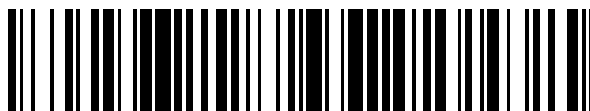


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 955**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2016** **PCT/EP2016/072569**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017** **WO17063841**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2016** **E 16775137 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 3362516**

54 Título: **Combinación de poliéster con protección contra la llama libre de halógeno**

30 Prioridad:

14.10.2015 EP 15189683

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

24.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WAGNER, SEBASTIAN y
KRAEMER, ROLAND HELMUT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 768 955 T3

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

DESCRIPCIÓN

Combinación de poliéster con protección contra la llama libre de halógeno

La invención se refiere a materiales de moldeo termoplásticos, que contienen

- 5 A) del 10 al 99 % en peso de un poliéster termoplástico, distinto de C)
- B) del 0,1 al 30 % en peso de una poli(ε-caprolactona)
- C) del 0,1 al 30 % en peso de un poliéster biodegradable, distinto de B)
- D) del 0,1 al 30 % en peso de una sal de ácido fosfínico
- E) del 0 al 20 % en peso de un agente protector contra la llama que contiene nitrógeno
- 10 F) del 0 al 15 % en peso de un éster de fosfato aromático con al menos un anillo de fenilo sustituido con alquilo
- G) del 0 al 50 % en peso de aditivos adicionales,

dando como resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a G) el 100 %.

Además, la invención se refiere al uso de los materiales de moldeo termoplásticos para la producción de cuerpos moldeados protegidos contra la llama de cualquier tipo y a los cuerpos moldeados que pueden obtenerse en este sentido.

- 15 Los poliésteres termoplásticos se emplean desde hace mucho tiempo como materiales. Además de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas, ganan cada vez más importancia propiedades tales como la resistencia a la llama y una alta resistencia al filamento incandescente. Ejemplos en este caso son aplicaciones en el sector de los artículos domésticos (por ejemplo enchufes) y en el sector de la electrónica (por ejemplo cubiertas para interruptores de protección).

- 20 Además, existe un interés creciente en el mercado en poliésteres termoplásticos protegidos contra la llama libres de halógeno. En este caso, los requisitos esenciales en cuanto al agente protector contra la llama son un color propio claro, una estabilidad frente a la temperatura suficiente durante el procesamiento polimérico, así como una eficacia de inhibición de la llama en polímero reforzado y no reforzado.

- 25 La eficacia de mezclas de aditivos de protección contra la llama libres de halógeno, que se componen de fosfinatos y sinérgicos que contienen nitrógeno o productos de reacción de melamina con ácido fosfórico (polifosfato de melamina) se describe esencialmente mediante pruebas de incendio según UL94-V, véase el documento EPA 142 3260, EP-A 1084181.

- 30 En el documento DE-A-199 60 671 se describen, además de agentes protectores contra la llama habituales, tales como sales de ácido fosfínico y compuestos de melamina, también combinaciones con óxidos de metal, hidróxidos de metal u otras sales.

- 35 El problema particular de estas formulaciones es un comportamiento mecánico frágil, lo que en el caso de aplicación lleva con frecuencia de manera prematura a la ruptura (alargamiento de rotura). Se han descrito ya distintos planteamientos a base de mezclas poliméricas: El empleo de modificadores de la resistencia al impacto comercialmente disponibles (pueden obtenerse productos comerciales con los nombres Lotader®, Paraloid®, Metablen®) lleva a una clara mejora de la mecánica, sin embargo, ya no pueden realizarse productos protegidos contra la llama con grosores de pared delgados. El motivo es la alta inflamabilidad de estos aditivos, que en su mayor parte se basan en etileno o butadieno. Por lo tanto, con frecuencia se consiguen productos protegidos contra la llama duros mediante mezclas de PBT con distintos elastómeros (documentos US2008/0167406 y EP-A-2476730), apareciendo en este caso las mismas desventajas.

- 40 En el documento WO2006/018127 se describen mezclas de poliéster, que contienen tanto mejoradores de flujo como cauchos como modificadores de la resistencia al impacto. La mecánica puede mejorarse en estas mezclas, no obstante, mediante la adición de los cauchos se empeora de nuevo el comportamiento de flujo.

- 45 Los aditivos de protección contra la llama extendidos comercialmente en ABS y PC Resorcinol Bisdifenil Fosfato (RDP, CAS: 57583-54-7) y bisfenol-A Difenil Fosfato (BDP, CAS: 5945-33-5) muestran desventajas en la migración (véase Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2), páginas 267-272).

El documento EP2 476 730 A1 describe composiciones termoplásticas ignífugas a partir de los componentes A, C, D, E y F.

- 50 Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar materiales de moldeo de poliéster protegidos contra la llama libres de halógeno, que presenten una buena mecánica (alargamiento de rotura) y propiedades ignífugas. El procesamiento se mejorará además, al igual que el comportamiento de migración de los aditivos en el

procesamiento y las aplicaciones deseadas (en particular para piezas de pared delgada).

Por consiguiente, se descubrieron los materiales de moldeo definidos al principio. Las formas de realización preferidas se desprenden de las reivindicaciones dependientes.

- 5 Como componente (A), los materiales de moldeo de acuerdo con la invención contienen del 10 al 99, preferentemente del 20 al 92 y en particular del 35 al 80 % en peso de al menos un poliéster termoplástico, distinto de B) o C).

En general, se usan poliésteres A) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático o aromático.

- 10 Un primer grupo de poliésteres preferidos son poli(tereftalatos de alquilenos), en particular aquellos con 2 a 10 átomos de C en la parte de alcohol.

Los poli(tereftalatos de alquilenos) de este tipo son en sí conocidos y se describen en la bibliografía. Contienen un anillo aromático en la cadena principal, que procede del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático puede estar también sustituido, por ejemplo con halógeno tal como cloro y bromo o con grupos alquilo C₁-C₄ tales como grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i- o t-butilo.

- 15 Estos poli(tereftalatos de alquilenos) pueden producirse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados formadores de éster con compuestos de dihidroxi alifáticos de manera en sí conocida.

- 20 Como ácidos dicarboxílicos preferidos se mencionan ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta el 30 % en moles, preferentemente no más del 10 % en moles de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden sustituirse por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos dodecanodioico y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

De los compuestos de dihidroxi alifáticos se prefieren dioles con 2 a 6 átomos de carbono, en particular 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexandimetanol y neopentilglicol o sus mezclas.

- 25 Como poliésteres (A) especialmente preferidos se mencionan poli(tereftalatos de alquilenos), que se derivan de alcanodioles con 2 a 6 átomos de C. De estos se prefieren, en particular, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno) o sus mezclas. Además se prefieren PET y/o PBT, que contienen hasta el 1 % en peso, preferentemente hasta el 0,75 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol como unidades monoméricas adicionales.

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

- 35 En particular, se prefieren poliésteres, cuyo contenido de grupo terminal carboxilo asciende hasta 100 mval/kg, preferentemente hasta 50 mval/kg y en particular hasta 40 mval/kg de poliéster. Los poliésteres de este tipo pueden producirse por ejemplo según el procedimiento del documento DE-A 44 01 055. El contenido de grupo terminal carboxilo se determina habitualmente mediante procedimientos de valoración (por ejemplo potenciometría).

Además es ventajoso emplear reciclados de PET (también denominados scrap-PET) dado el caso en mezcla con poli(tereftalatos de alquilenos) tales como PBT.

Por reciclados se entiende en general:

- 40 1) el denominado reciclado postindustrial: en este sentido se trata de residuos de producción durante la policondensación o durante el procesamiento por ejemplo mazarotas durante el procesamiento de moldeo por inyección, artículos de arranque en el procesamiento de moldeo por inyección o extrusión o secciones de borde de placas o láminas extruidas.

- 45 2) reciclado postconsumidor: en este sentido se trata de artículos de plástico, que se reúnen y procesan después del uso por el consumidor final. Los artículos dominantes cuantitativamente con diferencia son botellas de PET conformadas por soplado para agua mineral, refrescos y zumos.

Ambos tipos de reciclado pueden encontrarse como material molido o en forma de granulado. En el último caso, los reciclados brutos se funden y granulan después de la separación y limpieza en una extrusora. Con ello se facilita

generalmente el manejo, la no aglomeración y la capacidad de dosificación para etapas de procesamiento adicionales.

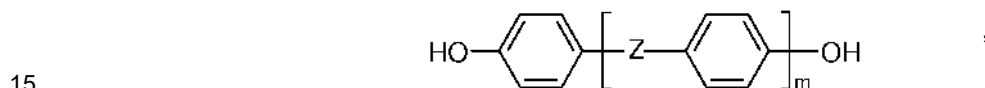
Pueden emplearse tanto reciclados granulados como reciclados que se encuentran como material molido, ascendiendo la longitud de canto máxima a 10 mm, preferentemente menos de 8 mm.

- 5 Debido a la escisión hidrolítica de poliésteres durante el procesamiento (por trazas de humedad) se recomienda secar previamente el reciclado. La contenido de humedad residual después del secado asciende preferentemente a <0,2 %, en particular <0,05 %.

Como grupo adicional se mencionan poliésteres completamente aromáticos, que se derivan den ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos de dihidroxi aromáticos.

- 10 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en el caso de los poli(tereftalatos de alquilenos). Preferentemente se usan mezclas del 5 al 100 % en moles de ácido isoftálico y del 0 al 95 % en moles de ácido tereftálico, en particular mezclas de aproximadamente desde el 80 % de ácido tereftálico con el 20 % de ácido isoftálico hasta aproximadamente mezclas equivalentes de estos dos ácidos.

Los compuestos de dihidroxi aromáticos tienen preferentemente la fórmula general



en la que Z tiene un grupo alquilenos o cicloalquilenos con hasta 8 átomos de C, un grupo arileno con hasta 12 átomos de C, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, un átomo de oxígeno o de azufre o representa un enlace químico y en la que m tiene el valor 0 a 2. Los compuestos, en los grupos fenileno, pueden portar también grupos alquilo C₁-C₆ o alcoxi y flúor, cloro o bromo como sustituyentes.

- 20 Como cuerpo de origen de estos compuestos se mencionan por ejemplo

25 dihidroxidifenilo,
di-(hidroxifenil)alcano,
di-(hidroxifenil)cicloalcano,
di-(hidroxifenil)sulfuro,
di-(hidroxifenil)éter,
di-(hidroxifenil)cetona,
di-(hidroxifenil)sulfóxido,
α,α'-di-(hidroxifenil)-dialquilbenceno,
di-(hidroxifenil)sulfona, di-(hidroxibenzoil)benceno

- 30 resorcinol e hidroquinona así como sus derivados alquilados en el núcleo o halogenados en el núcleo.

De estos se prefieren

35 4,4'-dihidroxidifenilo,
2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano
α,α'-di-(4'-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno,
2,2-di-(3'-metil-4'-hidroxifenil)propano y
2,2-di-(3'-cloro-4'-hidroxifenil)propano,

así como en particular

40 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'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano

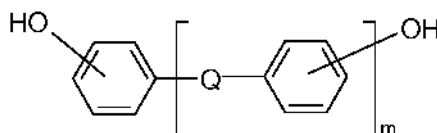
o sus mezclas.

- 45 Naturalmente, pueden emplearse también mezclas de poli(tereftalatos de alquilenos) y poliésteres completamente

aromáticos. Estos contienen en general del 20 al 98 % en peso del poli(tereftalatos de alquilenos) y del 2 al 80 % en peso del poliéster completamente aromático.

5 Naturalmente, pueden usarse también copolímeros de bloque de poliéster tales como copoliéster ésteres. Los productos de este tipo son en sí conocidos y se describen en la bibliografía, por ejemplo en el documento US-A 3 651 014. También pueden obtenerse en el mercado productos correspondientes, por ejemplo Hytrel® (DuPont).

Como poliésteres se entenderán de acuerdo con la invención también policarbonatos libres de halógeno. Policarbonatos libres de halógeno adecuados son por ejemplo aquellos a base de difenoles de fórmula general



10 en la que Q es un enlace simple, un grupo alquilenos C₁ a C₈, un grupo alquilideno C₂ a C₃, un grupo cicloalquilideno C₃ a C₆, un grupo arileno C₆ a C₁₂ así como -O-, -S- o -SO₂- y m es un número entero de 0 a 2.

Los difenoles pueden tener, en los restos fenileno, también sustituyentes tales como alquilo C₁ a C₆ o alcoxi C₁ a C₆.

15 Difenoles preferidos de fórmula son por ejemplo hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Se prefieren especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos son adecuados como componente A, se prefieren además del homopolímero de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A.

20 Los policarbonatos adecuados pueden estar ramificados de manera conocida, en concreto preferentemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto a la suma de los difenoles empleados, de compuestos al menos trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Han resultado especialmente adecuados policarbonatos que presentan viscosidades relativas η_{rel} de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a pesos moleculares medios M_w (valor promedio en peso) de 10.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 80.000 g/mol.

Los fenoles de fórmula general son en sí conocidos o pueden producirse según procedimientos conocidos.

25 La producción de los policarbonatos puede tener lugar por ejemplo mediante reacción de los difenoles con fosgeno según el procedimiento de interfase o con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), consiguiéndose el peso molecular que va ajustarse en cada caso de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de interruptores de cadena conocidos. (Con respecto a los policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano véase por ejemplo el documento DE-OS 33 34 782).

30 Interruptores de cadena adecuados son por ejemplo fenol, p-t-butilfenol pero también alquilfenoles de cadena larga tales como 4-(1,3-tetrametil-butil)-fenol, de acuerdo con DE-OS 28 42 005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con, en total, 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo de acuerdo con DE-A 35 06 472, tal como p-nonilfenilo, 3,5-di-t-butilfenol, p-t-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol.

35 Policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención significa que los policarbonatos están formados por difenoles libres de halógeno, interruptores de cadena libres de halógeno y dado el caso agentes de ramificación libres de halógeno, en donde el contenido de cantidades en ppm secundarias de cloro saponificado, que resulta, por ejemplo, de la producción de los policarbonatos con fosgeno según el procedimiento de interfase, no ha de considerarse que contiene halógeno en el sentido de la invención. Los policarbonatos de este tipo con contenidos en ppm de cloro saponificable son policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención.

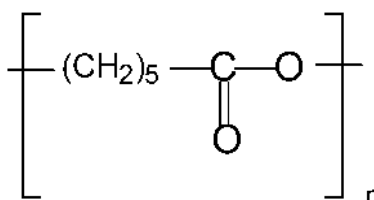
40 Como componentes A) adecuados adicionales se mencionan poliéstercarbonatos amorfos, sustituyéndose fosgeno por unidades de ácido dicarboxílico aromáticas tales como unidades de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico, en la producción. Para mayores detalles se remite en este punto al documento EP-A 711 810.

Otros copolicarbonatos adecuados con restos cicloalquilo como unidades monoméricas se describen en el documento EP-A 365 916.

Además, puede sustituirse bisfenol A por bisfenol TMC. Policarbonatos de este tipo pueden obtenerse con la marca comercial APEC HT® de la empresa Bayer.

5 Como componente B), los materiales de moldeo de acuerdo con la invención contienen del 0,1 al 30, preferentemente del 0,5 al 15, en particular del 1 al 10 y de manera muy especialmente preferente del 1 al 5 % en peso de una poli(ε-caprolactona).

Los poliésteres de este tipo muestran la siguiente estructura:



la producción tiene lugar habitualmente mediante polimerización por apertura de anillo de ε-caprolactona.

Los polímeros de este tipo son semicristalinos y pertenecen a los poliésteres biodegradables.

10 De acuerdo con Römpp Online Lexikon se entiende por esto polímeros que se degradan en presencia de microorganismos en un entorno biológicamente activo (compost etc.). (A diferencia de oxo-degradables o degradación iniciada por UV de poliésteres.)

15 Los componentes B) preferidos presentan un peso molecular medio M_w de 5.000 a 20.000 g/mol, en particular de 50.000 a 140.000 g/mol (determinado por medio de GPC con hexafluoroisopropanol y el 0,05 % de ácido trifluoroacético de potasio como disolvente, como patrón se usó PMMA).

El intervalo de fusión (DSC, 20 K/min según la norma DIN 11357) es en general de 80 a 150, preferentemente de 100 a 130 °C.

En el mercado pueden obtenerse productos de este tipo por ejemplo con la marca Capa® de la empresa Perstorp.

20 Como componente C), los materiales de moldeo de acuerdo con la invención contienen el 0,1-30, preferentemente del 0,5 al 15, en particular del 1 al 10 y de manera muy especialmente preferente del 1 al 5 % en peso de un poliéster biodegradable, distinto de B) y A).

Por esto se entenderán preferentemente poliésteres alifáticos-aromáticos.

25 Por poliésteres alifáticos-aromáticos C) se entenderán poliésteres lineales, de cadena extendida y preferentemente ramificados y de cadena extendida, tal como se describe por ejemplo en los documentos WO 96/15173 a 15176 o en el documento WO 98/12242, a los que se hace expresamente referencia. Mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos se tienen en cuenta igualmente. Desarrollos interesantes más recientes se basan en materias primas renovables (véase el documento WO2010/034689). En particular por poliésteres C) se entenderán productos tales como ecoflex® (BASF SE).

Entre los poliésteres C) preferidos figuran poliésteres que como componentes esenciales contienen:

30 C1) del 30 al 70 % en moles, preferentemente del 40 al 60 y de manera especialmente preferente del 50 al 60 % en moles, con respecto a los componentes C1) a C2), de un ácido dicarboxílico alifático o mezclas de los mismos, preferentemente tal como se expone a continuación: ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brásílico,

35 C2) del 30 al 70 % en moles, preferentemente del 40 al 60 y de manera especialmente preferente del 40 al 50 % en moles, con respecto a los componentes C1) y C2), de un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de los mismos, preferentemente tal como se expone a continuación: ácido tereftálico,

C3) del 98,5 al 100 % en moles, con respecto a los componentes C1) a C2), 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol; y

40 C4) del 0,05 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,2 % en peso, con respecto a los componentes C1) a C3), de un extensor de cadena, en particular de un isocianato di- o polifuncional, preferentemente hexametildiisocianato y dado el caso de un agente de ramificación preferentemente: trimetilolpropano,

pentaeritritol y en particular glicerol.

Como diácidos alifáticos y los derivados C1) correspondientes se tienen en cuenta en general aquellos con 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. Pueden ser tanto lineales como ramificados. En principio pueden emplearse sin embargo también ácidos dicarboxílicos con un mayor número de átomos de carbono, por ejemplo con hasta 30 átomos de carbono.

A modo de ejemplo se mencionan: ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido α -cetoglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brásilico, ácido octanodioco (ácido subérico), y ácido itacónico. A este respecto pueden emplearse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados de formación de éster, individualmente o como mezcla de dos o más de los mismos.

Preferentemente se emplean ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brásilico o sus derivados de formación de éster respectivos o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se emplean ácido adípico o ácido sebáico o sus derivados de formación de éster respectivos o mezclas de los mismos.

Se prefieren especialmente los siguientes poliésteres alifáticos-aromáticos: polibutilenadipatotereftalato (PBAT), polibutilensebacatotereftalato (PBSeT).

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados de formación de éster C2 pueden emplearse individualmente o como mezcla de dos o más de los mismos. De manera especialmente preferente se usa ácido tereftálico o sus derivados de formación de éster tales como tereftalato de dimetilo.

Los dioles C3 - 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol - se encuentran accesibles como materia prima renovable. Pueden usarse también mezclas de los dioles mencionados.

Por regla general se emplea del 0,05 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,3 % en peso, con respecto al peso total del poliéster, de un agente de ramificación y/o del 0,05 al 1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,0 % en peso, con respecto al peso total del poliéster, de un extensor de cadena C4), seleccionado del grupo que consiste en: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, anhídrido de ácido carboxílico tal como anhídrido de ácido maleico, epóxido (en particular un poli(met)acrilato que contiene epóxido), un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional. Como extensor de cadena C4) se tienen en cuenta isocianatos polifuncionales y en particular difuncionales, isocianuratos, oxazolinas o epóxidos.

Extensores de cadena así como alcoholes o derivados de ácido carboxílico con al menos tres grupos funcionales pueden interpretarse también como agentes de ramificación. Los compuestos especialmente preferidos tienen de tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo se mencionan: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido de ácido piromelítico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol, polieterdioles y glicerol. Se prefieren polioles tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerol. Por medio de los componentes C4) pueden formarse poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de las masas fundidas se mejora; los poliésteres biodegradables pueden procesarse más fácilmente.

Por regla general es útil añadir los compuestos de ramificación (al menos trifuncionales) en un instante más temprano de la polimerización.

Como extensores de cadena bifuncionales son adecuados por ejemplo toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6-diisocianato, 2,2'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato, 4,4'-difenilmetan-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato o xililen-diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Son especialmente preferidos isoforondiisocianato y en particular 1,6-hexametilendiisocianato.

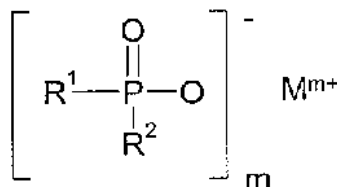
Los poliésteres C) presentan por regla general un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 5000 a 100000, en particular en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 30000 a 300000, preferentemente de 60000 a 200000 g/mol y una relación M_w/M_n de 1 a 6, preferentemente de 2 a 4. El índice de viscosidad asciende preferentemente a de 50 a 450, preferentemente de 80 a 250 g/ml (medida en o-diclorobenceno/fenol (relación en peso 50/50). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de 85 a 150, preferentemente en el intervalo de 95 a 140 °C.

La MVR (tasa de volumen en fundido) según la norma EN ISO 1133-1 DE (190 °C, 2,16 kg de peso) es en general de 0,5 a 8, preferentemente de 0,8 a 6 cm³/10 min. Los índices de acidez según la norma DIN EN 12634 son en general de 0,01 a 1,2 mg de KOH/g, preferentemente de 0,01 a 1,0 mg de KOH/g y de manera especialmente

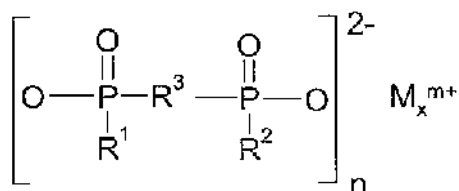
preferente de 0,01 a 0,7 mg de KOH/g.

Como componente D), los materiales de moldeo de acuerdo con la invención contienen del 0,1 al 30, preferentemente del 5 al 25 y en particular del 10 al 25 % en peso, con respecto a A) a C) de una sal de ácido fosfínico.

- 5 Se prefieren sales de ácido fosfínico de fórmula (I) o/y sales de ácido difosfínico de fórmula (II) o sus polímeros:



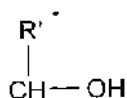
(I)



(II)

en donde

R¹, R² son iguales o distintos y significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y/o arilo o



10

R' significa hidrógeno, fenilo, toliolo

R³ significa alquileo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, -alquilarileno o -arilalquileo;

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

15 m de 1 a 4; n de 1 a 4; x de 1 a 4.

Preferentemente, R¹, R² del componente B son iguales o distintos y significan hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

Preferentemente R³ del componente B 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.

20

De manera especialmente preferente R¹, R² es hidrógeno, metilo, etilo y M = Mg, Ca, Zn, Al, prefiriéndose especialmente hipofosfito de Al, fosfinato de dietilo-Al.

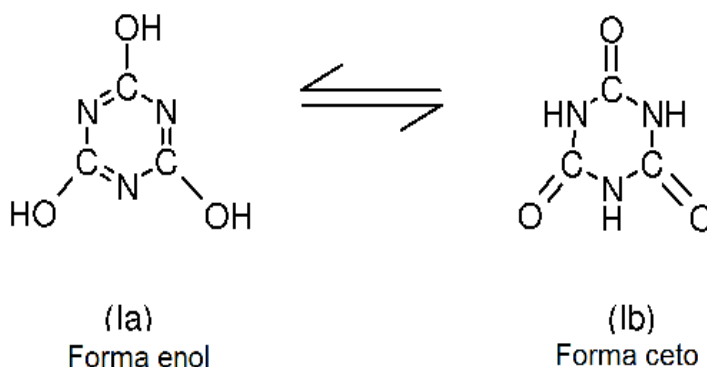
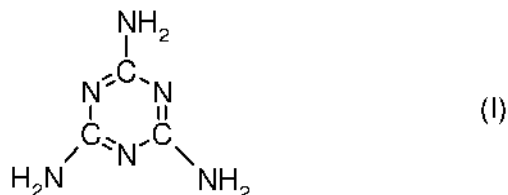
La producción de los fosfinatos tiene lugar preferentemente mediante precipitación de las sales de metal correspondientes en soluciones acuosas. Los fosfinatos pueden precipitarse sin embargo también en presencia de un óxido o sulfuro de metal inorgánico adecuado como material de soporte (pigmentos blancos, tales como por ejemplo TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, SiO₂). Se obtienen por lo tanto pigmentos modificados en superficie, que pueden usarse como agentes protectores contra la llama marcables con láser para poliésteres termoplásticos.

25

Como componente E), los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0 al 20, preferentemente del 1 al 20 y en particular del 1 al 15 % en peso de un agente protector contra la llama que contiene

nitrógeno, preferentemente de un compuesto de melamina.

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



Se obtiene por ejemplo mediante reacción de soluciones acuosas de los compuestos de partida a de 90 a 100 °C. El producto comercialmente disponible es un polvo blanco con un tamaño de grano medio d_{50} de 1,5 - 7 μm y un valor d_{99} inferior a 50 μm .

- 10 Compuestos adecuados adicionales (con frecuencia denominados también sales o aductos) son sulfato de melamina, melamina, borato, oxalato, fosfato prim., fosfato sec. y pirofosfato sec. de melamina, neopentilglicol-ácido bórico-melamina así como fosfato de melamina polimérico (n.º de CAS 56386-64-2 o 218768-84-4).

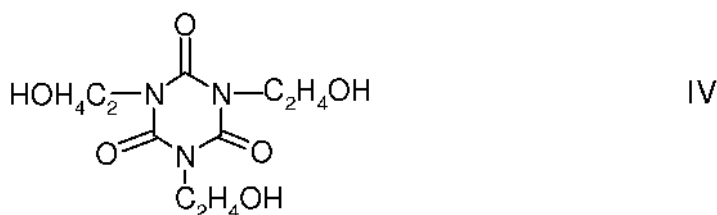
Se prefieren sales de polifosfato de melamina de un compuesto de 1,3,5-triazina, cuyo número n del grado de condensación promedio se encuentra entre 20 y 200 y el contenido de 1,3,5-triazina de 1,1 a 2,0 mol de un compuesto de 1,3,5-triazina, seleccionado del grupo, que consiste en melamina, melam, melon, ammelina, ammelida, 2-ureidomelamina, acetoguanamina, benzoguanamina y diaminofeniltriazina, por mol de átomo de fósforo. Preferentemente, el valor de n de tales sales asciende en general a entre 40 y 150 y la relación de un compuesto de 1,3,5-triazina por mol de átomo de fósforo preferentemente entre 1,2 y 1,8. Además, el pH de una suspensión acuosa al 10 % en peso de sales, preparada de acuerdo con el documento EP-B1095030, asciende en general a más de 4,5 y preferentemente al menos 5,0. El valor de pH se determina habitualmente añadiéndose 25 g de la sal y 225 g de agua limpia de 25 °C en un recipiente de 300 ml, agitándose la suspensión acuosa resultante durante 30 minutos y midiéndose entonces el pH. El valor de n mencionado anteriormente, el grado de condensación promedio en número, puede determinarse por medio de RMN de ^{31}P de sólido. Por J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. Shoolery y R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715, 1956, se conoce que el número de grupos fosfato adyacentes indica un desplazamiento químico único, que permite la diferenciación clara entre ortofosfatos, pirofosfatos y polifosfatos. En el documento EP1095030B1 se describe además un procedimiento para la producción de la sal de polifosfato deseada de un compuesto de 1,3,5-triazina, que presenta un valor de n de 20 a 200 y cuyo contenido de 1,3,5-triazina asciende a de 1,1 a 2,0 mol de un compuesto de 1,3,5-triazina. Este procedimiento comprende la conversión de un compuesto de 1,3,5-triazina con ácido ortofosfórico en su sal de ortofosfato, seguido de deshidratación y tratamiento térmico, para convertir la sal de ortofosfato en un polifosfato del compuesto de 1,3,5-triazina. Este tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de al menos 300 °C, y preferentemente a al menos 310 °C. Además de los ortofosfatos de compuestos de 1,3,5-triazina pueden usarse igualmente otros fosfatos de 1,3,5-triazina, inclusive por ejemplo una mezcla de ortofosfatos y pirofosfatos.

Sales de guanidina adecuadas son

	n.º de CAS
Carbonato de G	593-85-1
Cianurato prim. de G	70285-19-7
Fosfato prim. de G	5423-22-3
Fosfato sec. de G	5423-23-4
Sulfato prim. de G	646-34-4
Sulfato sec. de G	594-14-9
Pentaeritritol-ácido bórico-guanidina	N.D.
Neopentilglicol-ácido bórico-guanidina	N.D.
así como fosfato de urea verde	4861-19-2
cianurato de urea	57517-11-0
Ammelina	645-92-1
Ammelida	645-93-2
Melem	1502-47-2
Melón	32518-77-7

Por compuestos en el sentido de la presente invención se entenderán tanto por ejemplo benzoguanamina en sí y sus aductos o sales como los derivados sustituidos en el nitrógeno y sus aductos o sales.

Además son adecuados polifosfato de amonio $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ con n de aproximadamente 200 a 1000 preferentemente de 600 a 800, y isocianurato de tris(hidroxietilo) (THEIC) de fórmula IV



5

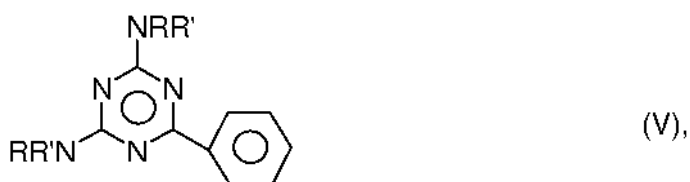
o sus productos de reacción con ácidos carboxílicos aromáticos $\text{Ar}(\text{COOH})_m$, que pueden encontrarse dado el caso en mezcla entre sí, donde Ar significa un sistema de seis anillos de uno, dos o tres núcleos y m es 2, 3 o 4.

10 Ácidos carboxílicos adecuados son por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido piromelítico, ácido melofánico, ácido prenítico, ácido 1-naftoico, ácido 2-naftoico, ácidos naftalenodicarboxílicos y ácidos antracenocarboxílicos.

La producción tiene lugar mediante reacción del isocianurato de tris(hidroxietilo) con los ácidos, sus ésteres alquílicos o sus haluros de acuerdo con el procedimiento del documento EP-A 584 567.

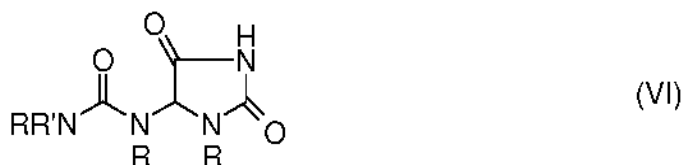
15 Los productos de reacción de este tipo representan una mezcla de ésteres monoméricos y oligoméricos, que también pueden estar reticulados. El grado de oligomerización asciende habitualmente a de 2 a aproximadamente 100, preferentemente de 2 a 20. Preferentemente se emplean mezclas de THEIC y/o sus productos de reacción con compuestos de nitrógeno que contienen fósforo, en particular $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ o pirofosfato de melamina o fosfato de melamina polimérico. La relación de mezcla por ejemplo de $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ con respecto a THEIC asciende preferentemente a del 90 al 50 a del 10 al 50, en particular del 80 al 50 a del 50 al 20 % en peso, con respecto a la mezcla de componentes B1) de este tipo.

20 Además son adecuados compuestos de benzoguanamina de fórmula V



en la que R, R' significa restos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 10 átomos de C, preferentemente hidrógeno y en particular sus aductos con ácido fosfórico, ácido bórico y/o ácido pirofosfórico.

Se prefieren asimismo compuestos de alantoína de fórmula VI



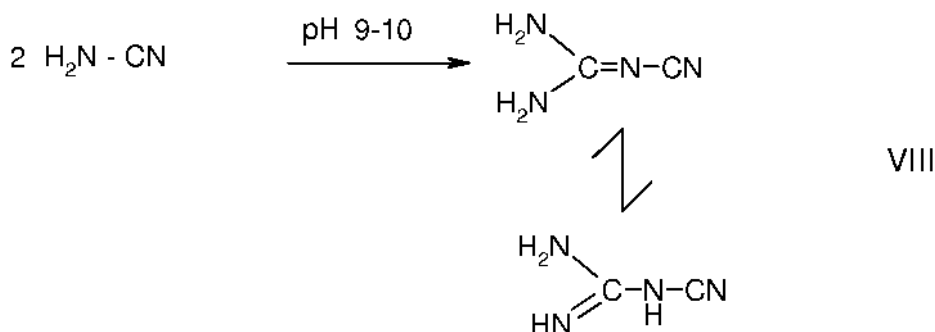
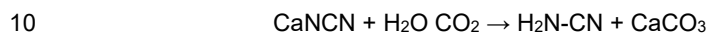
en la que R, R' tienen el significado indicado en la fórmula V así como sus sales con ácido fosfórico, ácido bórico y/o ácido pirofosfórico así como glicolurilos de fórmula VII o sus sales con los ácidos mencionados anteriormente



5 en la que R tiene el significado mencionado en la fórmula V.

Productos adecuados pueden obtenerse en el mercado o de acuerdo con el documento DE-A 196 14 424.

La cianguanidina que puede usarse de acuerdo con la invención (fórmula VIII) se obtiene por ejemplo mediante reacción de nitrolim (cianamida de calcio) con ácido carbónico, dimerizándose la cianamida que se genera a de pH 9 a 10 en cianguanidina.



El producto que se obtiene en el mercado es un polvo blanco con un punto de fusión de 209 °C a 211 °C.

Preferentemente, la relación de los componentes B) a C) asciende a 1: 1 a 5: 1, en particular de 1:1,5 a 1:2,5.

15 De manera muy especialmente preferente, de acuerdo con la invención se emplea cianurato de melamina, cuya distribución de tamaño de partícula asciende a:

$$\begin{aligned} d_{98} &< 25 \mu\text{m}, \text{ preferentemente } < 20 \mu\text{m} \\ d_{50} &< 4,5 \mu\text{m}, \text{ preferentemente } < 3 \mu\text{m}. \end{aligned}$$

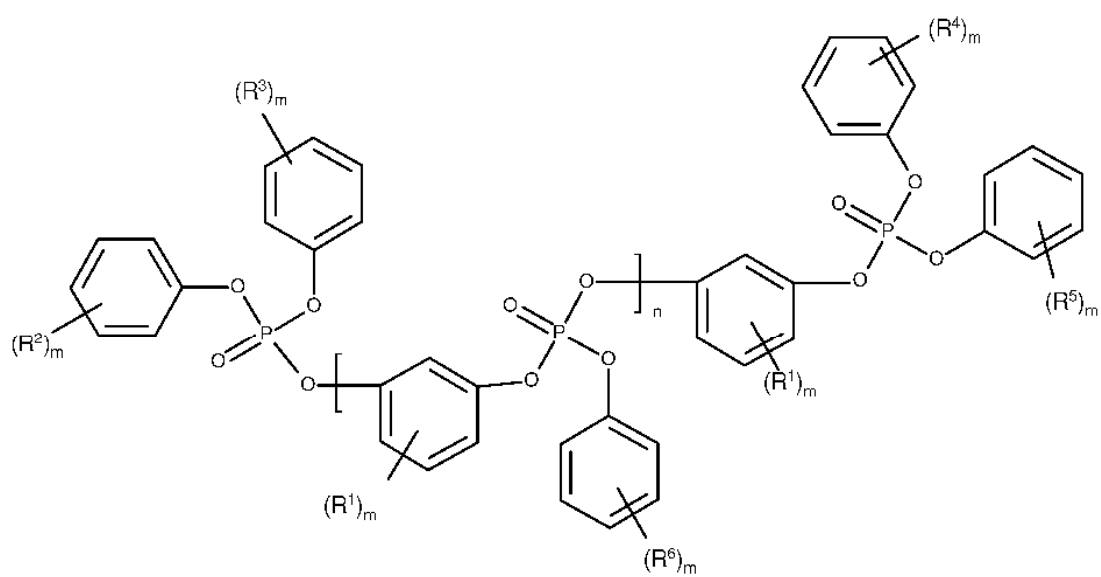
Por un valor d_{50} , el experto en la materia entiende por regla general el valor de tamaño de partícula, al que el 50 % de las partículas presenta un tamaño de partícula menor y el 50 % presenta un tamaño de partícula mayor.

20 La distribución de tamaño de partícula se determina habitualmente mediante difracción láser (de manera análoga a la norma ISO 13320).

Como componente F), los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0 al 15, preferentemente del 0,1 al 15, en particular del 0,5 al 10 % en peso de un éster de fosfato aromático con al menos un anillo de fenilo sustituido con alquilo.

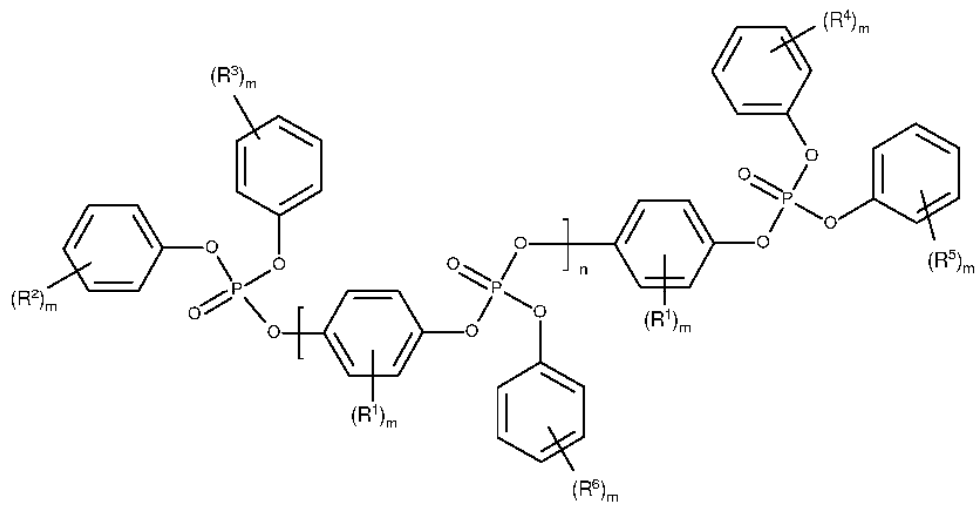
25 Los ésteres de P preferidos presentan un punto de fusión, medido por medio de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357, 1ª curva de calentamiento con 20 K/minuto, de 50 a 150 preferentemente de 60 a 110 °C.

Componentes F) preferidos están formados por:

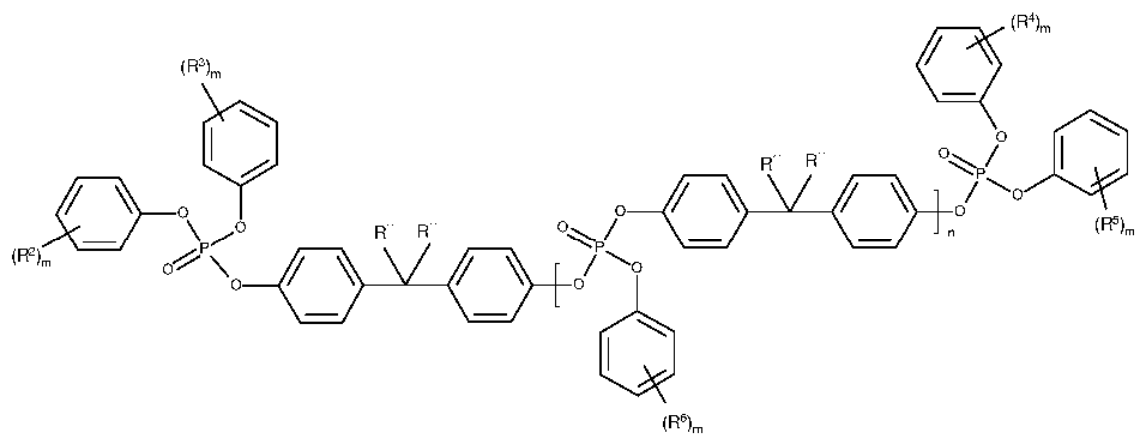


III

o



IV



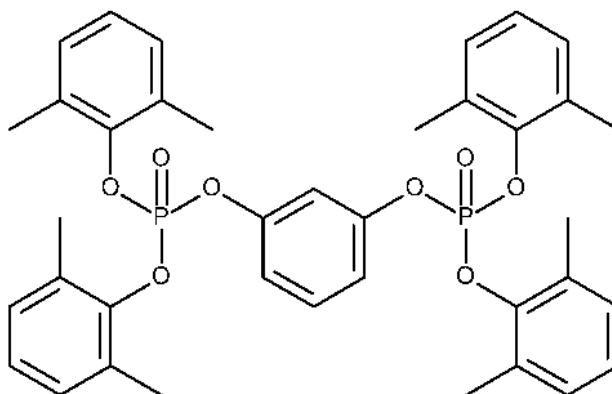
V

o sus mezclas,
en donde independientemente entre sí

- 5 $R^1 = H$, metilo o isopropilo, preferentemente H,
 $n = 0$ a 7, preferentemente 0,
 $R^{2-6} = H$, metilo, etilo o isopropilo, preferentemente metilo,
 $m = 1$ a 5, preferentemente de 1 a 2,
 $R'' = H$, metilo, etilo o ciclopropilo, preferentemente metilo o hidrógeno, con la condición de que al menos un resto R^2 a R^6 es un resto alquilo.

Preferentemente, los restos R^6 y R^4 son idénticos, en particular, los restos R^2 a R^6 son idénticos.

- 10 Componente F) preferido es:



Los compuestos de este tipo pueden obtenerse como PX-200®, n.º de CAS 139189-30-3, de la empresa Daihachi en el mercado o como Sol-DP® de la empresa ICL-IP.

- 15 Como componente G), los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0 al 50, en particular hasta el 40 % en peso de aditivos adicionales y agentes auxiliares de procesamiento.

Aditivos E) habituales son por ejemplo en cantidades de hasta el 40, preferentemente hasta el 15 % en peso de polímeros elásticos como el caucho (con frecuencia también denominados modificadores de la resistencia al impacto, elastómeros o cauchos).

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

Polímeros de este tipo se describen por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Páginas 392 a 406 y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, Londres, 1977).

- 25 A continuación se presentan algunos tipos preferidos de elastómeros de este tipo.

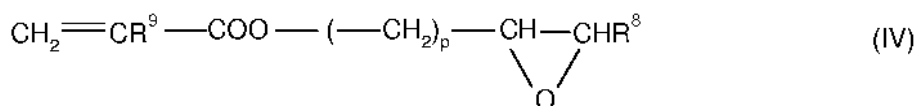
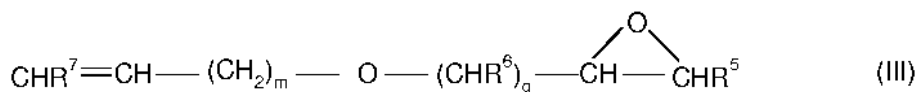
Tipos preferidos de elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM).

Los cauchos de EPM ya no tienen en general prácticamente ningún doble enlace, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar de 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de C.

- 30 Como monómeros de dieno para cauchos de EPDM se mencionan por ejemplo dienos conjugados tales como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C tales como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitopentadieno así como alquienilnorbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos tales como 3-metil-triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etiliden-norborneno y dicitopentadieno. El contenido de dieno de los cauchos de EPDM asciende preferentemente a del 0,5 al 50, en particular del 1 al 8 % en peso, con respecto al peso total del caucho.
- 35

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

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



en la que R^1 a R^9 representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5.

Preferentemente, los restos R^1 a R^9 significan hidrógeno, donde m representa 0 o 1 y g representa 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidil éter y vinilglicidil éter.

Compuestos preferidos de fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, tales como acrilato de t-butilo. Si bien estos últimos no presentan grupos carboxilo libres, en cambio coinciden en su comportamiento con los ácidos libres y, por lo tanto, se denominan monómeros con grupos carboxilo latentes.

De manera ventajosa, los copolímeros se componen del 50 al 98 % en peso de etileno, del 0,1 al 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o ácido metacrílico y/o monómeros que contienen grupos anhídrido de ácido así como la cantidad restante de ésteres de ácido (met)acrílico.

Se prefieren especialmente copolímeros de

del 50 al 98, en particular del 55 al 95 % en peso de etileno,
del 0,1 al 40, en particular del 0,3 al 20 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido
del 1 al 45, en particular del 10 al 40 % en peso de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Ésteres preferidos adicionales del ácido acrílico y/o ácido metacrílico son los ésteres metílico, etílico, propílico e i- o t-butílico.

Además pueden emplearse ésteres vinílicos y vinil éteres como comonómeros.

Los copolímeros de etileno descritos anteriormente pueden producirse según procedimientos en sí conocidos, preferentemente mediante copolimerización estadística a alta presión y temperatura elevada. Procedimientos correspondientes son en general conocidos.

Elástómeros preferidos son también polímeros en emulsión, cuya producción se describe por ejemplo en Blackley en

la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores que pueden usarse son en sí conocidos.

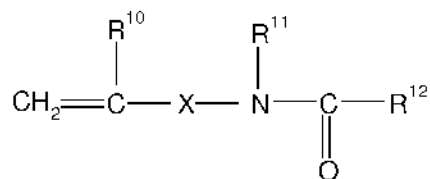
En principio pueden emplearse elastómeros de estructura homogénea o también aquellos con una estructura de envuelta. La estructura de tipo envuelta se determina mediante el orden de adición de los monómeros individuales; también se ve afectada la morfología de los polímeros por este orden de adición.

Solo de manera representativa se mencionan en este caso como monómeros para la producción de la parte de caucho de los elastómeros acrilatos tales como por ejemplo acrilato de n-butilo y acrilato 2-etilhexilo, metacrilatos correspondientes, butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros pueden copolimerizarse con monómeros adicionales tales como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, vinil éteres y acrilatos o metacrilatos adicionales tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura exterior o una envuelta central (en elastómeros con estructura de más de dos envueltas); en los elastómeros de varias envueltas, también varias envueltas pueden componerse de una fase de caucho.

Si, además de la fase de caucho participan también uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea de más de 20 °C) en la estructura del elastómero, entonces estos se emplean en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además pueden emplearse también en este caso menores porcentajes de comonómeros adicionales.

En algunos casos ha resultado ventajoso emplear polímeros en emulsión que presentan grupos reactivos en la superficie. Grupos de este tipo son por ejemplo grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latentes, amino o amida así como grupos funcionales, que pueden introducirse mediante el uso conjunto de monómeros de fórmula general,



pudiendo tener los sustituyentes el siguiente significado:

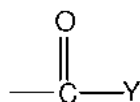
R¹⁰ hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,

R¹¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo, en particular fenilo,

R¹² hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o -OR¹³

R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o grupo arilo C₆ a C₁₂, que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos que contienen O o N,

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



Y O-Z o NH-Z y

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

También los monómeros de injerto descritos en el documento EP-A 208 187 son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

Como ejemplos adicionales se mencionan también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico tales como metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, (N,N-dimetil-amino)etilacrilato, acrilato de (N,N-

dimetilamino)-metilo y acrilato de (N,N-dietilamino)etilo.

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

- 5 Asimismo, pueden usarse también los denominados monómeros de reticulación de injerto (*graft-linking monomers*), es decir monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables, que reaccionan con diferentes velocidades durante la polimerización. Preferentemente se usan aquellos compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con una velocidad aproximadamente igual que los monómeros habituales, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza (polimerizan) por ejemplo de manera claramente más lenta. Las diferentes
- 10 velocidades de polimerización conllevan una proporción determinada de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si, a continuación, sobre un caucho de este tipo se injerta una fase adicional, entonces, los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan al menos en parte con los monómeros de injerto con la formación de enlaces químicos, es decir la fase injertada está enlazada al menos en parte a través de enlaces químicos con el sustrato de injerto.
- 15 Ejemplos de tales monómeros de reticulación de injerto son monómeros que contienen grupos alilo, en particular ésteres alílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los compuestos de monoalilo correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos. Además, hay una pluralidad de monómeros de reticulación de injerto adecuados adicionales; para mayores detalles se remite en este caso por ejemplo al documento US-PS 4 148 846.
- 20 En general, el porcentaje de estos monómeros de reticulación en el polímero modificador de la resistencia al impacto asciende a hasta el 5 % en peso, preferentemente no más del 3 % en peso, con respecto al polímero modificador de la resistencia al impacto.

A continuación se presentan algunos polímeros en emulsión preferidos. En primer lugar se mencionan en este caso polímeros de injerto con un núcleo y al menos una envuelta exterior, que tienen la siguiente estructura:

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

- 25 Estos polímeros de injerto, en particular polímeros de ABS y/o ASA en cantidades de hasta el 40 % en peso, se emplean preferentemente para la modificación de la resistencia al impacto de PBT, dado el caso en mezcla con hasta el 40 % en peso de poli(tereftalato de etileno). Productos de combinación correspondientes pueden obtenerse con la marca comercial Ultradur®S (antes Ultrablend®S de BASF AG).

- 30 En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias envueltas pueden emplearse también elastómeros homogéneos, es decir de una envuelta de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo o sus copolímeros. También estos productos pueden producirse mediante el uso conjunto de monómeros de reticulación o monómeros con grupos reactivos.

- 35 Ejemplos de polímeros en emulsión preferidos son copolímeros de acrilato de n-butilo/ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo/acrilato de glicidilo o acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo, polímeros de injerto con un núcleo interior de acrilato de n-butilo o a base de butadieno y una envuelta exterior a partir de los copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que proporcionan grupos reactivos.

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

Cauchos de silicona, tal como se describen en el documento DE-A 37 25 576, el documento EP-A 235 690, el documento DE-A 38 00 603 y el documento EP-A 319 290, se prefieren asimismo.

Naturalmente pueden emplearse también mezclas de los tipos de caucho presentados anteriormente.

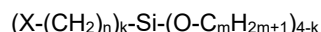
5 Como materiales de relleno en forma de fibra o partícula G) se mencionan fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato. Materiales de relleno en forma de fibra G) se emplean en cantidades hasta el 50 % en peso, en particular hasta el 35 % en peso, materiales de relleno en forma de partícula se emplean en cantidades de hasta el 30 % en peso, en particular de hasta el 10 % en peso.

10 Como materiales de relleno en forma de fibra preferidos se mencionan fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, prefiriéndose especialmente las fibras de vidrio como vidrio E. Estos pueden emplearse como rovings o vidrio cortado en las formas comercialmente disponibles.

Materiales de relleno muy absorbentes de láser tales como por ejemplo fibras de carbono, negro de humo, grafito, grafeno o nanotubos de carbono se emplean preferentemente en cantidades inferiores al 1 % en peso, de manera especialmente preferente inferiores al 0,05 % en peso.

15 Los materiales de relleno en forma de fibra pueden estar pretratados en superficie para la mejor compatibilidad con los materiales termoplásticos con un compuesto de silano.

Compuestos de silano adecuados son aquellos de fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado: X NH₂-



HO-,

n un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4

m un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2

k un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

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

Los compuestos de silano se emplean en general en cantidades del 0,05 al 5, preferentemente del 0,1 al 1,5 y en particular del 0,2 al 0,5 % en peso (con respecto a G) para el recubrimiento de superficie.

Son también adecuados materiales de relleno minerales aciculares.

30 Por materiales de relleno minerales aciculares se entiende en el sentido de la invención un material de relleno mineral con un carácter acicular marcado fuertemente. Como ejemplo se menciona wollastonita acicular. Preferentemente, el mineral presenta una relación de L/D (longitud / diámetro de 8: 1 a 35: 1, preferentemente de 8: 1 a 11: 1. El material de relleno mineral puede estar pretratado dado el caso con los compuestos de silano mencionados anteriormente; sin embargo, el pretratamiento no es estrictamente necesario.

35 Como componente G), los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden contener agentes auxiliares de procesamiento habituales tales como estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes colorantes tales como colorantes y pigmentos, plastificantes, etc.

40 Como ejemplos de retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos se mencionan fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, representantes sustituidos distintos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de los materiales de moldeo termoplásticos.

Como estabilizadores UV, que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso, con respecto al material de moldeo, se mencionan distintos resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

Pueden añadirse pigmentos inorgánicos y orgánicos así como colorantes, tales como nigrosina y antraquinonas como colorantes. Colorantes especialmente adecuados se mencionan por ejemplo en los documentos EP 1722984 B1, EP 1353986 B1 o DE 10054859 A1.

Además se prefieren ésteres o amidas de ácidos carboxílicos saturados o insaturados con 10 a 40, preferentemente de 16 a 22 átomos de C con alcoholes o aminas saturados alifáticos que contienen de 2 a 40, preferentemente de 2 a 6 átomos de C.

Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o divalentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y de manera especialmente preferente ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

Los alcoholes alifáticos pueden ser de mono- a tetraivalentes. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, prefiriéndose glicerol y pentaeritritol.

Las aminas alifáticas pueden ser de mono- a trivalentes. Ejemplos de ello son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, prefiriéndose especialmente etilendiamina y hexametildiamina. Ésteres o amidas preferidos son de manera correspondiente diestearato de glicerol, triestearato de glicerol, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerol, trilaurato de glicerol, monobehenato de glicerol y tetraestearato de pentaeritritol.

Pueden emplearse también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo aleatoria la relación de mezcla.

Agentes de deslizamiento y de desmoldeo adicionales se emplean habitualmente en cantidades de hasta el 1 % en peso. Son preferentemente ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo ácido esteárico o ácido behénico), cuyas sales (por ejemplo estearato de Ca o Zn) o cera de Montana (mezclas de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados, con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C) así como montanato de Ca o Na así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

Como ejemplos de plastificantes se mencionan éster dioctílico de ácido ftálico, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburo, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener también del 0 al 2 % en peso de polímeros de etileno que contienen flúor. En este sentido se trata de polímeros de etileno con un contenido en flúor del 55 al 76 % en peso, preferentemente del 70 al 76 % en peso.

Ejemplos de ello son politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoro-propileno o copolímeros de tetrafluoroetileno con menores porcentajes (por regla general hasta el 50 % en peso) de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables. Estos se describen por ejemplo por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, página 484 a 494 y por Wall en "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

Estos polímeros de etileno que contienen flúor se encuentran distribuidos de manera homogénea en los materiales de moldeo y presentan preferentemente un tamaño de partícula d_{50} (valor promedio en número) en el intervalo de 0,05 a 10 μm , en particular de 0,1 a 5 μm . Estos pequeños tamaños de partícula pueden conseguirse especialmente preferentemente mediante el uso de dispersiones acuosas de polímeros de etileno que contienen flúor y su incorporación en una masa fundida de poliéster.

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden producirse según procedimientos en sí conocidos, extruyéndose los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como extrusoras de husillo, mezclándose en molinos Brabender o molinos Banbury y extruyéndose a continuación. Después de la extrusión se enfría el extruido y se tritura. Pueden también premezclarse los componentes individuales (por ejemplo aplicación, o devanado de componentes individuales sobre el granulado) y entonces agregarse los materiales de partida restantes individualmente y/o mezclarse igualmente. Las temperaturas de mezclado se encuentran por regla general en de 230 a 290 °C.

Según un modo de trabajo preferido adicional, los componentes respectivos pueden mezclarse con un prepolímero de poliéster, confeccionarse y granularse. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación bajo gas inerte de manera continua o discontinua a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención se caracterizan por buenas propiedades mecánicas y de protección contra la llama. La migración se mejora y el procesamiento. En particular aplicaciones con paredes delgadas muestra una buena protección contra la llama y mecánica.

- 5 Los cuerpos moldeados producidos a partir de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención se emplean para la producción de partes interiores y exteriores, preferentemente con función de soporte o mecánica en el sector eléctrico, muebles, deporte, construcción de máquinas, sanitario y de la higiene, medicina, tecnología energética y de transmisión, automóvil y otros medios de transporte o material de carcasa para dispositivos y aparatos para la telecomunicación, electrónica de consumo, electrodomésticos, construcción de máquinas, sector de calefacción o piezas de sujeción para instalaciones o para recipientes y piezas de ventilación de todo tipo.
- 10 Estos son adecuados para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo, en particular para aplicaciones como enchufes, conmutadores, piezas de carcasa, tapas de carcasa, fondo de faro (bisel), pulverizador de la ducha, guarniciones, planchas, interruptores giratorios, botones de cocina, tapas de freidora, manijas de puertas, carcasa de espejo (retrovisor), limpiaparabrisas (trasero), fundas de fibra óptica.
- 15 En el sector E/E con los poliésteres de acuerdo con la invención pueden producirse enchufes, piezas de enchufe, conectores de enchufe, componentes haz de cables, soportes de circuitos, componentes de soporte de circuitos, soportes de circuitos moldeados de inyección de manera tridimensional, elementos de conexión eléctricos, componentes mecatrónicos o elementos constructivos optoelectrónicos.
- 20 En el interior de automóviles es posible un uso para cuadros de instrumentos, conmutadores en la columna de dirección, piezas de asientos, reposacabezas, consolas centrales, componentes de transmisión y módulos de puerta, en el exterior del automóvil para manijas de puerta, componentes de faros frontales, componentes de espejos exteriores, componentes de limpiaparabrisas, carcasa protectora de limpiaparabrisas, rejillas de adorno, barras portaequipaje, marcos de techos corredizos así como piezas exteriores de la carrocería.
- 25 Para el sector de cocina y doméstico es posible el empleo de los poliésteres para la producción de componentes para aparatos de cocina, tales como por ejemplo freidoras, planchas, botones, así como aplicaciones en el sector de jardín-ocio, por ejemplo componentes para sistemas de riego o aparatos de jardín.

Ejemplos

Componente A:

- 30 poli(tereftalato de butileno) con un índice de viscosidad VZ de 130 ml/g y un contenido de grupo terminal carboxilo de 34 mval/kg (Ultradur® B 4520 de BASF SE) (VZ medido en solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorobenceno), mezcla 1:1 a 25 °C de acuerdo con la norma DIN 53728 o ISO 1628, que contiene el 0,65 % en peso, con respecto a A, de tetraestearato pentaeritritol como lubricante (G1).

Componente B:

- 35 poli(ε)-caprolactona (Capa® 6500 de la empresa Perstorp): M_w (GPC, hexafluoroisopropanol / 0,05 % de ácido trifluoroacético de potasio, patrón PMMA): 99.300 g/mol con un índice de viscosidad VZ de 226 ml/g (VZ medido en solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorobenceno), mezcla 1:1 a 25 °C de acuerdo con la norma DIN 53728 o ISO 1628. intervalo de fusión (DSC, 20 K/min según la norma DIN 11357): 58-60 °C.

Componente C:

- 40 copoliéster: sebacato-co-tereftalato de polibutileno, punto de fusión (DSC, 20 K/min según la norma DIN 11357): 110-120 °C, M_w (GPC, hexafluoroisopropanol / 0,05 % de ácido trifluoroacético de potasio, patrón PMMA): 94.600 g/mol.

Componente D/1:

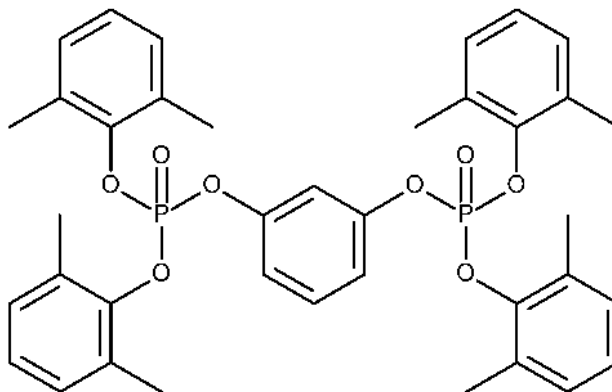
fosfinato de dietilo de Al (Exolit® OP 1240 de Clariant GmbH): tamaño de partícula $d(0,9) = 80,194 \mu\text{m}$ determinado con un aparato Mastersizer 2000 (intervalo de medición de 0,02 - 20000 μm) en agua.

Componente D/2:

- 45 fosfinato de dietilo de Al (Exolit® OP 935 de Clariant GmbH): tamaño de partícula $d(0,9) = 5,613 \mu\text{m}$ determinado con un aparato Mastersizer 2000 (intervalo de medición de 0,02 - 20000 μm) en agua.

Componente F:

PX-200 de la empresa Daihachi Chem.: punto de fusión (DSC, 20 K/min según la norma DIN 11357): 95 °C



Componente G/2:

- 5 PTFE Dyneon TF2071 de la empresa 3M (Dyneon). El tamaño de partícula de acuerdo con TDS asciende a 500 µm (ISO 12086) y la densidad 2,16 g/cm³ (ISO 12086).

Producción de los materiales de moldeo

Los componentes individuales para las composiciones de acuerdo con la Tabla 1 se combinaron en primer lugar como concentrados (lote) de D (42,5 % en peso) en A) y F (38 % en peso) en A).

- 10 Las mezclas madre y los componentes adicionales respectivos se dosificaron a través de carros dosificadores separados en la máquina de moldeo por inyección descrita anteriormente y se procesan directamente dando las probetas de moldeo por inyección correspondientes. El rendimiento en todos los ensayos fue de 10 kg/h. La tobera se hizo funcionar a 250 °C y el alimentador a 20 °C. Partiendo de la zona de fusión con una temperatura de 230 °C hasta una temperatura en la cabeza de mezclado de 255 °C se aumentó la temperatura por zonas en etapas de 5 a 15 10 °C.

- Los materiales de moldeo para los ejemplos de acuerdo con la invención en la tabla 2 se produjeron por medio de una extrusora de doble árbol ZE25. El perfil de temperatura se elevó de 240 °C en la zona 1 hasta 260 °C (zona 2-9) y se mantuvo constante. Se ajustó una velocidad de giro de 130 rpm, lo que tendría como consecuencia un rendimiento de aproximadamente 7,5 - 9,6 kg/h, en función de la formulación. El extruido se pasó por un baño de agua y se granuló. El granulado se procesó a continuación por medio de moldeo por inyección.
- 20

Mediciones de las propiedades:

El ensayo de protección contra la llama se determinó de acuerdo con UL 94 en tiras de ensayo de 1,6 mm de grosor para la Tabla 1 y tiras de 0,8/0,4 mm de grosor para la Tabla 2.

- 25 La medición de DSC se llevó a cabo con el instrumento DSC Q2000 de la empresa TA Instruments. Una pesada ascendió a aproximadamente 8,5 mg. La muestra no secada se calentó de -20 °C con una tasa de calentamiento de 20 °C/min hasta 200 °C y el punto de fusión se determinó como máximo de temperatura del pico provocado por el proceso de fusión durante el calentamiento (norma DIN 11357).

- 30 La distribución de la masa molar de los polímeros se determinó según el método de la cromatografía de exclusión molecular (=SEC o GPC). La calibración tuvo lugar con patrones PMMA de distribución estrecha de la empresa PSS con pesos moleculares de M = 800 g/mol a M = 1.820.000 g/mol. Valores fuera de este intervalo de elución no surgieron en medida considerable. Las mediciones tuvieron lugar de manera determinante de acuerdo con la norma DIN 55672-2:2008-06.

Eluyente:	hexafluoroisopropanol + 0,05 % de sal de potasio de ácido trifluoroacético
Temperatura de la columna:	35 °C
Velocidad de flujo:	1 ml/min
Inyección:	50 µl
Concentración:	1,5 mg/ml

Las soluciones de muestra se filtraron a través de Millipore Millex FG (0,2 µm).

Detector: DRI Agilent 1100
 Material de separación: estireno-divinilbenceno
 Longitud de columna 30 cm
 Diámetro interno: 7,5 mm

5 Todos los datos de mecánica en la Tabla 1 se determinaron de la siguiente manera: Las mediciones de alargamiento de tracción en 5 probetas normalizadas (tipo 1A según la norma ISO 294-1) por formulación se llevaron a cabo con una máquina de ensayo de tracción T1-FR010TH.A50 de Zwick/Roell según la norma ISO 527-1 (fuerza de ensayo máx.: 10 kN, Fuerza previa: 0,3 MPa). Resistencia al choque según Charpy y mediciones del valor de resiliencia se llevaron a cabo asimismo en 5 probetas (tipo B según la norma ISO 294-1) por formulación con un péndulo golpeador HIT5.5P de Zwick/Roell o tras preparación previa con una máquina de entallar ZNO de Zwick/Roell según la norma ISO 179-1 (capacidad de trabajo nominal: 5 J, velocidad de impacto: 2,9 m/s).

10 Todos los datos de mecánica en la Tabla 2 se determinaron según los mismos patrones. Como máquinas se emplearon sin embargo un péndulo golpeador de la empresa Instron Wolpert y una máquina de ensayo de tracción de la empresa Zwick (Z020). El alargamiento de rotura nominal se determinó según la norma ISO 527-1, ecuación 11 en una barra de tipo 1A.

Las composiciones y los resultados de medición se desprenden de las tablas.

Tabla 1

Componentes en [% en peso]											
	Ref	E1	E2	E3	E4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
A + G/1	100	67,0	69,0	66,0	73,0	70,0	76,0	76,0	70,0	70,0	72,0
B		3,0	3,0	6,0	3,0	10,0	4,0				4,0
C		4,0	2,0	2,0	4,0			4,0	10,0	4,0	
F		6,0	6,0	6,0						6,0	4,0
D/1		20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Alargamiento de fluencia [%]	3,4	3,86	3,05	3,29	2,51	2,15	2,09	2,17	2,8	2,93	2,4
Alargamiento de rotura [%]	46,5	40,5	35,9	26,5	21,6	12,5	10,5	9,3	14,4	15,1	21,1
Resistencia al choque [kJ/m ²]	124,6	27,8	25,1	25,9	26,3	24,5	25,1	22,7	25,7	21,5	25
Clasificación UL94-V, 1,6 mm	N.C.	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V0	V0

15

Tabla 2

Componentes [% en peso]	E1	E2	E3	E4	V1
A + G/1	73,5	70	70,5	72	79,5
B	2,5	2,5	4	4	0
C	2,5	4,0	4	4	0
D/2	18,0	20,0	18	18	20,0
F	3,0	3,0	3	1,5	0
G/2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Alargamiento de fluencia [%]	3,1	3,0	3,7	4	2,4
Alargamiento de rotura [%]					
Nom. Alargamiento de rotura [%]	22,2	17,4	27,4	20,4	4,0
Resistencia al choque [kJ/m ²]	74,5	77,6	114	70	22,5
Clasificación UL94-V, 0,4 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
Clasificación UL94-V, 0,8 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2

REIVINDICACIONES

1. Materiales de moldeo termoplásticos, que contienen

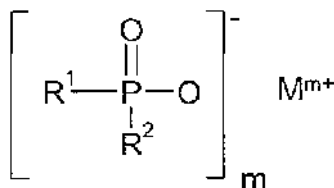
- 5 A) del 10 al 99 % en peso de un poliéster termoplástico, distinto de C)
 B) del 0,1 al 30 % en peso de una poli(ε-caprolactona)
 C) del 0,1 al 30 % en peso de un poliéster biodegradable, distinto de B)
 D) del 0,1 al 30 % en peso de una sal de ácido fosfínico
 E) del 0 al 20 % en peso de un agente protector contra la llama que contiene nitrógeno
 F) del 0 al 15 % en peso de un éster de fosfato aromático con al menos un anillo de fenilo sustituido con alquilo
 G) del 0 al 50 % en peso de aditivos adicionales,

10 dando como resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a G) el 100 %.

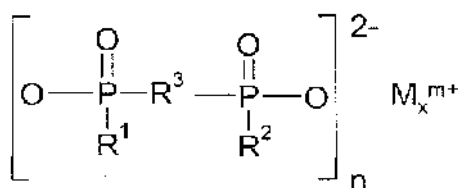
2. Materiales de moldeo termoplásticos según la reivindicación 1, que contienen

- 15 A) del 10 al 99 % en peso
 B) del 0,1 al 30 % en peso
 C) del 0,1 al 30 % en peso
 D) del 0,1 al 30 % en peso
 E) del 0 al 20 % en peso
 F) del 0,1 al 15 % en peso
 G) del 0 al 50 % en peso

20 3. Materiales de moldeo termoplásticos según las reivindicaciones 1 o 2, en los que el componente D) está formado por sales de ácido fosfínico de fórmula (I) o/y sales de ácido difosfínico de fórmula (II) o sus polímeros.



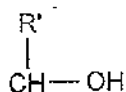
(I)



(II)

en donde

R¹, R² son iguales o distintos y significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y/o arilo o



25

R' significa hidrógeno, fenilo, toliilo

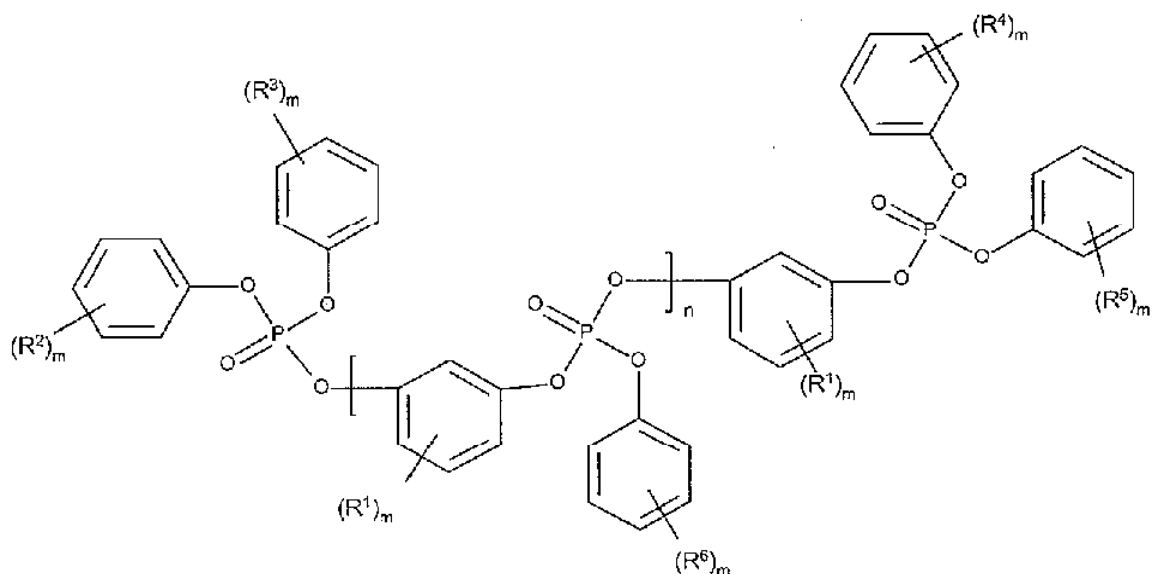
R³ significa alquilenilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, arilenilo, alquilarilenilo o arilalquilenilo C₆-C₁₀;

M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada; m de 1 a 4; n de 1 a 4; x de 1 a 4.

4. Materiales de moldeo termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 3, en los que R^1 , R^2 del componente D) significan independientemente entre sí hidrógeno, metilo y etilo.

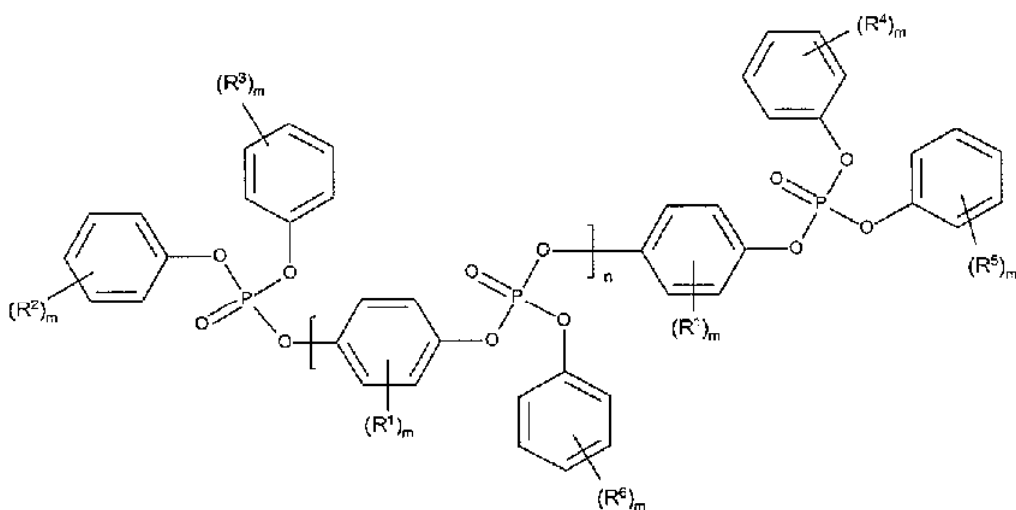
5. Materiales de moldeo termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 4, en los que el componente F) presenta un punto de fusión, medido por medio de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357, 1ª curva de calentamiento con 20 K/minuto, de 50 a 150 °C.

6. Materiales de moldeo termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 5, en los que el componente F) está formado por

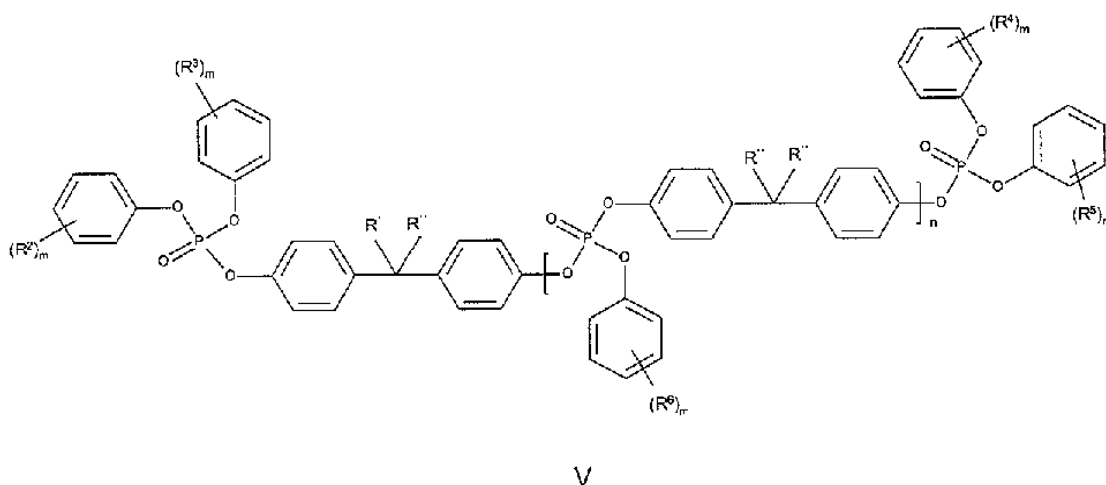


III

o



IV



o sus mezclas,
en donde independientemente entre sí

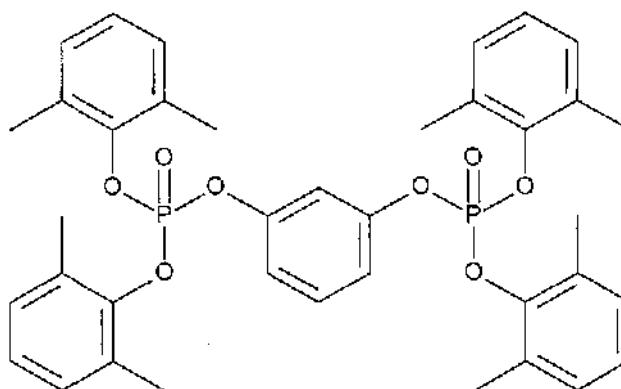
- 5 $R^1 = \text{H, metilo o isopropilo}$
 $n = 0 \text{ a } 7$
 $R^{2-6} = \text{H, metilo, etilo o isopropilo}$
 $m = 1 \text{ a } 5$
 $R'' = \text{H, metilo, etilo o ciclopropilo,}$

con la condición de que al menos un resto R^2 a R^6 es un resto alquilo.

- 10 7. Materiales de moldeo termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 6, en los que los sustituyentes de fórmula general III, IV y V significan:

R^1 hidrógeno o/y
 R^2 a R^6 metilo o/y
 m 1 a 2.

- 15 8. Materiales de moldeo termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 7, en los que el componente F) está formado por.



- 20 9. Materiales de moldeo termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 8, en los que el componente C) está formado por

- C1) del 30 al 70 % en moles, con respecto a C1) y C2) de un ácido dicarboxílico alifático o mezclas de los mismos,
C2) del 30 al 70 % en moles, con respecto a C1) y C2) de un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de los mismos,
25 C3) del 98,5 al 100 % en moles, con respecto a C1) y C2) de 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o sus mezclas,

C4) del 0,05 al 1,5 % en peso, con respecto a C1) a C3) de un extensor de cadena.

10. Uso de materiales de moldeo de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados.

5 11. Fibras, láminas, cuerpos moldeados, que pueden obtenerse a partir de los materiales de moldeo de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.