

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 374**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/16** (2006.01)

**C08K 5/49** (2006.01)

**C08K 5/5313** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2012 PCT/EP2012/000652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113520**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2012 E 12706456 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 2678388**

54 Título: **Combinación de agente ignífugo-estabilizador para polímeros termoplásticos**

30 Prioridad:

**22.02.2011 DE 102011011928**

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

**10.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HÖROLD, SEBASTIAN y  
BAUER, HARALD**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 773 374 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 agente ignífugo-estabilizador para polímeros termoplásticos

La invención se refiere a una combinación de agente ignífugo-estabilizador para polímeros termoplásticos, así como a masas de moldeo y cuerpos moldeados poliméricos que contienen tales combinaciones de agente ignífugo-estabilizador.

La elaboración de materiales sintéticos termoplásticos, también denominados polímeros, se efectúa en la fusión salvo algunas excepciones. Un material sintético apenas puede soportar las modificaciones de estructura y tamaño vinculadas a ello sin modificarse en su estructura química. La consecuencia pueden ser reticulaciones, oxidación, modificaciones de peso molecular, y de este modo también modificaciones de las propiedades físicas y técnicas. Para reducir la carga de los polímeros durante la elaboración, según material sintético se emplean diferentes aditivos. En general se añaden estabilizadores que evitan, o al menos frenan reacciones de modificación no deseadas, como reacciones de reticulación o degradación. Además, a la mayor parte de materiales sintéticos se añaden agentes lubricantes que tienen primordialmente la tarea de mejorar el comportamiento de fluidez de la fusión.

Por regla general se emplea una variedad de diferentes aditivos, cada uno de los cuales adopta una tarea por sí mismo. De este modo, se emplean antioxidantes y estabilizadores para que el material sintético soporte la elaboración sin deterioro químico, y posteriormente sea estable frente a influencias externas, como calor, luz UV, condiciones climáticas y oxígeno (aire). Además de la mejora del comportamiento de fluidez, los agentes deslizantes impiden una adherencia demasiado fuerte de la fusión de material sintético a piezas de máquina calientes, y actúan como agente dispersante para pigmentos, cargas y sustancias de refuerzo.

Mediante el uso de agentes ignífugos se puede influir sobre la estabilidad de materiales sintéticos en la elaboración en la fusión. Los agentes ignífugos se deben añadir frecuentemente en altas dosificaciones para asegurar una resistencia al fuego suficiente del material sintético según normas internacionales. Debido a su reactividad elevada, que es necesaria para el efecto ignífugo a temperaturas elevadas, los agentes ignífugos pueden mermar la estabilidad en la elaboración de materiales sintéticos. Por ejemplo se pueden producir degradación de polímero intensificada, reacciones de reticulación, desgasificaciones o decoloraciones. Efectos que no aparecen eventualmente, o lo hacen solo en forma debilitada, en la elaboración de material sintético sin agente ignífugo.

Sin la adición de agentes ignífugos, las poliamidas se estabilizan, por ejemplo, mediante cantidades reducidas de halogenuros de cobre, así como aminas aromáticas, y fenoles con impedimento estérico, siendo determinante la consecución de una estabilidad a largo plazo a altas temperaturas de uso continuado (H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5ª edición, editorial Carl Hanser, Múnich, 2000, páginas 80 a 84).

En especial para polímeros termoplásticos, como poliamidas y poliésteres, las sales de ácidos fosfínicos (fosfinatos) se han probado como aditivos ignífugos eficaces (DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727). Los fosfinatos de calcio y aluminio se han descrito como especialmente eficaces en poliésteres, y merman las propiedades materiales de las masas de moldeo poliméricas menos que, por ejemplo, las sales metálicas alcalinas (EP-A-0 699 708).

Además se encontraron combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos nitrogenados, que actúan como agentes ignífugos más eficazmente que los fosfinatos por separado en toda una serie de polímeros (PCT/EP97/01664, así como DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727).

Para la estabilización de masas moldeadas poliméricas con agentes ignífugos fosforados se han mostrado eficaces carbodiimidas, isocianatos e isocianuratos (DE-A-199 20 276).

En especial en el caso de empleo de agentes ignífugos fosforados en poliamidas, el efecto de los estabilizadores descritos hasta el momento se mostró insuficiente, especialmente para reprimir los efectos que se producen en la elaboración, como decoloración y disminución de peso molecular.

El documento DE-A-196 14 424 describe fosfinatos en combinación con sinergistas de nitrógeno en poliésteres y poliamidas. El documento DE-A-199 33 901 describe fosfinatos en combinación con polifosfato de melamina como agentes ignífugos para poliésteres y poliamidas. En el caso de empleo de estos agentes ignífugos muy eficaces se pueden producir degradación de polímero parcial, así como decoloraciones del polímero, en especial a temperaturas de elaboración por encima de 300°C.

El documento EP-A-0 794 189 describe sales de ácido fosforoso como agentes ignífugos. El ácido fosforoso se deriva de la fórmula general RHP(O)(OH), son sales preferentes sales de aluminio o calcio, R es un resto alquilo con 1 – 12 átomos de C o un resto arilo o un resto alquilarilo. Sin embargo, la dosificación es relativamente elevada en un poliéster, con 20 – 30 %.

El documento US-A-2008/0132619 describe sales de ácido fosfínico, que se evaporan a partir de 300°C, como aditivos ignífugos eficaces en comparación con sales de ácido fosfínico menos volátiles.

El documento PCT/US2006/045770 describe polímeros termoplásticos resistentes al fuego, que contienen una mezcla

de sales metálicas de ácidos dialquilfosfínicos y ácidos monoalquilfosfínicos. El contenido en sal de ácido monoalquilfosfínico asciende a 0,5 hasta 50 %. Se describen solo las sales de ácido isobutilfosfínico. Sin embargo, en el uso de sales de ácido fosfínico con volatilidad más elevada es desfavorable la formación de recubrimientos de molde en el moldeo por inyección, de eflorescencias en almacenajes en húmedo-caliente, y de emisiones en el mezclado.

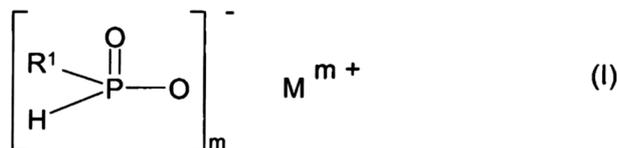
- 5 En el documento EP 1 602 685 A1 se dan a conocer composiciones de agentes ignífugos granuladas por prensado, que contienen una sal de ácido (di)fosfínico y un sinergista nitrogenado.

Sorprendentemente se descubrió que determinadas sales de ácido monoarilfosfínico con sinergistas seleccionados y, en caso dado, otro estabilizador, representan sistemas ignífugos eficaces, y simultáneamente no muestran degradación de polímero ni recubrimientos o eflorescencias.

- 10 Por lo tanto, la invención se refiere a una mezcla de una sal de un ácido monoarilfosfínico (componente A) con sinergistas nitrogenados o un agente ignífugo de fósforo-nitrógeno (componente B), y en caso dado otro componente (componente C), así como, en caso dado, otros componentes.

Por consiguiente, es objeto de la invención una combinación de agente ignífugo-estabilizador para polímeros termoplásticos, que contiene como componente A 50 a 95 % en peso de una sal de ácido monoarilfosfínico de la

- 15 Fórmula general (I)



donde

R<sup>1</sup> significa fenilo o naftilo, o un fenilo mono-, di- o trimetilsustituido, como 2,4,6-trimetilfenilo;

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

- 20 como componente B 5 a 50 % en peso de un sinergista nitrogenado y/o un agente ignífugo de fósforo/nitrógeno; como componente C 0 a 10 % en peso de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cinc, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, hidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de calcio, hidróxido de cinc, hidrato de óxido de estaño, hidróxido de manganeso, borato de cinc, hidroxiestannato de cinc y/o estannato de cinc; como componente D 0 a 3 % en peso de una mezcla de un fosfonito o una mezcla de
- 25 fosfonito/fosfito, y como componente E 0 a 3 % en peso de un éster o sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga con 14 a 40 átomos de C, ascendiendo la suma de componentes A a E siempre a 100 % en peso.

- Sorprendentemente se descubrió que las combinaciones de sales de este ácido monofosfínico con sinergistas nitrogenados o un agente ignífugo de fósforo/nitrógeno junto con el componente C según la invención presentan un efecto ignífugo claramente mejor, y una estabilidad en la incorporación en polímeros claramente mejorada respecto al
- 30 uso de sales de ácidos monoalquil- o monoarilfosfínicos como único agente ignífugo, como se describe en el documento EP-A-0794 189.

Mediante la adición de sinergistas nitrogenados o de un agente ignífugo de fósforo/nitrógeno y un determinado compuesto metálico (componente C) se puede mejorar considerablemente el efecto ignífugo e impedir la degradación de polímero. Además no se observan recubrimientos de molde ni eflorescencias.

- 35 Las combinaciones según la invención reducen la decoloración de los materiales sintéticos en la elaboración en la fusión, y reprimen la degradación de materiales sintéticos a unidades con menor peso molecular.

R<sup>1</sup> significa fenilo o naftilo, o un fenilo mono-, di- o trimetilsustituido, como 2,4,6-trimetilfenilo.

- La combinación de agente ignífugo-estabilizador contiene preferentemente 50 a 80 % en peso de componente A, 20 a 50 % en peso de componente B, 0,1 a 10 % en peso de componente C, 0 a 3 % en peso de componente D, y 0 a 2
- 40 % en peso de componente E.

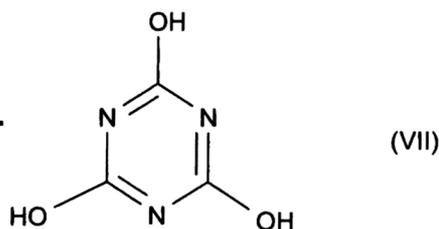
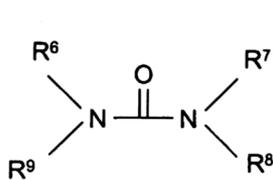
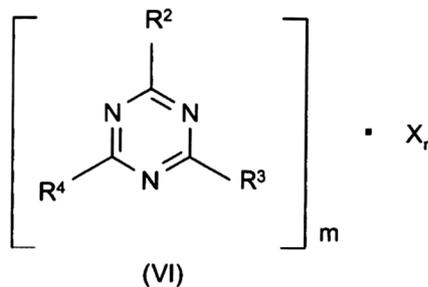
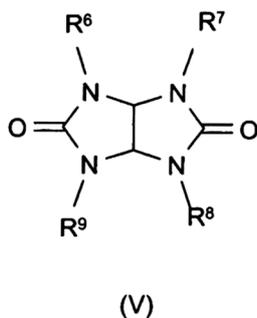
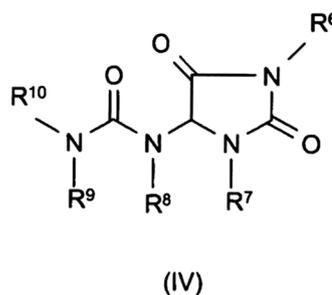
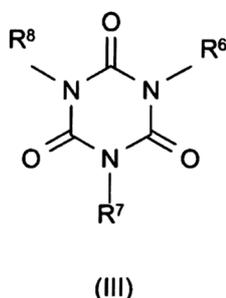
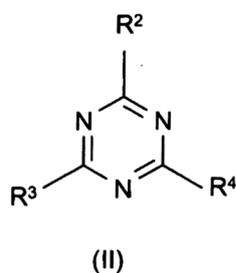
De modo especialmente preferente, la combinación de agente ignífugo-estabilizador contiene 50 a 75 % en peso de componente A, 25 a 50 % en peso de componente B y 2 a 10 % en peso de componente C, 0,1 – 2 % en peso de componente D y 0 – 1 % en peso de componente E.

- En el caso del componente B se trata preferentemente de productos de condensación de melamina. Son productos de condensación de melamina, por ejemplo, melem, melam o melón, o bien compuestos más altamente condensados de este tipo, así como mezclas de los mismos, y se pueden producir, por ejemplo, mediante un procedimiento como se describe en el documento WO-A-96/16948.
- 45

En el caso de los agentes ignífugos de fósforo/nitrógeno se trata preferentemente de productos de reacción de melamina con ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados, o bien productos de reacción de productos de condensación de melamina con ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados, así como mezclas de los citados productos.

- 5 Se entiende por productos de reacción con ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados compuestos que se producen mediante reacción de melamina o los compuestos de melamina condensados, como melam, melem o melón, etc, con ácido fosfórico. Son ejemplos a tal efecto fosfato de dimelamina, pirofosfato de dimelamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melón y polifosfato de melem, o bien polisales mixtas, como se describen, por ejemplo, en el documento WO-A-98/39306.
- 10 En el caso de los agentes ignífugos de fósforo/nitrógeno se trata de fosfatos nitrogenados de las fórmulas  $(\text{NH}_4)_y\text{H}_3\text{-yPO}_4$ , o bien  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ , con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000.

En el caso de los sinérgicos nitrogenados se trata preferentemente de aquellos de las Fórmulas (II) a (VII) o mezclas de los mismos



15 donde

$\text{R}^2$  a  $\text{R}^4$  significan hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{16}$  o alquilcicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{16}$ , posiblemente sustituidos con una función hidroxilo o hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , acilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , aciloxi  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  o arilalquilo  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ,  $-\text{OR}^5$  y  $-\text{N}(\text{R}^5)\text{R}^6$ , incluidos los sistemas de tipo N alicíclico o N aromático,

20  $\text{R}^5$  significa hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{16}$  o alquilcicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{16}$ , posiblemente sustituidos con una función hidroxilo o hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , acilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , aciloxi  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  o arilalquilo  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ,

$\text{R}^6$  a  $\text{R}^{10}$  significan los mismos grupos que  $\text{R}^5$ , así como  $-\text{O-R}^5$ ,

m y n significan, independientemente entre sí, 1, 2, 3 o 4,

X significa ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (II);

O de ésteres oligoméricos de isocianurato de tris(hidroxi-etilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos.

5 En el caso de los sinergistas nitrogenados se trata preferentemente de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), alantoína, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida, guanidina, carbodiimida.

10 En el caso de los fosfitos y fosfonitos (componente D) se trata preferentemente de fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris-(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritrita, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodocilpentaeritrita, difosfito de bis-(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritrita, difosfito de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritrita, difosfito de bis-isodociloxi-pentaeritrita, difosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritrita, difosfito de bis-(2,4,6-tri-terc-butilfenil)-pentaeritrita, trifosfito de triestearilsorbita, difosfonito de tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-flúor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-metilo y/o fosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-etilo.

15 Como componente E son apropiados ésteres o sales de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga (ácidos grasos), que presentan típicamente longitudes de cadena de C<sub>14</sub> a C<sub>40</sub>. En el caso de los ésteres se trata de productos de reacción de los citados ácidos carboxílicos con alcoholes polivalentes comunes, como por ejemplo etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita. Como sales de los citados ácidos carboxílicos entran en consideración sobre todo sales alcalinas o alcalinotérreas, o bien sales de aluminio y cinc.

20 La invención se refiere también a una masa de moldeo de material sintético de acabado ignífugo, que contiene la combinación de agente ignífugo-estabilizador según la invención, en una cantidad total de 2 a 50 % en peso, referida a la masa de moldeo de material sintético.

25 En el caso del material sintético se trata preferentemente de polímeros termoplásticos de tipo poliestireno-HI (High-Impact), polifeniléneteres, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas o mezclas poliméricas de tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno) o materiales sintéticos de PPE/HIPS (polifeniléneter/poliestireno-HI).

La masa de moldeo de material sintético de acabado ignífugo contiene preferentemente

50	50-98 % en peso	de masa de moldeo de material sintético,
	2-50 % en peso	de la combinación de agente ignífugo-estabilizador según la invención,
30	0-50 % en peso	de aditivos.

La invención también se refiere finalmente a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos, que contienen la combinación de agente ignífugo-estabilizador según la invención.

35 Los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos están caracterizados por que se trata de poliestireno-HI (High-Impact), polifeniléneteres, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas o mezclas poliméricas de tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamida, poliéster y/o ABS.

Los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos contienen la combinación de agente ignífugo-estabilizador preferentemente en una cantidad total de 2 a 50 % en peso, referido al contenido en polímero.

Los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos contienen preferentemente

40	50-98 % en peso	de polímero,
	2-50 % en peso	de la combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 o una masa de moldeo de material sintético de acabado ignífugo según la reivindicación 13 o 14,
	0-50 % en peso	de aditivos.

45 A la combinación de una sal de un ácido monoarilfosfínico y sinergistas nitrogenados o agentes ignífugos de fósforo-nitrógeno según la invención se pueden añadir otros aditivos, como por ejemplo antioxidantes, filtros UV, agentes de protección lumínica, cargas y agentes de refuerzo, agentes lubricantes y desmoldeantes, desactivadores metálicos o agentes de nucleación. Estos aditivos adicionales se pueden añadir a los polímeros antes de, junto con o tras adición de los agentes ignífugos. La dosificación, tanto de estos aditivos como también de los agentes ignífugos, se puede efectuar en este caso como producto sólido, en disolución o fusión, así como también en forma de mezclas sólidas o

50

Líquidas o mezclas básicas/concentrados.

En el caso del componente C se trata preferentemente de borato de cinc o estannato de cinc.

De modo especialmente preferente, en el caso del componente C se trata de dihidrotalcita o boehmita.

M significa preferentemente calcio, aluminio o cinc.

- 5 Se entiende por bases de nitrógeno protonadas preferentemente las bases protonadas de amoníaco, melamina, trietanolamina, en especial  $\text{NH}_4^+$ .

De modo especialmente preferente, en el caso del agente ignífugo de fósforo/nitrógeno se trata de polifosfato de melamina.

- 10 En el caso de los agentes ignífugos de fósforo/nitrógeno se trata preferentemente de hidrogenofosfato amónico, dihidrogenofosfato amónico o polifosfato amónico.

La combinación de agente ignífugo-estabilizador según la invención puede contener también carbodiimidias.

En el caso del componente E se trata preferentemente de ésteres o sales de ácido esteárico, como por ejemplo monoestearato de glicerina o estearato de calcio.

- 15 En el caso del componente E se trata preferentemente de productos de reacción de ácidos de cera montana con etilenglicol.

En el caso de los productos de reacción se trata preferentemente de una mezcla de etilenglicol-monoéster de ácido de cera montana, etilenglicol-diéster de ácido de cera montana, ácidos de cera montana y etilenglicol.

En el caso del componente E se trata de productos de reacción de ácidos de cera montana con una sal de calcio.

- 20 De modo especialmente preferente, en el caso de los productos de reacción se trata de una mezcla de 1,3-butanodiol-monoéster de ácido de cera montana, 1,3-butanodiol-diéster de ácido de cera montana, ácidos de cera montana, 1,3-butanodiol, montanato de calcio y la sal de calcio.

- 25 Las proporciones cuantitativas de componentes A, B y C en la combinación de agente ignífugo-estabilizador dependen esencialmente del campo de aplicación previsto, y pueden variar en amplios límites. Según campo de aplicación, la combinación de agente ignífugo-estabilizador contiene 50 a 95 % en peso de componente A, 5 a 50 % en peso de componente B y 0,1 a 10 % en peso de componente C. Los componentes D y E se añaden independientemente entre sí en 0 a 3 %.

De modo especialmente preferente, en el caso del material sintético se trata de poliamidas, poliésteres y/o mezclas de PPE/HIPS.

- 30 De modo especialmente preferente, la combinación de agente ignífugo-estabilizador en la masa de moldeo de material sintético se emplea en una cantidad total de 10 a 30 % en peso, referido a la masa de moldeo de material sintético.

De modo especialmente preferente, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos contienen la combinación de agente ignífugo-estabilizador preferentemente en una cantidad total de 10 a 30 % en peso, referido al contenido en polímero.

- 35 En una forma de realización especial, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos contienen 2 a 30 % en peso de la combinación de agente ignífugo-estabilizador, constituida por 50 a 80 % en peso de componente A, por 20 a 50 % en peso de componente B, por 0,1 a 10 % en peso de componente C, por 0 a 3 % en peso de componente D y 0 a 3 % en peso de componente E, referido al contenido en polímero.

- 40 Los aditivos citados anteriormente se pueden introducir en el material sintético en los más diversos pasos de procedimiento. De este modo, en el caso de poliamidas o poliésteres es posible mezclar los aditivos en la fusión de polímero ya al comienzo o al final de la polimerización/policondensación, o en un paso de mezclado subsiguiente. Además hay procesos de elaboración en los que los aditivos se añaden solo después. Esto se practica en especial en el caso de empleo de mezcla básica de pigmentos o aditivos. Además existe la posibilidad de aplicar por tambor en especial aditivos pulverulentos sobre el granulado polimérico, eventualmente caliente por el proceso de secado.

- 45 La combinación de agente ignífugo-estabilizador se presenta preferentemente como granulado, escamas; grano fino, polvo y/o micronizado.

La combinación de agente ignífugo-estabilizador se presenta preferentemente como mezcla física de productos sólidos, como mezcla de fusión, como producto compactado, como producto de extrusión o en forma de una mezcla básica.

La mezcla se emplea preferentemente en una masa de moldeo de una poliamida o de un poliéster. Se describen

poliamidas apropiadas, por ejemplo, en el documento DE-A-199 20 276.

En el caso de las poliamidas se trata preferentemente de aquellas de tipo aminoácido y/o de tipo diamina-ácido dicarboxílico.

5 En el caso de las poliamidas se trata preferentemente de poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6.10, poliamida 4.6, poliamida 4T, poliamida 6T/66, poliamida 9T, poliamida 10T, poliamida 11, poliamida 12 o poliamida MXD6.

En el caso de los poliésteres se trata preferentemente de tereftalato de polietileno o tereftalato de polibutileno.

Preferentemente, las poliamidas, o bien los poliésteres, están inalterados, teñidos, cargados, no cargados, reforzados, no reforzados, o también modificados de otro modo.

### Ejemplos

#### 10 1. Componentes empleados

Polímeros comerciales (granulados):

Poliamida 6.6 (PA 6.6-GV): Ultramid® A27 (firma BASF AG, D)

Tereftalato de polibutileno (PBT): Ultramid® B4500 (firma BASF AG, D)

Fibras de vidrio Vetrotex® 983 EC 10 4,5 mm (firma Saint-Gobain-Vetrotex, D)

15 Fibras de vidrio Vetrotex® 952 EC 10 4,5 mm (firma Saint-Gobain-Vetrotex, D)

Agente ignífugo (componente A):

Sal de aluminio de ácido monofenilfosfínico, en lo sucesivo denominado PHEPAL, producido según el documento EP-A-0 794 189, Ejemplo 2

Sinergista ignífugo (componente B):

20 Polifosfato de melamina (denominado MPP): Melapur® 200 (firma Ciba SC, CH)

Cianurato de melamina (denominado MC): Melapur® MC50 (firma Ciba SC, CH)

Melem: Delacal® 420 (firma Delamin Ltd, UK)

Componente C:

Borato de cinc Firebrake® ZB y Firebrake® 500, firma Borax, USA

25 Boehmita Apyral® AOH 60, firma Nabaltec, Schwandorf, D

Estannato de cinc Flamtard® S, William Blythe, GB

Fosfonitos (componente D):

Sandostab® P-EPQ, firma Clariant, D

Componentes ceráceos (componente E):

30 Licomont® CaV 102, Clariant, D (sal de Ca de ácido de cera montana)

Licowax® E, firma Clariant, D (éster de ácido de cera montana)

#### 2. Producción, elaboración y control de masas de moldeo de material sintético ignífugas

35 Los componentes ignífugos se mezclaron con el fosfonito, los agentes lubricantes y estabilizadores en la proporción indicada en la tabla, y se incorporaron a través de la entrada lateral de una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz ZSE 27/44D) a temperaturas de 260 a 310°C en PA 6.6, o bien a 250 hasta 275°C en PBT. Las fibras de vidrio se añadieron a través de una segunda entrada lateral. La barra de polímero homogeneizada se extrajo, se enfrió en baño de agua, y se granuló a continuación.

40 Tras secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (tipo Arburg 320 C Allrounder) a temperaturas de masa de 250 a 300°C para dar cuerpos de ensayo, y se analizaron por medio del ensayo UL 94 (Underwriter Laboratories) para determinar propiedades ignífugas, y se clasificaron.

La fluidez de las masas de moldeo se determinó mediante determinación del índice de volumen de fusión (MVR) a

## ES 2 773 374 T3

275°C/2,16 kg. Un fuerte ascenso del valor de MVR indica una degradación de polímero.

Todos los ensayos de la respectiva serie, si no se da otra indicación, se realizaron bajo condiciones idénticas (programa de temperatura, geometrías de hélice, parámetros de moldeo por inyección, etc.) debido a la comparabilidad.

- 5 Las recetas V-1 a V-2 son ejemplos comparativos en poliamida 66 GF, en los que se empleó PHEPAL sin sinérgicos es decir, por separado.

Los resultados en los que se empleó una mezcla de agentes ignífugos según la invención en poliamida 66 GF se enumeran en los Ejemplos B-1 a B-7. Todas las cantidades se indican como % en peso.

Tabla 1: PA 66 GF 30 resultados de ensayo. V-1 y V-2 son ejemplos comparativos,

10 B-1 a B-7 mezclas ignífugas según la invención

	V-1	V-2	B-1	B-2	B-3	B-4
Poliamida 66	49,55	39,55	49,55	49,55	49,55	49,55
Fibras de vidrio 983	30	30	30	30	30	30
A: PHEPAL	20	30	15	10	9	12
B: Melem				10	9	
B: MPP			5			6
C: Boehmita						
C: Borato de cinc					2	2
E: CaV 102	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
D: P-EPQ	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
UL 94 0,8 mm	V-2	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
MVR 275°C/2,16 kg	12	5	14	15	13	11
Barra de polímero	Rugosa	Rugosa	Rugosa	Lisa	Lisa	Lisa
Eflorescencias*	Claras	Claras	Claras	Ninguna	Ninguna	Reducidas
Color	Gris	Blanco	Blanco	Gris	Blanco	Blanco
Tenacidad al impacto [kJ/m <sup>2</sup> ]	55	46	65	60	64	63
Resiliencia [kJ/m <sup>2</sup> ]	7,5	6	11	10	14	14

\* 14 días 100 % de humedad 70°C

	B-5	B-6	B-7
Poliamida 66	49,55	49,55	49,55
Fibras de vidrio 983	30	30	30
A: PHEPAL	12	12	9
B: Melem	6	6	
B: MPP			9
C: Boehmita		2	
C: Borato de cinc	2		2
E: CaV 102	0,25	0,25	0,25
D: P-EPQ	0,20	0,20	0,20
UL 94 0,8 mm	V-0	V-0	V-0
MVR 275°C/2,16 kg	12	15	17
Barra de polímero	Lisa	Lisa	Lisa
Eflorescencias*	Ninguna	Ninguna	Reducidas
Color	Blanco	Blanco	Blanco
Tenacidad al impacto [kJ/m <sup>2</sup> ]	63	63	60
Resiliencia [kJ/m <sup>2</sup> ]	13	12	11

## ES 2 773 374 T3

\* 14 días 100 % de humedad 70°C

5 De los ejemplos se desprende que la mezcla según la invención, constituida por los componentes PHEPAL y MPP, o bien melem y borato de cinc, o bien boehmita, muestra una inflamabilidad mejorada (V-0 obtenido en el caso de 20 % de adición), buena elaborabilidad (barras de polímero lisas), no muestra degradación de polímero (tenacidad al impacto y resiliencia elevadas) ni eflorescencias en el caso de almacenamiento en húmedo-caliente, en contrapartida al empleo único de de PHEPAL. Únicamente con PHEPAL se obtiene UL 94 V-0 apenas con 30 % de adición (V-2).

10 La incorporación de los agentes ignífugos PHEPAL y MPP en PA 6.6 conduce ciertamente a UL 94 V-0, pero también a eflorescencias y barras de polímero rugosas, decoloración gris de las masas de moldeo, eflorescencias y altos índices de fusión (B-1). Mediante la adición de borato de cinc se puede impedir la decoloración gris y las eflorescencias disminuyen claramente.

Tabla 2: PBT GF 25 resultados de ensayo. V-3 y V-4 son ejemplos comparativos,  
B-8 a B-11 mezcla de agente ignífugo-estabilizador según la invención

	V-3	V-4	B-8	B-9	B-10	B-11
PBT	54,55	44,5	54,55	54,55	54,55	54,55
Fibras de vidrio 952	25	25	25	25	25	25
A: PHEPAL	20	30	15	15	12	12
B: MC				5	3	6
B: MPP			5			
B: Melem					3	
C: Boehmita					2	
C: Estannato de cinc						2
E: Licowax E	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
D: P-EPQ	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
UL 94 0,8 mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Color	Blanco	Amarillo	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Viscosidad en disolución SV*	1115	910	1377	1345	1376	1358
Alargamiento de rotura [%]	1,8	1,3	2,4	2,4	2,4	2,4
Tenacidad al impacto [kJ/m <sup>2</sup> ]	36	32	47	45	46	48
Resiliencia [kJ/m <sup>2</sup> ]	5,3	4,2	6,4	7,8	7,3	7,5

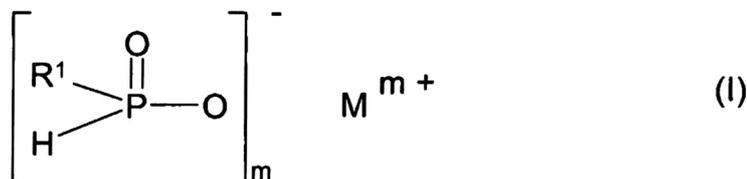
\* en ácido dicloroacético, PBT puro (sin mezclar) tiene 1450

15 La incorporación de PHEPAL únicamente (Ejemplos V-3, V-4) conduce a una clara degradación de polímero, identificable en las bajas viscosidades de disolución. También los valores mecánicos son bajos en comparación con PBT no ingifugado. Mediante la combinación de PHEPAL con los sinergistas de nitrógeno y otros aditivos se reprime completamente la degradación de polímero, se obtiene la clase de inflamación V-0 y se mejoran los valores mecánicos.

20

## REIVINDICACIONES

1.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador para polímeros termoplásticos, que contienen como componente A 50 a 95 % en peso de una sal de ácido monoarilfosfínico de la Fórmula general (I)



5 donde

R<sup>1</sup> significa fenilo o naftilo, o un fenilo mono-, di- o trimetilsustituido, como 2,4,6-trimetilfenilo;

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

10 como componente B 5 a 50 % en peso de un sinergista nitrogenado y/o un agente ignífugo de fósforo/nitrógeno; como componente C 0 a 10 % en peso de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cinc, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, hidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de calcio, hidróxido de cinc, hidrato de óxido de estaño, hidróxido de manganeso, borato de cinc, hidroxiestannato de cinc y/o estannato de cinc; como componente D 0 a 3 % en peso de una mezcla de un fosfonito o una mezcla de fosfonito/fosfito, y como componente E 0 a 3 % en peso de un éster o sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga con 14 a 40 átomos de C, ascendiendo la suma de componentes A a E siempre a 100 % en peso.

15 2.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según la reivindicación 1, caracterizada por que está contenido componente A en 50 a 79,9 % en peso, componente B en 20 a 50 % en peso, componente C en 0,1 a 10 % en peso, componente D en 0 a 3 % en peso, y componente E en 0 a 3 % en peso.

20 3.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que está contenido componente A en 50 a 72,9 % en peso, componente B en 25 a 50 % en peso, componente C en 2 a 10 % en peso, componente D en 0,1 a 2 % en peso, y componente E en 0 a 1 % en peso.

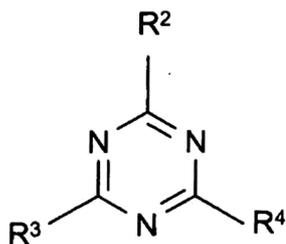
4.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, en el caso del componente B, se trata de productos de condensación de melamina, como melem, melam, melón y/o compuestos más altamente condensados.

25 5.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, en el caso del componente B, se trata de productos de reacción de melamina con ácido polifosfórico y/o de productos de reacción de productos de condensación de melamina con ácido polifosfórico, o mezclas de los mismos.

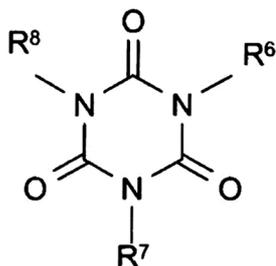
6.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según la reivindicación 5, caracterizada por que, en el caso de los productos de reacción, se trata de pirofosfato de dimelamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melem, polifosfato de melam, polifosfato de melón y/o polisaes mixtas de este tipo.

30 7.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que, en el caso de los agentes ignífugos de fósforo/nitrógeno, se trata de fosfatos nitrogenados de las fórmulas (NH<sub>4</sub>)<sub>y</sub>H<sub>3-y</sub>PO<sub>4</sub>, o bien (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>z</sub>, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000.

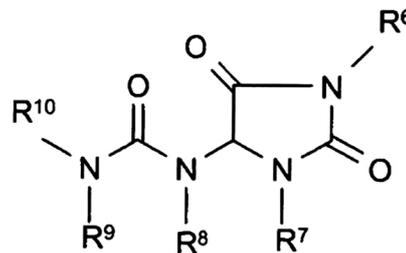
35 8.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que, en el caso de los sinergistas nitrogenados, se trata preferentemente de aquellos de las Fórmulas (II) a (VII) o mezclas de los mismos



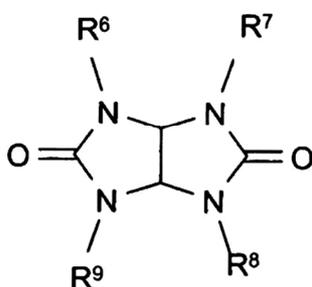
(II)



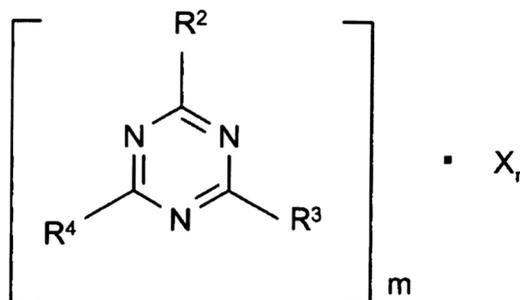
(III)



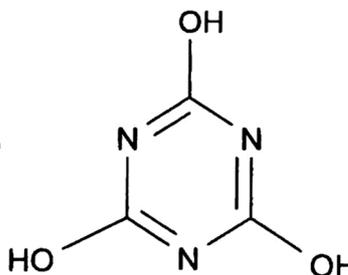
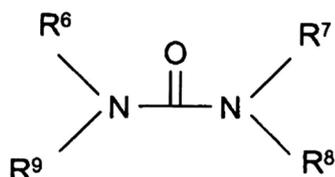
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

donde

5  $R^2$  a  $R^4$  significan hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_5-C_{16}$  o alquilocicloalquilo  $C_5-C_{16}$ , posiblemente sustituidos con una función hidroxí o hidroxialquilo  $C_1-C_4$ , alqueno  $C_2-C_8$ , alcoxi  $C_1-C_8$ , acilo  $C_1-C_8$ , aciloxi  $C_1-C_8$ , arilo  $C_6-C_{12}$  o arilalquilo  $C_6-C_{12}$ ,  $-OR^5$  y  $-N(R^5)R^6$ , incluidos los sistemas de tipo N alicíclico o N aromático,

$R^5$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_5-C_{16}$  o alquilocicloalquilo  $C_5-C_{16}$ , posiblemente sustituidos con una función hidroxí o hidroxialquilo  $C_1-C_4$ , alqueno  $C_2-C_8$ , alcoxi  $C_1-C_8$ , acilo  $C_1-C_8$ , aciloxi  $C_1-C_8$ , arilo  $C_6-C_{12}$  o arilalquilo  $C_6-C_{12}$ ,

10  $R^6$  a  $R^{10}$  significan los mismos grupos que  $R^5$ , así como  $-OR^5$ ,

m y n significan, independientemente entre sí, 1, 2, 3 o 4,

X significa ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (II);

O de ésteres oligoméricos de isocianurato de tris(hidroxi etilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos.

15 9.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que, en el caso de los sinérgicos nitrogenados, se trata de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxi etilo),

alantoína, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, dicianidamida y/o guanidina.

- 10.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que, en el caso de los fosfitos y fosfonitos, se trata de fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris-(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritrita, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodocilpentaeritrita, difosfito de bis-(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritrita, difosfito de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritrita, difosfito de bis-isodeciloxi-pentaeritrita, difosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritrita, difosfito de bis-(2,4,6-tri-terc-butilfenil)-pentaeritrita, trifosfito de triestearilsorbita, difosfonito de tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-flúor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-metilo y/o fosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-etilo.
- 11.- Combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que, en el caso del componente E, se trata de productos de reacción de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de C con alcoholes polivalentes, como etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y/o pentaeritrita y/o de sales alcalinas, alcalinotérricas, de aluminio y/o cinc de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de C.
- 12.- Masa de moldeo de material sintético de acabado ignífugo, que contiene una combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que, en el caso del material sintético, se trata de polímeros termoplásticos de tipo poliestireno-HI (High-Impact), polifeniléneteres, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas o mezclas poliméricas de tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno) o materiales sintéticos de PPE/HIPS (polifeniléneter/poliestireno-HI).
- 13.- Masa de moldeo de material sintético de acabado ignífugo según la reivindicación 11 o 12, que contiene
- |                 |  |
|-----------------|--|
| 50-98 % en peso | de masa de moldeo de material sintético,   |
| 2-50 % en peso  | de combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, |
| 0-50 % en peso  | de aditivos.   |
- 14.- Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos que contienen una combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados por que, en el caso del polímero, se trata de poliestireno-HI (High-Impact), polifeniléneteres, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas o mezclas poliméricas de tipo ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamida, poliéster y/o ABS.
- 15.- Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos según la reivindicación 14, que contienen
- |                 |  |
|-----------------|--|
| 50-98 % en peso | de polímero,   |
| 2-50 % en peso  | de la combinación de agente ignífugo-estabilizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 o una masa de moldeo de material sintético de acabado ignífugo según la reivindicación 12 o 13, |
| 0-50 % en peso  | de aditivos.   |