas que contienen hipofosfitos como agentes retardantes a las llamas fueron descritos, por ejemplo, en los documentos WO 09/010812, WO 2005/075566 y WO 2013/045966.

Según el documento WO 09/010812, se describe una composición polimérica, a base, en particular, de poliésteres o poliamidas y que comprende hipofosfitos revestidos con hidratos inorgánicos y/o sales orgánicas.

Según el documento WO 2005/075566, se vuelve retardante a las llamas a una poliamida mediante la adición de al menos hipofosfito de aluminio en el intervalo desde 1% hasta 30% en peso. Según el documento WO 2013/045966, se vuelve retardante a las llamas a una poliamida mediante la adición de al menos una sal metálica de ácido hipofosforoso (se prefiere hipofosfito de aluminio), al menos un agente retardante a las llamas a base de nitrógeno, al menos un compuesto polihídrico orgánico.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar poliamidas muy retardantes a las llamas libres de halógeno, no reforzadas o reforzadas.

Para el fin de la presente invención, la expresión “muy retardante a las llamas” significa la clasificación de puntuación V0 de artículos delgados, según el estándar internacional UL-94. Artículos delgados significa un grosor preferentemente inferior a aproximadamente 0,8 mm y, más preferentemente, igual a 0,6 mm o incluso menor.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar poliamidas retardantes a las llamas libres de halógeno con una alta resistencia al hilo incandescente, que supera, en particular, la prueba de GWIT a más de 800°C, según IEC 61335-1.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de moldeo retardantes a las llamas libres de halógeno y artículos a base de poliamidas con buenas propiedades eléctricas, buena resistencia mecánica y a la intemperie.

Descripción de la invención

Estos y otros objetos según la presente invención se consiguen mediante una composición polimérica que consiste en:

- a) al menos un polímero de poliamida termoplástico,
- b) al menos un hipofosfito (también denominado sal metálica de ácido hipofosforoso o fosfinato inorgánico) como un primer retardante a las llamas (1^{er} componente FR)
- c) al menos una sal metálica de fosfinato orgánico como un segundo retardante a las llamas (2^o componente FR)
- d) al menos un agente retardante a las llamas a base de nitrógeno como un tercer retardante a las llamas (3^{er} componente FR)
- e) al menos un polímero polihídrico orgánico, como un cuarto retardante a las llamas (4^o componente FR)
- f) materiales de carga y/o fibras de refuerzo
- g) otros aditivos convencionales.

El porcentaje total de los componentes a) a g) debe ser del 100%.

El anterior valor porcentual se expresa bien en peso o bien en volumen, preferentemente en peso.

5 En particular, según la presente invención, dichos aditivos convencionales se seleccionan, por ejemplo, entre: adyuvantes del procesamiento, estabilizantes al calor y de procesamiento, estabilizantes UV, agentes antigoteo, pigmentos, agentes de dispersión, aditivos de desmoldeo, agentes nucleantes, polímeros elásticos parcialmente reticulados y sus mezclas. Más en particular, dichos agentes antigoteo preferentes son de PTFE (politetrafluoretileno). Ejemplos de las fibras preferentes de refuerzo según la presente invención son fibras de carbono, fibras de aramida y, preferentemente, fibras de vidrio que han de ser utilizadas en la forma disponible comercialmente de vidrio molido. Para mejorar la compatibilidad con las resinas termoplásticas, las fibras de refuerzo pueden haber sido tratadas superficialmente con un compuesto de silano. Las fibras de refuerzo se utilizan en un intervalo desde un 10% hasta un 50%, preferentemente desde un 20% hasta un 35% en peso con respecto al peso de la resina: si la cantidad es inferior, no se observa ninguna ventaja en las propiedades mecánicas y si la cantidad es superior a 50% en peso, la viscosidad de la sustancia derretida es demasiado alta.

15 Ejemplos de los materiales de carga según la invención son perlas de vidrio, esferas huecas de vidrio, sílice amorfo, tiza, mica, caolín calcinado, silicato de calcio, talco, carbonato de magnesio, sulfato de bario o productos similares y pueden haber sido tratados superficialmente con ácidos grasos o pueden haber sido molidos en presencia de ácidos grasos. Se puede utilizar cualquier sustancia particulada disponible en la actualidad en el mercado como un material de carga para resinas termoplásticas en las composiciones según la presente invención, siempre que el tamaño medio de las partículas del polvo, medido mediante un instrumento láser, se encuentre en el intervalo de aproximadamente 2 micrómetros hasta 20 micrómetros. Siempre según la presente invención, dicho polímero termoplástico de poliamida es, preferentemente, poliamida 6.

Según la invención, dicho primer componente retardante a las llamas (1^{er} componente FR) es, preferentemente, hipofosfito de aluminio.

El segundo componente retardante a las llamas (2^o componente FR) es, preferentemente, dietilfosfinato de aluminio.

25 El tercer componente retardante a las llamas (3^{er} componente FR) es, preferentemente, cianurato de melamina.

El cuarto componente retardante a las llamas (4^o componente FR) se selecciona, preferentemente, como el copolímero de etileno-alcohol vinílico.

30 El contenido total de agentes retardantes a las llamas (FR) es, preferentemente inferior al 30% en peso, de forma que las propiedades mecánicas y eléctricas del polímero final resultante sean satisfactorias con respecto a la mayoría de las aplicaciones deseadas.

A continuación, en la presente memoria se describen con más detalle aspectos adicionales de la presente invención.

a) Polímero termoplástico de poliamida

Según la presente invención, los polímeros de poliamida comprenden:

35 1) Poliamida preparada mediante una reacción de policondensación de ácido dicarboxílico saturado que tiene desde 6 hasta 12 átomos de carbono, con una diamina primaria alifática saturada que tiene desde 6 hasta 12 átomos de carbono.

40 2) Ácidos poliaminicos preparados bien mediante una reacción de policondensación directa de un ácido omega amino-alcanoico y que contiene una cadena de hidrocarburos que tiene desde 4 hasta 12 átomos de carbono o bien mediante una abertura de anillo hidrolítico y la polimerización de lactamas derivadas de tales ácidos;

45 3) Copoliamidas preparadas a partir de los monómeros de partida de las poliamidas mencionadas anteriormente siempre que el componente ácido de dichas copoliamidas pueda comprender parcialmente ácido tereftálico y/o ácido isoftálico;

4) Mezclas de las poliamidas indicadas anteriormente.

Ejemplos de poliamidas preparadas mediante una reacción de policondensación de diácidos y diaminas, según el anterior punto 1), incluyen:

50 Nailon 6,6 (polímero de diamina de hexametileno y ácido adípico)

Nailon 6,9 (polímero de diamina de hexametileno y ácido azelaico)

Nailon 6,12 (polímero de diamina de hexametileno y ácido dodecanoico)

Ejemplos de ácidos poliamínicos, según el anterior punto 2), incluyen:

Nailon 4 (polímero de ácido 4-amino butanoico o gamma butirrolactama)

Nailon 6 (polímero de épsilon caprolactama)

5

Nailon 8 (polímero de caprolactama)

Nailon 1010

10

Nailon 12 (polímero de laurilactama)

Las poliamidas pueden estar basadas, completa o parcialmente, en monómeros de fuentes renovables. Ejemplos de copoliamidas, según el punto 3) mencionado anteriormente, incluyen nailon 6/6,6 (copolímero de diamina de hexametileno, ácido adípico y caprolactama); nailon 6,6/6,10 (copolímero de diamina de hexametileno, ácido adípico y ácido sebácico).

15

Las poliamidas preferentes que han de ser tratadas para que sean retardantes a las llamas según la presente invención son poliamida (nailon) 6 y poliamidas con una menor temperatura de fusión que la poliamida 6 (es decir, una temperatura de fusión de aproximadamente 220°C). Todos los homopolímeros de nailon tienen en común una temperatura muy concreta de fusión, mientras que algunos copolímeros se caracterizan por temperaturas de fusión más dispersas. Ejemplos de poliamidas preferentes que han de ser tratadas para que sean retardantes a las llamas según la presente invención son:

20

Poliamida (nailon) 6

Poliamida (nailon) 6, 10

25

Poliamida (nailon) 6,11

Poliamida (nailon) 1010

Poliamida (nailon) 11

30

Poliamida (nailon) 12

Poliamida (nailon) 6,12

35

Poliamida (nailon) 6,10

b) Hipofosfitos también denominados sales metálicas de ácido hipofosforoso, también denominadas sales metálicas de fosfinato inorgánico

La selección del hipofosfito más apropiado está sujeta a un número de factores críticos. En particular, los hipofosfitos adecuados deben tener suficiente estabilidad térmica para superar un procesamiento de fusión a una temperatura superior a aproximadamente 200°C. Si forman hidratos, deben ser utilizados en la forma anhidra correspondiente y no deben ser higroscópicos cuando se exponen sucesivamente a humedad ambiental. Ejemplos de tales hipofosfitos son el hipofosfito de aluminio (CAS 7784-22-7), el hipofosfito de calcio (CAS 7789-79-9), el hipofosfito de manganeso (10043-84-2), el hipofosfito de magnesio (CAS 10377-57-8), el hipofosfito de cinc (CAS 15060-64-7), el hipofosfito de bario (CAS 171258-64-3). Los más preferentes según la presente invención son los hipofosfitos de aluminio y de calcio.

40

45

El hipofosfito de aluminio, correspondiente a la fórmula química $Al(H_2PO_2)_3$, es producido en la actualidad por Italmatch Chemicals Spa (con el nombre comercial "Phoslite IP-A") en forma de polvo blanco con un bajo nivel de humedad, una alta pureza y una PSD distinta adecuada para un procesamiento termoplástico.

50

El hipofosfito de calcio, correspondiente a la fórmula química $Ca(H_2PO_2)_2$, también es producido por Italmatch Chemicals Spa (con el nombre comercial "Phoslite IP-C"). Este compuesto muestra un menor rendimiento retardante a las llamas en poliamidas en comparación con el hipofosfito de aluminio. Sin embargo, puede ser utilizado, de forma ventajosa, en esas aplicaciones en las que la resistencia térmica del hipofosfito de aluminio sería crítica. Los hipofosfitos de aluminio y de calcio, que son polvos inflamables como la mayoría de los hipofosfitos anhidros, son comercializados a menudo como un polvo seco mezclado con otros agentes sólidos retardantes a las llamas o incluso en forma de mezcla básica, para un transporte y una manipulación más sencillos.

55

c) Fosfinatos orgánicos

Ejemplos de sales metálicas de fosfinato orgánico son:

Dietilfosfinato de aluminio, disponible comercialmente en la actualidad como Exolit OP1230 y 1240 (CAS 225789-38-8).

En el documento EP 794191 se describen sales de aluminio de óxido de 1-hidroxiidihidrofosfol y óxido de 1-hidroxifosfolano.

5 En el documento US 2008/0132619 se describe el diisobutilfosfinato de aluminio.

En el documento US 2010/00766132 se describen mezclas de sales metálicas de fosfinato monoalquílico y de fosfinato dialquílico.

10 Un análisis termogravimétrico bajo nitrógeno a una temperatura de barrido de 20°C/minuto muestra que las sales metálicas de fosfinatos orgánicos tienen, en general, un nivel mucho mayor de volatilización en comparación con los fosfinatos inorgánicos. Por ejemplo, a una temperatura superior a 500°C, el hipofosfito de aluminio muestra un residuo de aproximadamente un 70%, mientras que el dietilfosfinato de aluminio muestra un residuo de únicamente aproximadamente un 10%.

15 Sin entrar en consideraciones teóricas, se cree que la eficacia particular retardante a las llamas del sistema divulgado en la presente memoria es debida, al menos parcialmente, a la combinación de fase gaseosa y de estado sólido (o fase de formación de carbonización) de aditivos que contienen fósforo en el estado de oxidación +1. Ciertamente, tanto el fosfinato orgánico como las sales metálicas de hipofosfito contienen fósforo en el estado de oxidación +1, pero, en el caso del fosfinato orgánico, el producto es más volátil y en el caso de la sal metálica de hipofosfito, el producto es menos volátil y más formador de carbonización, según se ha demostrado, por ejemplo, mediante las curvas TGA.

20 d) Agente retardante a las llamas a base de nitrógeno

La selección de retardante a las llamas a base de nitrógeno también está sujeta a un número de factores críticos. En particular, los agentes retardantes a las llamas adecuados a base de nitrógeno deben tener suficiente estabilidad térmica para superar el procesamiento de la sustancia derretida a una temperatura superior a aproximadamente 200°C. Además, no deberían migrar a la superficie cuando no están incorporados en la matriz polimérica, deben estar disponibles en una PSD adecuada para un procesamiento termoplástico, sin dar lugar a una descomposición y/o a una decoloración después del mezclado.

30 Por ejemplo, un agente retardante a las llamas habitualmente utilizado que contiene nitrógeno para polímeros es el polifosfato de amonio $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$. A pesar de que el polifosfato de amonio es suficientemente estable térmicamente como tal, produce una reacción y una descomposición cuando hace contacto con hipofosfitos. Por las anteriores razones, el polifosfato de amonio como fuente de nitrógeno se encuentra fuera del alcance de la presente invención, siendo incompatible con los hipofosfitos.

35 Los agentes retardantes a las llamas preferentes a base de nitrógeno según la presente invención incluyen derivados, complejos y productos de condensación de triazina, con un contenido elevado de nitrógeno. La triazina es la especie química de un compuesto de anillo heterocíclico de seis miembros, sustituyendo unidades de carbono-hidrógeno por tres nitrógenos en la estructura de anillo del benceno.

Los derivados preferentes de triazina dentro del alcance de la presente invención son derivados de triazinas simétricas. Se proporciona una reseña sobre los derivados de triazina simétrica en "Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis", Tetraedron 62/2006, 9597 9522.

Son particularmente preferentes los derivados de melamina (1,3,5-triazina-2,4,6-triamina o 2,4,6-triamino-s-triazina).

40 Según la presente invención, los agentes retardantes a las llamas más preferentes a base de nitrógeno son productos de condensación de melamina, como Melam (CAS 3576-88-3), Melem (CAS 1502-47-2), Melon (CAS 32518-77-7). Melam, Melem, Melon, puros o en mezclas, también son opciones preferentes.

El cianurato de melamina también es una opción preferente, según la invención. El cianurato de melamina, fórmula mínima química $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_3$, es un complejo de melamina y de ácido cianúrico.

45 Las sales de melamina de ácido fosfórico o un producto de adición como el fosfato, el pirofosfato o el polifosfato de melamina se encuentran fuera del alcance de la invención, produciendo reacciones y una descomposición cuando hacen contacto con los hipofosfitos. El fosfato y el pirofosfato de melamina no son estables térmicamente para ser procesados formando poliamidas termoplásticas, desprendiendo agua a temperaturas inferiores a aproximadamente 200°C.

50 e) Polímero polihídrico orgánico

Se puede definir un polímero polihídrico orgánico como una molécula polimérica orgánica que contiene muchos radicales de hidroxilo (-OH), no ligados a enlaces insaturados aromáticos o conjugados. Se puede definir un

polímero como una molécula de estructura molecular compleja, estructura que comprende la múltiple repetición de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de masa molecular relativamente baja (definición de la IUPAC).

5 Por ejemplo, el $Mg(OH)_2$ no pertenece a la definición de polímero polihídrico orgánico, a pesar del hecho de que hay presentes grupos hidroxilo, debido a que es un compuesto inorgánico. Además, las resinas de fenol-formaldehído no pertenecen a la definición de polímero polihídrico orgánico, debido a que, en este caso, el grupo hidroxilo está ligado con benceno. El pentaeritritol, fórmula química $C_5H_{12}O_4$, con un contenido $-OH = 49,9\%$ en peso, no pertenece a la definición de polímero polihídrico orgánico, a pesar de que contiene muchos radicales de hidroxilo ($-OH$), debido a que no encaja en la definición de polímero.

10 Además, las mezclas de pentaeritritol, dipentaeritritol que están disponibles de forma generalizada comercialmente en la actualidad, y sus mezclas en cualquier proporción, no pertenecen a polímeros polihídricos orgánicos, debido a que las moléculas individuales no encajan en la definición de polímero. El etileno-alcohol vinílico (EVOH) es un copolímero formal de etileno y de alcohol de vinilo. Debido a que este monómero existe principalmente como su acetaldehído tautomérico, el copolímero es preparado mediante polimerización de etileno y de acetato de vinilo para proporcionar el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) seguido por hidrólisis. El copolímero de EVOH está definido principalmente por el porcentaje molar del contenido de etileno, y valores de MFR. El porcentaje molar de etileno es el contenido molar del etileno en el contenido molar total de unidades de etileno y de alcohol de vinilo, expresado en un porcentaje. El índice de fluidez o MFI es una medida de la facilidad de flujo de la sustancia derretida de un polímero termoplástico. Se define como la masa de polímero, en gramos, que fluye en diez minutos a través de un tubo capilar de un diámetro y una longitud específicos por una presión aplicada mediante pesos gravimétricos alternativos recomendados para temperaturas alternativas recomendadas. El procedimiento se define en los estándares similares ASTM D1238 e ISO 1133.

El EVOH es un polímero polihídrico orgánico preferente según la presente invención.

f) Materiales de carga y/o fibras de refuerzo

25 Ejemplos de fibras ejemplares de refuerzo son fibras de carbono, fibras de aramida y, preferentemente, fibras de vidrio que han de ser utilizadas en la forma disponible comercialmente de vidrio molido. Para mejorar la compatibilidad con resinas termoplásticas, la fibra de refuerzo puede haber sido tratada superficialmente con un compuesto de silano. Las fibras de refuerzo son utilizadas en el intervalo desde 10% hasta 50%, preferentemente desde 20% hasta 35% en peso con respecto al peso de la resina: si la cantidad de fibra de refuerzo es inferior a un 10%, no se observa ninguna ventaja en las propiedades mecánicas del producto final, mientras que, si la cantidad es superior a un 50% en peso, se halló que la viscosidad de la sustancia derretida es demasiado alta.

35 Ejemplos de materiales de carga son perlas de vidrio, esferas huecas de vidrio, sílice amorfo, tiza, mica, caolín calcinado, silicato de calcio, talco, carbonato de magnesio, sulfato de bario o productos similares. También pueden haber sido tratados superficialmente con ácidos grasos o pueden haber sido molidos en presencia de ácidos grasos. Se puede utilizar cualquier sustancia particulada disponible en la actualidad en el mercado como material de carga para resinas termoplásticas en las composiciones según la presente invención, siempre que el tamaño medio de las partículas del polvo, cuando se mide mediante un instrumento láser, se encuentre en el intervalo micrométrico hasta 20 micrómetros.

g) Otros aditivos convencionales

40 Las composiciones termoplásticas novedosas también pueden contener uno o más de los siguientes compuestos: adyuvantes del procesamiento, estabilizantes al calor y de procesamiento, estabilizantes UV, agentes antigoteo, pigmentos, agentes de dispersión, aditivos de desmoldeo, agentes nucleantes, polímeros elásticos parcialmente reticulados utilizados como modificadores de impacto y sus mezclas. Un ejemplo de agente antigoteo es el PTFE (politetrafluoroetileno).

45 Una composición termoplástica de poliamida según la invención se caracteriza porque comprende:

b) desde 5% hasta 20% en peso de hipofosfito de aluminio,

d) desde 3% hasta 15% en peso de un cianurato de melamina,

50 c) desde 2,5% hasta 10% en peso de dietilfosfinato de aluminio

e) desde 0,5% hasta 5% en peso de polímero polihídrico orgánico.

Otra composición termoplástica de poliamida según la invención se caracteriza porque comprende:

b) desde 5% hasta 20% en peso de hipofosfito de aluminio,

55

- d) desde 3% hasta 15% en peso de un cianurato de melamina,
- c) desde 2,5% hasta 10% en peso de dietilfosfinato de aluminio

5 e) desde 0,5% hasta 5% en peso de EVOH.

Parte experimental

En los siguientes ejemplos, se utilizaron los siguientes componentes enumerados:

Polímeros:

Poliamida 6 (disponible comercialmente en la actualidad como Latamid 6, de Lati), de aquí en adelante "PA6"

10 Agentes de refuerzo:

Fibra de vidrio (PPG3786, de PPG), de aquí en adelante "GF"

Lubricantes:

Estearamida de etilen-bis (de Sinochem), de aquí en adelante "EBS"

Estabilizantes:

15 Termostabilizante fenólico impedido (Irganox 1098, de Ciba), de aquí en adelante "Irg. 1098"

Estabilizante de tratamiento de fosfito (Irgaphos 168, de Ciba), de aquí en adelante "Irg. 168"

Hipofosfito o fosfinato inorgánico:

Hipofosfito de aluminio (Phoslite IP-A, de Italmatch Chemicals), de aquí en adelante "IP-A"

Fosfinato orgánico:

20 Dietilfosfinato de aluminio (Exolit OP1230, de Clariant), de aquí en adelante "DEPAL"

Retardante a las llamas a base de nitrógeno:

Cianurato de melamina (Melagard MC25, de Italmatch Chemicals), de aquí en adelante "MC"

Sinérgico polihídrico retardante a las llamas:

25 Etileno-alcohol vinílico (Soarnol DT2904, de Nippon Gohsei Europe, 29% de etileno, MFR 210°C, 2,16 kg = 4 g/10'), de aquí en adelante "EVOH-1"

Etileno-alcohol vinílico (Eval M100B, de Eval Belgium, 24% de etileno, MFR 210°C, 2,16 kg = 2,2 g/10'), de aquí en adelante "EVOH-2"

Retardante a las llamas y sinérgicos para ejemplos comparativos:

Polifosfato de melamina (Melapur 200/70, de BASF), de aquí en adelante "MPP"

30 Metilfosfonato metílico de aluminio, de aquí en adelante "AMMP"

Dipentaeritritol (Charmor DP40, de Perstorp), de aquí en adelante "DI-PERT"

Ejemplos según la invención (Ej. 1, 2, 3) y ejemplos comparativos (C.4 a C.16)

35 Todos los componentes documentados en la tabla 1 se mezclan en un extrusor de dos tornillos de 20 mm con un perfil de temperatura en el intervalo de 250-270°C. Se seca el polímero 1 noche en un horno a 120°C antes de su extrusión. Tras un segundo secado del compuesto en las mismas condiciones, los microgránulos fueron moldeados por inyección sobre muestras de UL-94 a 0,6 mm y se acondicionaron 5 muestras durante 24 horas a 23°C y una humedad del 50%. Se ha documentado una inflamabilidad según el procedimiento UL-94. Cuando las pruebas no satisfacen V0, V1 y V2 se ha proporcionado una clasificación de NC, cuando no fue posible extrudir o inyectar muestras se atribuyó una clasificación de ND.

40 Se midió el hilo incandescente según IEC 61335-1 en placas cuadradas de 1 mm moldeadas por inyección.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	C. 4	C. 5	C. 6	C. 7	C. 8	C. 9	C. 10	C. 11	C. 12	C. 13	C. 14	C. 15	C. 16
PA 6	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%	49,3%
IP-A	11%	11%	10%	10%	14%	14%					3%		3%		11%	11%
DEPAL	3%	3%	6%	7%		3%	16%	16%	22%	22%	14%	14%	14%	14%	3%	
MC	8%	8%	8%	8%	8%	8%		9%			8%	8%			8%	8%
DI-PERT															3%	
EVOH-2	3%															
EVOH-1		3%	1%		3%					3%		3%		3%		3%
MPP							9%						8%	8%		
AMMP																3%
GF	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
EBS	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
Irg. 1098	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
Irg. 168	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
UL-94 0,6 mm	V0	V0	V0	V0	NC	NC	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	NC	NC
GWIT 1 mm	850°C	850°C	850°C	800°C	-	-	800°C	775°C	750°C	775°C	775°C	775°C	800°C	800°C	-	-

ES 2 656 960 T3

Comentarios de los ejemplos Ej. 1, 2, 3 según la invención y de los ejemplos comparativos C. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 según se documenta en la tabla 1

Los ejemplos Ej. 1, 2 y 3 según la presente invención muestran tanto un comportamiento V0 UL-94 como GWIT >800°C.

- 5 Los ejemplos comparativos C. 7, C. 8, C. 9 y C. 10 muestran cómo la sal metálica de fosfinato orgánico por sí solo (C. 9) o en combinación con nitrógeno (C. 8) o un compuesto de nitrógeno-fósforo (C. 7) o en combinación con polímero polihídrico orgánico (C. 10) no pueden conseguir un GWIT >800°C.

- 10 Los ejemplos comparativos C. 4, C. 6, C. 11, C. 13 muestran cómo el hipofosfito, en combinación con una sal metálica de fosfinato orgánico y nitrógeno (C. 4, C. 6 y C. 11) o en combinación con una sal metálica de fosfinato orgánico y un compuesto de nitrógeno-fósforo (C. 13) no puede conseguir un GWIT >800°C. Esto significa que el compuesto denominado polímero polihídrico orgánico también es esencial para alcanzar los resultados deseados.

El ejemplo comparativo C. 5 muestra cómo el hipofosfito, el compuesto de nitrógeno y el polímero polihídrico orgánico no puede conseguir V0 UL-94. Esto significa que la presencia de fosfinato orgánico también es esencial para alcanzar los resultados deseados.

- 15 Los ejemplos comparativos C. 12 y C. 14 muestran cómo la sal metálica de fosfinato orgánico, nitrógeno y polímero polihídrico orgánico (C.12) y la sal metálica de fosfinato orgánico, compuesto de nitrógeno-fósforo y polímero polihídrico orgánico (C. 14) no pueden conseguir un GWIT >800°C. En otras palabras, la ausencia de fosfinatos inorgánicos es perjudicial para alcanzar los resultados deseados.

- 20 El ejemplo comparativo C. 15 muestra cómo el hipofosfito, la sal metálica de fosfinato orgánico, el compuesto de nitrógeno y un polihídrico orgánico no polimérico no pueden conseguir V0 UL-94.

El ejemplo comparativo C. 16 muestra cómo el hipofosfito, el compuesto de nitrógeno, el polímero polihídrico orgánico y AMMP no pueden conseguir V0 UL-94, debido a la ausencia de fosfinato orgánico según la presente invención.

- 25 AMMP (metilfosfonato metílico de aluminio) es una molécula que contiene un enlace fósforo-carbonio, pero el estado de oxidación del fósforo es +3, lo que, ciertamente, no se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

- 30 Los resultados expuestos anteriormente muestran que la presencia de al menos los componentes a) a e) según la presente invención es esencial, debido a su efecto sinérgico, no solo para conseguir valores V0 a 0,6 mm UL-94, sino también para superar la prueba de GWIT a más de 800°C, según IEC 61335-1. Los ejemplos comparativos muestran que, cuando no están presentes todos los componentes a) a e) según la presente invención, incluso cuando se supera la prueba V0, no se supera la prueba de GWIT. Por lo tanto, la presencia de todos los componentes según se indica en la presente invención como a) a e) es necesaria para alcanzar los resultados deseados.

REIVINDICACIONES

1. Una composición termoplástica de poliamida retardante a las llamas libre de halógeno que consiste en:
- a) al menos un polímero termoplástico de poliamida,
 - 5 b) al menos un fosfinato inorgánico, como primer componente retardante a las llamas (1^{er} FR)
 - c) al menos una sal metálica de fosfinatos orgánicos, como segundo componente retardante a las llamas (2^o FR)
 - d) al menos un agente retardante a las llamas a base de nitrógeno, como tercer componente retardante a las llamas (3^{er} FR), siempre que dicho agente retardante a las llamas a base de nitrógeno no sea polifosfinato de amonio, sales de melamina de ácido fosfórico o un producto de adición como fosfato, pirofosfato o polifosfato de melamina
 - 10 e) al menos un polímero polihídrico orgánico que está definido como una molécula polimérica orgánica que contiene muchos radicales de hidroxilo (-OH), no ligados a enlaces insaturados aromáticos o coniugados, como cuarto componente retardante a las llamas (4^o FR), siempre que dicho polímero polihídrico orgánico no sea una resina de fenol-formaldehído
 - 15 f) materiales de carga y/o fibras de refuerzo
 - g) otros aditivos convencionales
 - 20
- siendo el porcentaje total de componentes a) a g) del 100%.
2. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el estado de valencia del fósforo es igual a +1 en dicho fosfinato inorgánico y porque en dicha sal metálica de fosfinatos orgánicos los átomos de fósforo están ligados al átomo de carbono y el estado de valencia del fósforo es igual a +1.
- 25 3. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque se seleccionan dichos aditivos convencionales entre: adyuvantes del procesamiento, estabilizantes al calor y de procesamiento, estabilizantes UV, agentes antigoteo, pigmentos, agentes de dispersión, aditivos de desmoldeo, agentes nucleantes, polímeros elásticos parcialmente reticulados utilizados como modificadores de impacto y sus mezclas.
- 30 4. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho polímero termoplástico de poliamida es poliamida 6.
5. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 4, caracterizada porque dicho polímero termoplástico de poliamida es poliamida 6 reforzada con vidrio.
6. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 4, caracterizada porque se selecciona dicho polímero termoplástico de poliamida como poliamida 6,10 o poliamida 6,11 o poliamida 1010 o poliamida 11 o poliamida 12 o poliamida 6,12 o sus mezclas.
- 35 7. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho primer componente retardante a las llamas (1^{er} FR) es hipofosfito de aluminio.
8. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho segundo componente retardante a las llamas (2^o FR) es dietilfosfinato de aluminio.
- 40 9. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque se selecciona dicho tercer componente retardante a las llamas (3^{er} FR) entre Melam, Melon, Melem o sus mezclas.
10. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque se selecciona dicho tercer componente retardante a las llamas (3^{er} FR) como cianurato de melamina.
- 45 11. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque se selecciona el cuarto retardante a las llamas (4^o FR) como copolímeros de etileno-alcohol vinílico.
12. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido total de agentes retardantes a las llamas (FR) es inferior al 30% en peso.
13. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque está reforzada o no reforzada.
- 50 14. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende:
- b) desde 5% hasta 20% en peso de hipofosfito de aluminio,

d) desde 3% hasta 15% en peso de un cianurato de melamina

c) desde 2,5% hasta 10% en peso de dietilfosfinato de aluminio

5 e) desde 0,5% hasta 5% en peso de polímero polihídrico orgánico

15. Una composición termoplástica de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende:

b) desde 5% hasta 20% en peso de hipofosfito de aluminio,

d) desde 3% hasta 15% en peso de un cianurato de melamina

10 c) desde 2,5% hasta 10% en peso de dietilfosfinato de aluminio

e) desde 0,5% hasta 5% en peso de EVOH

15 16. El uso de la composición termoplástica según la reivindicación 1 como composición retardante a las llamas libre de halógeno en artículos a base de poliamida.