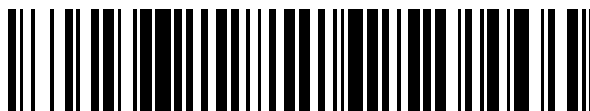


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 294**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2014 PCT/EP2014/001926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15010775**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2014 E 14742464 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3024886**

54 Título: **Composición que comprende un polímero termoplástico y una mezcla sinérgica de determinados aminoéteres y fosfinatos de partículas finas**

30 Prioridad:

26.07.2013 DE 102013012487

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

28.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HÖROLD, SEBASTIAN y
ZÄH, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 714 294 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

Composición que comprende un polímero termoplástico y una mezcla sinérgica de determinados aminoéteres y fosfinatos de partículas finas

5 La siguiente invención comprende una composición de un polímero termoplástico y una mezcla sinérgica de determinados aminoéteres y fosfinatos de partículas finas.

La composición puede usarse en particular, como agente ignífugo para materiales de poco espesor, preferentemente para láminas de poliolefina y fibras de poliolefina.

10 Las poliolefinas se emplean en creciente medida en las áreas en las que se requiere la antiinflamabilidad. Actualmente se logra la antiinflamabilidad por lo general mediante la adición de compuestos de bromo o de fósforo. Aunque estos también presentan desventajas bastante gravosas. Los compuestos de bromo reducen notoriamente la fotoestabilidad de las olefinas y, por lo tanto, solo pueden usarse en forma muy limitada en las áreas exteriores. Los agentes ignífugos que contienen fósforo requieren una dosificación bastante alta y además frecuentemente no son efectivas en elementos de poco espesor, como fibras y láminas.

15 En el documento US6.599.963A1 se describen sustratos poliméricos que contienen como sistema de protección ignífuga una amina impedida estéricamente y un agente ignífugo bromado. En la W099/00450 se describe el uso de un compuesto amina impedido estéricamente como agente ignífugo para polímeros.

En el documento WO2010/026230 se describen mezclas de fosfonatos cíclicos, uno o más compuestos de 1,3,5-triazina y de aminoéteres impedidos estéricamente. Se describen láminas de polietileno que cumplen con los requisitos de la clase de inflamabilidad DIN 4102 B2. La desventaja es que no pueden realizarse láminas transparentes.

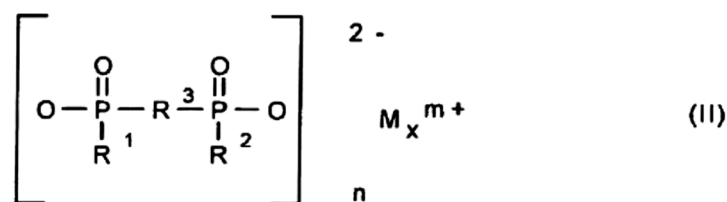
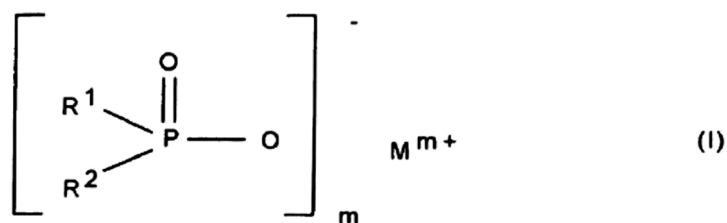
20 En el documento WO2011/117266 se describen sustancias poliméricas que contienen una sal de un ácido fosfínico y una tetraalquilpiperidina o un derivado de tetraalquilpiperazina. Con un 8 % de adición de agentes ignífugos se alcanza en el polipropileno la clase de inflamabilidad V-2. Debido al elevado grado de carga y el tamaño de partículas de la sal de ácido fosfínico usada, la mezcla no es adecuada para láminas y fibras.

25 Debido a su reactividad química que se requiere para el efecto ignífugo a elevadas temperaturas, los agentes ignífugos pueden afectar la estabilidad durante el procesamiento de plásticos. Puede producirse, por ejemplo, una mayor degradación del polímero, reacciones de reticulación, liberación de gas o decoloraciones. Esos efectos eventualmente no se producen o solo se presentan de manera más débil en el procesamiento de plásticos sin agentes ignífugos.

30 La incorporación de las aminas impedidas estéricamente descritas en el documento WO99/00450 en láminas o fibras es complejo debido a que durante la incorporación se generan olores o se producen decoloraciones. Además, pueden migrar del plástico compuestos de bajo peso molecular.

Por lo tanto, fue objeto de la presente invención proveer nuevas composiciones en las que no se observa una migración, que presentan buenos valores mecánicos, que no decoloran, cumplen con los requisitos de clases de inflamabilidad importantes, así como una estabilidad UV suficiente.

35 La presente invención, por lo tanto, se refiere a composiciones que contienen como componente (A) una sal de partículas finas de ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



en las que

R¹, R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo;

ES 2 714 294 T3

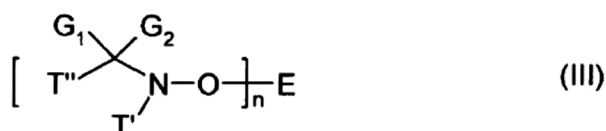
R³ significa alquileno C₁-C₁₀ lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, alquilarileno C₆-C₁₀ o arilalquileno C₆-C₁₀;

M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, Ky/o una base de nitrógeno protonada;

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

con un tamaño de partículas d₅₀ menor que 20 μm;

5 como componente (B) un aminoéter de la fórmula (III),



en la que

n puede ser menor o igual a la cantidad de átomos C en E y

10 E significa alquilo C₁ a C₁₀₀₀₀₀₀ o cicloalquilo C₅-C₆, donde la cadena alquilo puede contener sustituyentes alquilo, sustituyentes aromáticos y grupos polares como sustituyentes, y puede estar interrumpido por unidades alqueno y/o heteroátomos;

donde

15 G1 y G2 pueden ser iguales o diferentes e independientemente entre sí significan hidrógeno, halógeno, NO₂, ciano, CONR₅R₆, (R₉)COOR₄, C(O)-R₇, OR₈, SR₈, NHR₈, N(R₁₈)₂, carbamoilo, di(alquil C₁-C₁₈)-carbamoilo, C(=NR₅)(NHR₆), alquilo C₁-C₁₈; alquenilo C₃-C₁₈; alquinilo C₃-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, cicloalquilo C₃-C₁₂ o heterocicloalquilo C₃-C₁₂; alquilo C₂-C₁₈ interrumpido por al menos un átomo O y/o de

-NR₅-;

arilo C₆-C₁₀;

20 fenilo o naftilo, sustituido en cada caso con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, halógeno, ciano, hidroxí, carboxi, COOR₂₁, C(O)-R₂₂, alquilamino C₁-C₄ o di(alquil C₁-C₄)-amino;

o

G1 y G2 junto con el átomo C al que están unidos, forman un anillo C₃-C₁₂;

25 T' es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₈ primario, un grupo alquilo C₃-C₁₈ secundario, un grupo alquilo C₄-C₁₈ terciario o un grupo fenilo, cada uno de ellos no sustituido o sustituido con halógeno, OH, COOR₂₁ o C(O)-R₂₂; o cicloalquilo C₅-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₁₂ interrumpido por al menos un O o -N(R₁₈)-; o un radical alquilo policíclico con 7 a 18 átomos C, o el mismo radical, interrumpido por al menos un -O- o -N(R₁₈)-; o T es C-(G₁)-(G₂)-T'';

30 T'' es hidrógeno, halógeno, NO₂, ciano o un radical orgánico monovalente con 1 a 50 átomos C; o T'' y T' forman junto un grupo de compuestos orgánicos bivalentes, que junto con el átomo de nitrógeno-amino impedido estéricamente y el átomo C cuaternario sustituido con G₁ y G₂, forman una estructura de cinco o seis anillos sustituida opcionalmente, y

R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilo, un ion de metal alcalino o un catión de tetraalquilamonio;

35 R₅ y R₆ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₁₈ sustituido con hidroxí o, considerado en conjunto, forman un puente alquileno C₂-C₁₂ o un puente alquileno C₂-C₁₂ interrumpido por -O- y/o -N(R₁₈)-;

R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o arilo C₆-C₁₀;

R₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o hidroxialquilo C₂-C₁₈;

R₉ es alquileno C₁-C₁₂ o una unión;

40 R₁₈ es alquilo C₁-C₁₂ o fenilo, no está sustituido o está sustituido con halógeno, OH, COOR₂₁ o C(O)-R₂₂;

R₂₁ es hidrógeno, un átomo de metal alcalino o alquilo C₁-C₁₈;

R₂₂ es alquilo C₁-C₁₈;

y como componente (C) un polímero termoplástico.

5 Preferentemente, R³ significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc-butilfenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc-butilnaftileno; fenil-metileno, feniletileno, fenilpropileno o fenil-butileno.

Preferentemente, el tamaño medio de partículas d₅₀ del componente (A) es menor que 10 µm.

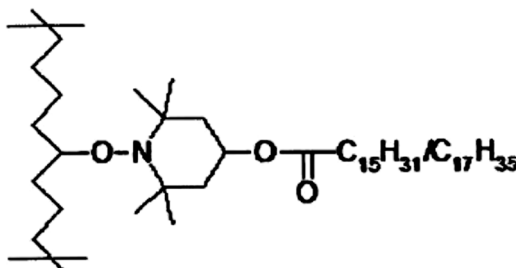
Especialmente preferente, el tamaño medio de partículas d₅₀ del componente (A) es menor que 5 µm.

Preferentemente, E significa alquilo C₆₀ a C₁₀₀₀₀₀₀.

Preferentemente, en el componente (A) R¹ y R² en cada caso son etileno.

10 Preferentemente, en el componente (A) M es igual a aluminio.

Preferentemente, una composición en la que el componente B es un producto de la reacción de un 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-hexadecanoato y 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-octadecanoato de ácido graso con un polietileno oxidado de la estructura general,



15 donde C_{15/17} son los componentes principales, y el resto alquilo en el N-O- presenta una masa molar media de aproximadamente 2000 (CAS-N.º 86403-32-9).

Preferentemente, la composición contiene el componente (A) en 0,2 a 10 % en peso, el componente (B) en 0,1 a 5 % en peso y el componente (C) en 85 a 99,7 % en peso.

20 De manera especialmente preferente, la composición contiene el componente (A) en 0,5 a 5 % en peso, el componente (B) en 0,2 a 2 % en peso y el componente (C) en 93 a 99,3 % en peso.

En particular, la composición contiene el componente (A) en 0,2 a 2 % en peso, el componente (B) en 0,5 a 2 % en peso y el componente (C) en 96 a 99,7 % en peso.

Preferentemente, el polímero termoplástico es una poliolefina.

Preferentemente, la composición es procesada para obtener una lámina transparente del espesor de 50 - 500 µm.

25 La invención finalmente comprende también cuerpos moldeados, láminas y fibras fabricados con la composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12.

Preferentemente, el tamaño de partículas del fosfinato se ajusta mediante un proceso de molienda y clasificación.

De manera especialmente preferente, E es cicloalquilo C₅-C₆.

De modo especialmente preferente, E es alquilo C₆₀ a C₁₀₀₀₀₀₀.

30 Preferentemente E es una cera.

De manera sorprendente se descubrió que las mezclas de sales de ácido fosfínico de partículas finas con un tamaño de partículas d₉₅ < 20 µm con compuestos aminoéteres de la estructura R-O-N con R que es un grupo alquilo y N es una amina impedido estéricamente en láminas de poliolefina son agentes ignífugos muy efectivos, siendo las láminas transparentes y fotoestables. Los compuestos son térmicamente estables y no presentan inconvenientes de olores o decoloración al ser incorporados en polímeros. Los compuestos R-O-N preferentemente son de alto peso molecular y por ello no presentan una tendencia a migrar de los plásticos.

35

Las ceras son sustancias naturales u obtenidas artificialmente que son sólidas y maleables a 20 °C y a más de 40 °C se funden sin degradarse y presentan una viscosidad baja. Las ceras, por lo general, pasan al estado líquido fundido,

de baja viscosidad a temperaturas entre 50 y 90 °C, en casos excepcionales también a temperaturas de hasta aproximadamente 200 °C. Se distingue entre ceras naturales como cera de carnauba, ceras modificadas químicamente como ceras de montana en forma de ésteres y ceras sintéticas como ceras de polietileno.

- 5 Preferentemente, las ceras son ceras de hidrocarburos, ceras de ésteres, ceras de poliolefina oxidadas, ceras de hidrocarburos oxidadas, ceras de amida, ceras ácidas, ceras saponificadas, ceras naturales y/o combinaciones de estos componentes.

Como ceras naturales entran en consideración, por ejemplo, ceras vegetales como cera de carnauba o cera de candelilla o ceras de origen animal, como p. ej., cera de goma-laca.

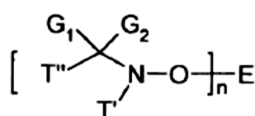
- 10 Por lo demás, pueden usarse ceras polares o no polares totalmente sintéticas, p. ej., ceras de poliolefina. Las ceras de poliolefina no polares pueden producirse mediante la degradación térmica de sustancias sintéticas de poliolefina ramificadas o sin ramificar o mediante la polimerización directa de olefinas.

- 15 Las ceras de poliolefina polares se producen mediante la correspondiente modificación de ceras no polares, p. ej., mediante la oxidación con aire o debido al injerto de monómeros de olefina polares, por ejemplo, ácidos carboxílicos α, β -no saturados y/o sus derivados, como por ejemplo, ácido acrílico o anhídrido de ácido maleico. Además, se pueden producir ceras de poliolefina polares mediante la copolimerización de etileno con comonómeros polares, por ejemplo, acetato de vinilo o ácido acrílico; también mediante la degradación oxidativa de homo- y copolímeros de etileno no cerosos, de elevado peso molecular. Se encuentran ejemplos correspondientes, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edic., Vol. A 28, Weinheim 1996, capítulo 6.1.5.

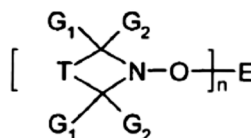
- 20 Como ceras de poliolefina pueden usarse ceras degradadas, obtenidas mediante la degradación térmica de etileno o productos 1-olefin-homo- y copolimerizados, p. ej., polietileno o polipropileno.

Además, son adecuadas ceras polares obtenidas mediante la modificación de las ceras de poliolefina antes mencionadas. La modificación se realiza según procedimientos en principio conocidos, p. ej., mediante la oxidación gases que contienen oxígeno, por ejemplo, aire y/o mediante el injerto de ácidos α, β -insaturados o sus derivados como, por ejemplo, ácido acrílico, éster de ácido acrílico, anhídrido de ácido maleico, ácidos maleicos.

- 25 La invención actual refiere especialmente al uso de una mezcla sinérgica de fosfinato de partículas finas con aminoéteres de la fórmula D y D' como agentes ignífugos y un aditivo multifunción,



(D)



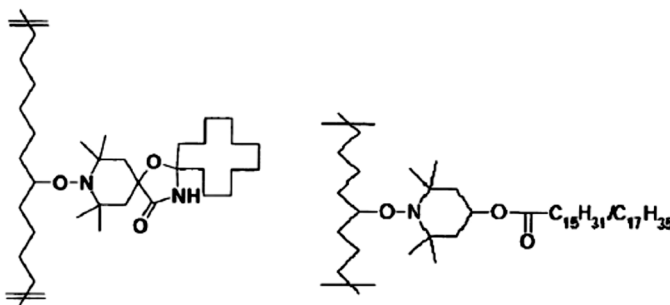
(D')

donde n puede ser de 1 a 50.

- 30 E es alquilo C_1 a $C_{1000000}$ o cicloalquilo C_5 - C_6 , donde la cadena alquilo puede contener sustituyentes alquilo, sustituyentes aromáticos y grupos polares como sustituyentes.

La cadena alquilo también puede estar interrumpida con unidades alqueno y heteroátomos.

Ejemplos especiales de aminoéteres según la invención son



- 35 Los aminoéteres de la cera (E) y amina impedida estéricamente son térmicamente estables, no degradan los polímeros durante la elaboración, ni tampoco afectan el proceso de preparación de masas de moldeo sintéticas. Los productos de reacción de la cera y de amina impedida estéricamente no son volátiles en las condiciones habituales de

preparación y elaboración de polímeros termoplásticos y no tienden a migrar de la sustancia sintética.

Los polímeros que pueden usarse según la invención son polímeros termoplásticos.

Se entienden por polímeros termoplásticos (componente C) según Hans Domininghaus en "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5ª edición (1998), páginas 14-25, los polímeros, cuyas cadenas moleculares no presentan ramificaciones laterales o también las que presentan ramificaciones laterales en diferentes cantidades y longitudes, que se ablandan con calor y son maleables prácticamente de cualquier forma.

Preferentemente, los polímeros son polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuten-1, poli-4- metil-penten-1, poliisopreno o polibutadieno así como productos polimerizados de cicloolefinas, como p. ej., de ciclopenteno o norborneno; además polietileno (que dado el caso puede estar reticulado), p. ej., polietileno alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y elevada masa molar (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y masa molecular ultra elevada (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE), así como mezclas de estos.

Preferentemente en los polímeros se trata de copolímeros de mono- y diolefinas entre sí o con otros vinil monómeros, como p. ej., copolímeros etileno-propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas del mismo con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros propileno-buten-1, copolímeros de propileno-isobutileno, copolímeros de etileno-buten-1, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-metilpenteno, copolímeros de etileno-hepteno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de propileno-butadieno, copolímeros de isobutileno-isopreno, copolímeros de etileno-alquilacrilato, copolímeros de etileno-alquilmacrilato, copolímeros de etileno-acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno-ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno norborneno; además mezclas de tales copolímeros entre sí, p. ej., copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico, copolímeros de LLDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE/etileno-ácido acrílico y copolímeros de polialquilenos/monóxido de carbono de estructura alternada o estadística y sus mezclas con otros polímeros, como p. ej., poliamidas.

Preferentemente en los polímeros se trata de resinas de hidrocarburos (p. ej., C₅-C₉) inclusive modificaciones hidrogenadas de las mismas (p. ej., resinas de pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidón.

Preferentemente en los polímeros se trata de poliestireno (poliestireno 143E (BASF), poli-(p-metilestireno), poli-(alfa -metilestireno).

Preferentemente en los polímeros se trata de copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, como p. ej., estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-alquilmacrilato, estireno-butadieno-alquilacrilato y -macrilato, estireno-anhídrido de ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-metilacrilato; mezclas de elevada resistencia a impactos de copolímeros de estireno y otro polímero, como p. ej., un poliácrilato, un dieno polimérico o un etileno-propileno-dieno terpolimérico; así como copolímeros en bloque del estireno, como p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

Preferentemente en los polímeros se trata de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno, como p. ej., estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno- o copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilnitrilo (o bien metacrilnitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilnitrilo y metilmacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilnitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno y imida de ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y alquilacrilatos o bien alquilmacrilatos sobre polibutadieno, estireno y acrilnitrilo sobre un terpolímero de etileno-propileno-dieno, estireno y acrilnitrilo sobre polialquilacrilatos o polialquilmacrilatos, estireno y acrilnitrilo sobre copolímeros de acrilato-butadieno, así como sus mezclas, como se conocen p. ej., en forma de polímero ABS, MBS, ASA o AES.

Preferentemente en los polímeros se trata de polímeros que contienen halógeno, como p. ej., policloropreno, caucho clorado, copolímero clorado o bromado de isobutileno-isopreno (caucho halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros desepiclorohidrina, en particular, polímeros de compuestos vinilo que contienen halógeno, como p. ej., cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno; así como sus copolímeros, como cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo.

Preferentemente en los polímeros se trata de polímeros que derivan de ácidos alfa-, beta-insaturados y sus derivados, como poliácrilatos y polimetacrilatos, polimetilmacrilatos modificados con acrilato de butilo para su resistencia al impacto, poliácrilamidas y poliacrilonitrilos y copolímeros de los monómeros mencionados entre sí o con otros monómeros no saturados, como p. ej., copolímeros de acrilnitrilo-butadieno, copolímeros de acrilnitrilo-alquilacrilato, copolímeros de acrilnitrilo-alcoialquilacrilato, copolímeros de acrilnitrilo-halogenuro de vinilo o terpolímeros de acrilnitrilo-alquilmacrilato-butadieno.

Preferentemente en los polímeros se trata de polímeros que derivan de alcoholes y aminas no saturados, o bien sus

derivados acetilo o acetaleno, como alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, polivinilbutiral, polialilftalato, polialilmelamina; así como sus copolímeros con olefinas.

Preferentemente en los polímeros se trata de homo- y copolímeros de éteres cíclicos, como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o sus copolímeros con bisglicidiléteres.

- 5 Preferentemente en los polímeros se trata de poliacetalos, como polioximetileno, así como aquellos polioximetilenos que contienen comonómeros, como p. ej., óxido de etileno; poliacetalos que se modificaron con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

Preferentemente en los polímeros se trata de óxidos y sulfuros de polifenileno y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.

- 10 Preferentemente en los polímeros se trata de poliuretanos que derivan de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con, por una parte, grupos hidroxilo finales y, por la otra, poliisocianatos alifáticos o aromáticos, así como sus precursores.

Preferentemente en los polímeros se trata de poliamidas y copoliamidas que derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, como

Polyamid 2/12,

- 15 Polyamid 4 (ácido poli-4-aminobutírico, Nylon 4, empresa DuPont),

Polyamid 4/6 (poli(tetrametilen-adipamida), poli-(tetrametilen-adipinsäurediamid), Nylon 4/6, empresa DuPont),

Polyamid 6 (policaprolactama, ácido poli-6-aminohexanoico, Nylon 6, empresa DuPont, Akulon K122, empresa DSM; Zytel 7301, empresa DuPont; Durethan B 29, empresa Bayer),

- 20 Polyamid 6/6 ((poli(N,N'-hexametilenadipindiamida), Nylon 6/6, empresa DuPont, Zytel 101, empresa DuPont; Durethan A30, Durethan AKV, Durethan AM, empresa Bayer; Ultramid A3, empresa BASF),

Polyamid 6/9 (poli(hexametilen nonanodiamida), Nylon 6/9, empresa DuPont),

Polyamid 6/10 (poli(hexametilen sebacamida), Nylon 6/10, empresa DuPont),

Polyamid 6/12 (poli(hexametilen dodecanodiamida), Nylon 6/12, empresa DuPont),

Polyamid 6/66 (poli(hexametilen adipamida-co-caprolactama), Nylon 6/66, empresa DuPont),

- 25 Polyamid 7 (ácido poli-7-aminoheptanoico, Nylon 7, empresa DuPont),

Polyamid 7,7 (poliheptametilenpimelamida, Nylon 7,7, empresa DuPont), Polyamid 8 (ácido poli-8-aminooctanoico, Nylon 8, empresa DuPont),

Polyamid 8,8 (polioctametilensuberamida, Nylon 8,8, empresa DuPont),

Polyamid 9 (ácido poli-9-aminononanoico, Nylon 9, empresa DuPont),

- 30 Polyamid 9,9 (polinonametilenazlamida, Nylon 9,9, empresa DuPont),

Polyamid 10 (ácido poli-10-amino-decanoico, Nylon 10, empresa DuPont),

Polyamid 10,9 (poli(decametilenazlamida), Nylon 10,9, empresa DuPont),

Polyamid 10,10 (polidecemetilensebacamida, Nylon 10,10, empresa DuPont),

Polyamid 11 (ácido poli-11-aminoundecanoico, Nylon 11, empresa DuPont),

- 35 Polyamid 12 (polilaurilactama, Nylon 12, empresa DuPont, Grillamid L20, empresa Ems Chemie), poliamidas aromáticas a partir de m-xileno, diamina y ácido adipínico, preparado de hexametilendiamina y ácido iso- y/o tereftálico (polihexametilenisofalamida, polihexametilentereftalamida) y dado el caso un elastómero como modificador, p. ej., poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisofalamida. Copolímeros en bloque de las poliamidas antes mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros enlazados químicamente o injertados; o con poliéteres, como p. ej., con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además, poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante el procesamiento ("sistemas de poliamidas RIM").

Preferentemente en los polímeros se trata de poliureas, poliimidias, poliamidimidias, poliéterimidias, poliésterimidias, polihidrantoinas y polibenzimidazoles.

- 45 Preferentemente en los polímeros se trata de poliésteres que derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de

ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas, como polietilentereftalato, polibutilentereftalato (Celanex 2500, Celanex 2002, empresa Celanese; Ultradur, empresa BASF), poli-1,4-dimetilolciclohexantereftalato, polihidroxibenzoatos, así como poliéter-ésteres en bloque que derivan de poliéteres con grupos terminales hidroxilo; además poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

- 5 Preferentemente en los polímeros se trata de policarbonatos y poliéstercarbonatos.

Preferentemente en los polímeros se trata de polisulfonas, poliétersulfonas y poliétercetonas.

- Preferentemente en los polímeros se trata de mezclas (poliblands) de los polímeros antes mencionados, como p. ej., PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

Preferentemente en los polímeros se trata de poliolefinas como polietileno, polipropileno o acetato de etilenvinilo.

Los cuerpos moldeados, láminas, hilos y fibras poliméricas se caracterizan porque son poliolefinas como polietileno, polipropileno, acetato de etilenvinilo.

Las láminas poliméricas se caracterizan porque son transparentes.

- 15 Para el procesamiento se mezclan previamente los componentes A y B en forma de polvo y/o granulada en una mezcladora y a continuación se homogeniza en una unidad de preparación de compuestos (p. ej., una extrusora de doble hélice) en masa polimérica fundida (conforme el componente C). La masa fundida habitualmente se extrae en forma de barras, se enfría y se granula. Los componentes A y B también pueden agregarse por separado mediante un dispositivo dosificador directamente a la unidad de preparación de compuestos.

- 20 También es posible adicionar los componentes A y B a un granulado o bien polvo polimérico (componente C) y procesar la mezcla directamente, p. ej., en un dispositivo de soplado de láminas.

Preferentemente, los aditivos son antioxidantes, antiestáticos, propelentes, otros agentes ignífugos, estabilizadores térmicos, modificadores de resistencia al impacto, adyuvantes de procesamiento, agentes deslizantes, agentes fotoprotectores, agentes antigoteo, compatibilizadores, sustancias de refuerzo, cargas, agentes nucleantes, agentes formadores de núcleos, aditivos para la marcación láser, estabilizadores de hidrólisis, prolongadores de cadena, pigmentos cromáticos, emolientes y agentes plastificantes.

- 25 Las masas de moldeo sintéticas antiinflamables son adecuadas para la elaboración de cuerpos moldeados, láminas, hilos y fibras, p. ej., mediante moldeo por inyección, extrusión, soplado o compresión.

Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas en particular, para láminas fabricadas por soplado. Las láminas sopladas se caracterizan por su extraordinaria fuerza de sujeción, así como una resistencia de penetración y rotura ulterior especialmente alta. Existen láminas que se componen de una sola capa (denominadas monoláminas sopladas) y láminas que se producen de varias capas (denominadas láminas sopladas de coextrusión). En una lámina soplada mediante el proceso de coextrusión existe la posibilidad de reunir en una lámina las propiedades positivas de diferentes materiales.

- 35 Ejemplos:

Materiales según la invención usados:

Componente A

Exolit® OP 935, sal de aluminio del ácido dietilfosfínico, denominado en adelante Depal d50 2 - 3 µm, tamaño de partículas d95 < 10 µm, tamaño de partículas d50 2-3 µm, Clariant, Fráncfort, Alemania

- 40 Componente B

Hostavin® NOW: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-hexadecanoato y 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-octadecanoato, producto de la reacción con una cera de polietileno oxidada, Clariant, Fráncfort, Alemania, denominado en adelante cera Hals-NO.

- 45 Flamestab® NOR 116: 1,3-propandiamina, N,N'-1,2-etanodilbis-, producto de la reacción con ciclohexano y el producto de la reacción peroxidado N-butil-2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidinamina-2,4,6-trocloro-1,3,5-triazina, CAS-N° 191680-81-6, fabricante BASF, Ludwigshafen, Alemania

Componente C

Sabic LDPE 2102 Z 500, polietileno de baja densidad, MFR 1,7-2.2 g/10 min, fabricante: Sabic, Geleeno, Países Bajos, denominado en adelante LDPE

ES 2 714 294 T3

A los efectos de la comparación:

Exolit® OP 1230, sal de aluminio del ácido dietilfosfínico, denominado en adelante Depal d50 30 µm, tamaño de partículas d95 <100 µm, tamaño de partículas d50 aprox. 30 µm

Aflammit® PCO 800: sal de melamina de un ácido fosfónico, Thor, Speyer, Alemania

- 5 El mezclado del polímero (componente C) y los aditivos (componente A, B y otros) se realizó en una extrusora monohelicoidal Arenz KL 1 a una temperatura de 180 - 210 °C y una cantidad de revoluciones de 100 r.p.m.

La manufactura de láminas sopladas de 200 o bien 400 µm de espesor se realizó en un dispositivo de soplado de láminas Collin BL 180/400 a temperaturas de 160 - 200 °C.

- 10 La medición de la dificultad de inflamabilidad de las láminas se llevó a cabo según la norma DIN 4102 B2 con cuerpos de muestra de 190*90 mm de tamaño, las que fijas en sentido vertical, son sometidas durante 15 segundos a un mechero de gas encendido con una llama de 20 mm de altura en el borde inferior. Se considera aprobado el ensayo, cuando durante 20 segundos la punta de las llamas no alcanza una marca de referencia en los cuerpos de muestra colocada a 150 mm de distancia del borde inferior sometido a la llama.

- 15 En la Tabla 1 se indican los resultados del ensayo de inflamabilidad en las láminas de 200 y 400 µm de espesor solo con Exolit OP 935 y Hostavin NOW (V1 y V2) y las combinaciones según la invención de Exolit OP 935 y Hostavin NOW (B1-B3). El ensayo de inflamabilidad DIN 4102 B2 solo es aprobado en espesores de 200 y 400 µm con una combinación de ambos productos.

Tabla 1: Ensayos de inflamabilidad según DIN 4102 B2 en láminas LDPE de 200 y 400 µm

Ejemplos	V1	V2	B1	B2	B3
LDPE	98	98	98	98	98
Cera Hals-NO	2		1	1,5	0,5
Depal d50 2-3 µm		2	1	0,5	1,5
Ensayo de inflamabilidad DIN 4102 200 µm	no	no	sí	sí	no
Ensayo de inflamabilidad DIN 4102 400 µm	no	no	sí	sí	no

20 Tabla 2: Formulaciones comparativas

Ejemplo	B2	B3	V3	V4	V5
LDPE	98	98	98		
Cera Hals-NO	1,5		1,5	0,5	
Flamestab NOR 116		1,5			0,5
Aflammit PCO 800			0,5	2,5	2,5
Depal d50 2-3 µm	0,5	0,5			
DIN 4102 B2 200 µm	sí	sí	no	sí	sí
Transparencia	translúcida	translúcida	turbia	turbia	turbia
Olor	no	desagradable	no	no	desagradable
Color	incoloro	amarillento	incoloro	incoloro	amarillento

- 25 En la Tabla 2 se compara la combinación según la invención de sal de fosfinato de partículas finas y aminoéteres se compara con una combinación de fosfonato y un aminoéter de acuerdo con la documento WO 2010/026230 (V3, V4, V5). Solo con la combinación de la invención de fosfinato de partículas finas con aminoéteres se obtienen láminas transparentes. Mediante el uso de cera Hals-NO también se evitan decoloraciones y olores desagradables durante la manufactura.

De la Tabla 3 puede deducirse que solo con la combinación de aminoéteres con fosfinato de partículas finas (B4, B5) se obtienen láminas de polietileno transparentes.

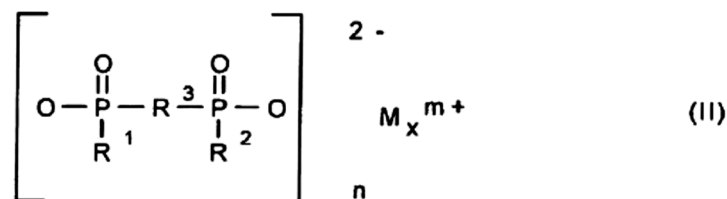
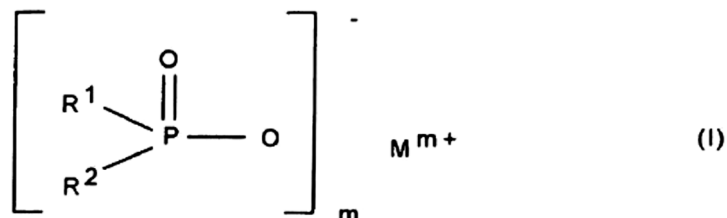
Tabla 3: Comparación de Depal de partículas finas y de partículas de tamaño normal

Ejemplo	V6	B4	V7	B5	V8
LDPE	100	98	98	98	98
Cera Hals-NO		1	1		
Flamestab NOR 116				1	1
Depal d50 3 µm*		1		1	
Depal d50 30 µm**			1		1
% de transmisión	88	87	85	87	85
Transparencia (doble)	66	63	59	66	59
DE*ab	0,03	0,33	0,76	0,29	0,81
Haze (D1003-97)®	16	16	20	16	35

- La cifra Haze es una medida para la turbiedad de las láminas. Las combinaciones según la invención de NOR Hals con Depal de partículas finas, muestran valores de turbiedad notoriamente menores que los ejemplos de comparación con Depal de tamaño normal de partículas. Además, las láminas con Depal de partículas finas presentan mejores valores mecánicos (ensayo de tracción). La transparencia de las láminas con Depal de partículas finas es notoriamente mayor que con material estándar. DE*ab indica el grado de decoloración respecto de un blanco estándar. Los ejemplos según la invención evidencian una decoloración notoriamente menor que los ejemplos de comparación. Mediante el uso de Depal de partículas finas además se ejerce una influencia positiva sobre el comportamiento de inflamabilidad. Aunque los cuatro ejemplos de la Tabla 3 cumplen con los requisitos de la clasificación B2, las láminas con Depal de partículas finas presentan tiempos de combustión posterior mucho menores y menos áreas destruidas.

REIVINDICACIONES

1. Composición, que contiene como componente (A) una sal de partículas finas de ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



5

en las que

R¹, R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo;

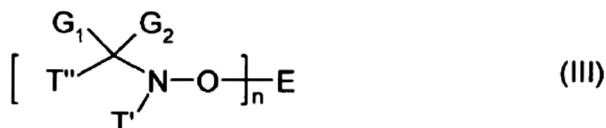
R³ significa alqueno C₁-C₁₀ lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, alquilarileno C₆-C₁₀ o arilalqueno C₆-C₁₀;

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

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

con un tamaño de partículas d₅₀ menor que 20 μm;

como componente (B) un aminoéter de la fórmula (III),



15 en la que

n puede ser menor o igual a la cantidad de átomos C en E y

E significa alquilo C₁ a C₁₀₀₀₀₀₀ o cicloalquilo C₅-C₆, donde la cadena alquilo puede contener sustituyentes alquilo, sustituyentes aromáticos y grupos polares como sustituyentes, y puede estar interrumpido por unidades alqueno y/o heteroátomos;

20 donde

G1 y G2 pueden ser iguales o diferentes e independientemente entre sí significan hidrógeno, halógeno, NO₂, ciano, CONR₅R₆, (R₉)COOR₄, C(O)-R₇, OR₈, SR₈, NHR₈, N(R₁₈)₂, carbamoilo, di(alquil C₁-C₁₈)-carbamoilo, C(=NR₅)(NHR₆), alquilo C₁-C₁₈; alqueno C₃-C₁₈; alquino C₃-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, cicloalquilo C₃-C₁₂ o heterocicloalquilo C₃-C₁₂; alquilo C₂-C₁₈ interrumpido por al menos un átomo O y/o de

25

-NR₅-;

arilo C₆-C₁₀;

fenilo o naftilo, sustituido en cada caso con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, halógeno, ciano, hidroxilo, carboxi, COOR₂₁, C(O)-R₂₂, alquilamino C₁-C₄ o di(alquil C₁-C₄)-amino;

30 o

G1 y G2 junto con el átomo C al que están unidos, forman un anillo C₃-C₁₂;

T' es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₈ primario, un grupo alquilo C₃-C₁₈ secundario, un grupo alquilo C₄-C₁₈ terciario o un grupo fenilo, cada uno de ellos no sustituido o sustituido con halógeno, OH, COOR₂₁ o C(O)-R₂₂; o cicloalquilo C₅-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₁₂ interrumpido por al menos un O o -N(R₁₈)-; o un radical alquilo policíclico con 7 a 18 átomos C, o el mismo radical, interrumpido por al menos un -O- o -N(R₁₈)-; o T es C-(G₁)-(G₂)-T'';

T'' es hidrógeno, halógeno, NO₂, ciano o un radical orgánico monovalente con 1 a 50 átomos C; o T'' y T' forman junto un grupo de compuestos orgánicos bivalentes, que junto con el átomo de nitrógeno-amino impedido estéricamente y el átomo C cuaternario sustituido con G₁ y G₂, forman una estructura de cinco o seis anillos sustituida opcionalmente, y

R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilo, un ión de metal alcalino o un catión de tetraalquilamonio;

R₅ y R₆ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₁₈ sustituido con hidroxilo o, considerado en conjunto, forman un puente alquilenos C₂-C₁₂ o un puente alquilenos C₂-C₁₂ interrumpido por -O- y/o -N(R₁₈)-;

R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o arilo C₆-C₁₀;

R₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o hidroxialquilo C₂-C₁₈;

R₉ es alquilenos C₁-C₁₂ o una unión;

R₁₈ es alquilo C₁-C₁₂ o fenilo, no está sustituido o está sustituido con halógeno, OH, COOR₂₁ o C(O)-R₂₂;

R₂₁ es hidrógeno, un átomo de metal alcalino o alquilo C₁-C₁₈;

R₂₂ es alquilo C₁-C₁₈;

y como componente (C) un polímero termoplástico.

2. Mezclas según la reivindicación 1, caracterizadas porque R³ significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc-butilfenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc-butilnaftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

3. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizadas porque el tamaño medio de partículas d₅₀ del componente (A) es menor que 10 µm.

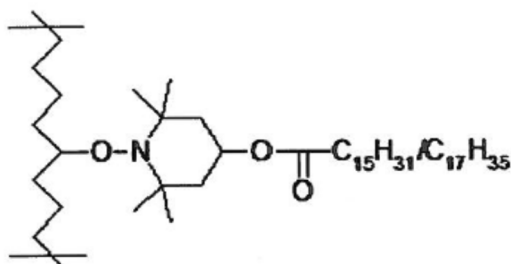
4. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el tamaño medio de partículas d₅₀ del componente (A) es menor que 5 µm.

5. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la E significa alquilo C₆₀ a C₁₀₀₀₀₀₀.

6. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque en el componente (A) R¹ y R² en cada caso son etileno.

7. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque en el componente (A) M es igual a aluminio.

8. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque el componente B es un producto de la reacción de un 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-hexadecanoato y 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-octadecanoato de ácido graso con un polietileno oxidado de la estructura general,



donde C_{15/17} son los componentes principales, y el resto alquilo en el N-O- presenta una masa molar media

de aproximadamente 2000 (CAS-N.º 86403-32-9).

9. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque contiene el componente (A) en 0,2 a 10 % en peso, el componente (B) en 0,1 a 5 % en peso y el componente (C) en 85 a 99,7 % en peso.
- 5 10. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque contiene el componente (A) en 0,5 a 5 % en peso, el componente (B) en 0,2 a 2 % en peso y el componente (C) en 93 a 99,3 % en peso.
11. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque contiene el componente (A) en 0,2 a 2 % en peso, el componente (B) en 0,5 a 2 % en peso y el componente (C) en 96 a 99,7 % en peso.
12. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque el polímero termoplástico es una poliolefina.
- 10 13. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque se procesan para obtener una lámina transparente de un espesor de 50 - 500 μm .
14. Cuerpos moldeados, lámina y fibras elaborados con la mezcla según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12.