

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 520**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C08K 5/5313 | (2006.01) | C08K 5/098 | (2006.01) |
| C08K 3/32 | (2006.01) | C08K 5/101 | (2006.01) |
| C08K 3/00 | (2008.01) | | |
| C08K 7/14 | (2006.01) | | |
| C08K 13/02 | (2006.01) | | |
| C08K 13/04 | (2006.01) | | |
| C08L 77/06 | (2006.01) | | |
| C08L 77/00 | (2006.01) | | |
| C08L 77/02 | (2006.01) | | |
| C08K 5/20 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2014 PCT/EP2014/000515**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14135256**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2014 E 14707327 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022 EP 2964698**

54 Título: **Composición de poliamida ignífuga**

30 Prioridad:

08.03.2013 DE 102013004046

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HÖROLD, SEBASTIAN;
BAUER, HARALD y
SICKEN, MARTIN**

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 2 935 520 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliamida ignífuga

La presente invención se refiere a una composición de poliamida ignífuga, así como a cuerpos moldeados que contienen esta composición de poliamida ignífuga.

5 Debido a su composición química, muchos materiales sintéticos son fácilmente combustibles. Para poder cumplir con los altos requisitos de protección contra las llamas exigidos por los procesadores de plásticos y, en algunos casos, por los legisladores, los materiales sintéticos generalmente deben estar equipados con agentes ignífugos. Para este propósito se conocen y también están disponibles comercialmente un gran número de agentes ignífugos y sinergistas ignífugos diferentes. Los sistemas de agentes ignífugos no halogenados se han utilizado durante algún tiempo debido a los efectos secundarios más ventajosos del fuego con respecto a la densidad del gas de escape y la composición del gas de escape, así como por razones ecológicas.

10 Entre los agentes ignífugos no halogenados, las sales de ácidos fosfínicos (fosfinatos) han demostrado ser especialmente eficaces para polímeros termoplásticos (DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727. En este caso, algunos derivados de esta clase de agentes ignífugos son especialmente valorados debido a su baja influencia negativa sobre las propiedades mecánicas de las masas de moldeo termoplásticas.

15 Además, se han encontrado combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos que contienen nitrógeno, en particular con derivados de la melamina, que actúan más eficazmente que los fosfinatos por separado como agentes ignífugos en toda una gama de polímeros (WO-A-2002/28953, WO-A-97/01664, así como DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727).

20 También se encontró que el efecto ignífugo de los diversos fosfinatos en polímeros termoplásticos también se puede mejorar claramente mediante adiciones de pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos, o bien minerales, que no contienen nitrógeno, y que las adiciones mencionadas también pueden mejorar el efecto ignífugo de los fosfinatos en combinación con sinergistas que contienen nitrógeno (EP-A-0 024 167, WO-A-2004/016684)).

25 En el caso de uso de sistemas de agentes ignífugos que contienen fosfinato se produjeron inicialmente una degradación parcial del polímero, decoloraciones del polímero y emisión de humo durante el procesamiento, particularmente a temperaturas de procesamiento superiores a 300°C. Sin embargo, estas dificultades se pueden reducir mediante la adición de óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos o estannatos básicos o anfóteros (WO-A-2004/022640).

30 El procesamiento de materiales sintéticos termoplásticos se efectúa predominantemente en la fusión. Casi ningún material sintético resiste a los cambios de estructura y estado vinculados sin cambiar en su estructura química. Esto puede resultar en reticulaciones, oxidación, cambios en el peso molecular y, por lo tanto, también cambios en las propiedades físicas y técnicas. Para reducir la carga sobre los polímeros durante el procesamiento, se utilizan diferentes aditivos según el material sintético.

35 A menudo se utilizan diferentes aditivos al mismo tiempo, cada uno de los cuales asume una tarea específica. De este modo, se utilizan antioxidantes y estabilizadores para que el material sintético resista el procesamiento sin daño químico y a continuación sea estable frente a influencias externas como el calor, la luz UV, la exposición a la intemperie y el oxígeno (aire) durante mucho tiempo. Además de la mejora del comportamiento de fluidez, los lubricantes evitan una adherencia demasiado fuerte de la fusión de material sintético a las piezas calientes de la máquina y actúan como dispersantes para pigmentos, materiales de relleno y de refuerzo.

40 Mediante el uso de agentes ignífugos se puede influir sobre la estabilidad de los materiales sintéticos durante el procesamiento en la fusión. Los agentes ignífugos se deben añadir frecuentemente en dosificaciones elevadas para garantizar propiedades ignífugas suficientes del material sintético según normas internacionales. Debido a su reactividad química, que es necesaria para el efecto ignífugo a altas temperaturas, los agentes ignífugos pueden reducir la estabilidad de procesamiento de los materiales sintéticos. Por ejemplo, se pueden producir una mayor degradación del polímero, reacciones de reticulación, desgasificaciones o decoloraciones.

45 Las poliamidas se estabilizan, por ejemplo, mediante pequeñas cantidades de haluros de cobre, así como aminas aromáticas y fenoles estéricamente impedidos, estando en primer plano la consecución de una estabilidad a largo plazo a altas temperaturas de uso continuo (H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5ª edición, editorial Carl Hanser, Múnich, 2000, páginas 80 a 84).

50 En particular, en el caso de uso de agentes ignífugos que contienen fósforo en poliamidas, el efecto de los estabilizadores descritos hasta ahora ha demostrado ser insuficiente, especialmente para suprimir los efectos que se producen durante el procesamiento, como la decoloración y la reducción del peso molecular.

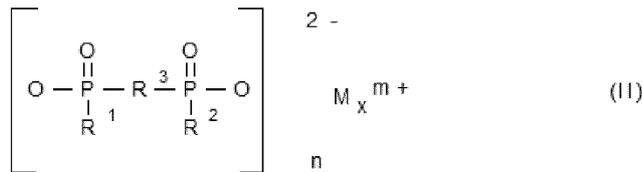
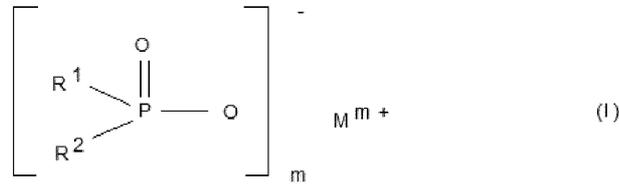
55 Por lo tanto, era tarea de la presente invención proporcionar composiciones de poliamida (masas de moldeo) exentas de halógenos, ignífugas, termoplásticas a base de sistemas de agentes ignífugos que contienen fosfinato que presentan una alta estabilidad térmica y no muestran ningún efecto de migración, con fluidez simultáneamente buena

y altos valores eléctricos (CTI > 550V) y buena protección contra las llamas (UL94 VO hasta 0,4 mm).

5 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que la estabilidad térmica en poliamidas termoplásticas ignífugas que contienen fosfinato se puede mejorar claramente y la tendencia a la migración se puede reducir si la masa de moldeo contiene una sal de ácido fosforoso (también denominado ácido fosfónico) como componente C adicionalmente a los fosfinatos (componente B). Con esta combinación especial, también se mantiene el perfil de propiedades equilibrado de las poliamidas respecto a propiedades eléctricas y mecánicas. Además, la composición de poliamida (masa de moldeo) contiene materiales de relleno y/o de refuerzo como componente D. Además, la composición de poliamida según la invención puede contener carboxil(éster)amidas como componente E.

10 Además, la composición de poliamida según la invención puede contener un fosfonito o una mezcla de fosfonito/fosfito como componente F y un éster o una sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga (ácidos grasos) como componente G, que presentan típicamente longitudes de cadena de C₁₄ a C₄₀.

15 Por lo tanto, el objeto de la invención es una composición de poliamida ignífuga que contiene como componente A 1 a 96 % en peso de una mezcla de poliamidas que contiene varias poliamidas termoplásticas, como componente B 2 a 25 % en peso de una sal de ácido dialquilsfosfínico de la Fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de la Fórmula (II) y/o sus polímeros,



donde

- 15 R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado;
- 20 R³ significa alquileno C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, alquilarileno C₇-C₂₀ o arilalquileno C₇-C₂₀;
- 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 significa 1 a 4;
- n significa 1 a 4;
- x significa 1 p 4,
- 25 presentan como componente C 1 a 20 % en peso de sal de ácido fosforoso,
- como componente D 1 a 50 % en peso de material de relleno o de refuerzo,
- como componente E 0 a 2 % en peso de una carboxil(éster)amida,
- como componente F 0 a 1 % en peso de un fosfonito o una mezcla de un fosfonito y un fosfito y
- 30 como componente G 0 a 1 % en peso de un éster o una sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga (ácidos grasos), las longitudes de cadena presentan C₁₄ a C₄₀, ascendiendo siempre la suma de los componentes a 100 % en peso.

La composición de poliamida ignífuga contiene preferentemente

- 15 a 91,9 % en peso de componente A,
- 5 a 20 % en peso de componente B,
- 35 2 a 10 % en peso de componente C,
- 1 a 50 % en peso de componente D,

ES 2 935 520 T3

- 0 a 2 % en peso de componente E,
- 0 a 1 % en peso de componente F y
- 0,1 hasta un 1% en peso de componente G.

La composición de poliamida ignífuga contiene de manera particularmente preferida

- 5 16 a 91,8 % en peso de componente A,
- 5 a 20 % en peso de componente B,
- 2 a 10 % en peso de componente C,
- 1 a 50 % en peso de componente D,
- 0 a 2 % en peso de componente E,
- 10 0,1 a 1 % en peso del componente F y
- 0,1 a 1 % en peso del componente G.

La composición de poliamida ignífuga contiene de forma especialmente preferente 16 a 82,7 % en peso de componente A,

- 5 a 20 % en peso de componente B,
- 15 2 a 10 % en peso de componente C,
- 10 a 50 % en peso de componente D,
- 0,1 a 2 % en peso de componente E,
- 0,1 a 1 % en peso de componente F y
- 0,1 a 1 % en peso del componente G.

20 Otra composición de poliamida ignífuga preferida contiene

- 26 a 72,7 % en peso de componente A,
- 5 a 20 % en peso de componente B,
- 2 a 10 % en peso de componente C,
- 20 a 40 % en peso de componente D,
- 25 0,1 a 2 % en peso de componente E,
- 0,1 a 1 % en peso de componente F y
- 0,1 a 1 % en peso del componente G.

La composición de poliamida ignífuga se caracteriza preferentemente porque presenta un índice de seguimiento comparativo, medido según la norma IEC-60112/3 de la Comisión Electrotécnica Internacional, superior a 550 voltios.

- 30 La composición de poliamida ignífuga también se caracteriza por obtener una valoración de V0 según UL-94 de 3,2 mm a 0,4 mm de espesor.

La composición de poliamida ignífuga presenta preferentemente un índice de inflamabilidad de hilo incandescente según la norma IEC-60695-2-12 de 960 °C con un espesor de 0,75-3 mm.

- 35 El componente A es preferiblemente una mezcla de poliamidas que se selecciona a partir de poliamidas (PA) del grupo constituido por PA 6, PA 6,6, PA 4,6, PA 12, PA 6,10, PA 6T/66, PA 6T/6, PA 4T, PA 9T, PA 10T o copolímeros de poliamida. En el caso del componente A se trata preferiblemente de mezclas de polímeros de poliamida 66 y poliamida 6.

El componente A está constituido preferentemente por al menos 75 % en peso de poliamida 66 y como máximo 25 % en peso de poliamida 6.

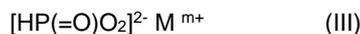
También se trata preferiblemente de una mezcla de poliamida 66 y una poliamida amorfa, parcialmente aromática.

- 40 En el componente B, R¹, R² son preferiblemente iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-

butilo, terc-butilo o n-pentilo.

En el componente B, R³ significa preferiblemente metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, 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.

- 5 La sal de ácido fosforoso (componente C) corresponde preferentemente a la Fórmula general (III)



donde M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na y/o K.

- 10 En el caso de la sal de ácido fosforoso (componente C) se trata preferentemente de fosfito de aluminio $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$, fosfito de aluminio secundario $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$, fosfito de aluminio básico $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}]$, fosfito de aluminio tetrahidrato $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}]$, fosfonato de aluminio, $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-hexanodiamina})_{1,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $x = 2,27 - 1$ y/o $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$.

En el caso de la sal de ácido fosforoso (componente C) también se trata preferiblemente de fosfitos de aluminio de las fórmulas (1), (2) y/o (3), donde

la Fórmula (1) comprende $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})_q$ y q significa 0 a 4,

- 15 la Fórmula (2) comprende $\text{Al}_{2,00}\text{M}_z(\text{HPO}_3)_y(\text{OH})_v \cdot x(\text{H}_2\text{O})_w$ y

M significa iones de metales alcalinos, z significa 0,01 a 1,5 e y significa 2,63 a 3,5 y v significa 0 a 2 y w significa 0 a 4;

la Fórmula (3) comprende $\text{Al}_{2,00}(\text{HPO}_3)_u(\text{H}_2\text{PO}_3)_t \cdot x(\text{H}_2\text{O})_s$ y u significa 2 a 2,99 y t significa 2 a 0,01 y s significa 0 a 4

- 20 y/o mezclas de fosfito de aluminio de la Fórmula (1) con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, mezclas de fosfito de aluminio de la Fórmula (3) con sales de aluminio, fosfito de aluminio $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$, fosfito de aluminio secundario $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$, fosfito de aluminio básico $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}]$, fosfito de aluminio tetrahidrato $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}]$, fosfonato de aluminio, $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-hexanodiamina})_{1,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $x = 2,27 - 1$ y/o $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$.

- 25 El componente C presenta preferiblemente un tamaño medio de partícula de 0,2 a 100 μm .

En el caso del material de relleno de refuerzo se trata de fibras de vidrio.

En el caso del componente E se trata preferiblemente de un derivado de una di- o tricarbóxil(éster)amida aromática.

En el caso del componente E se trata de manera particularmente preferida de N,N'-bispiperidinil-1,3-bencenodicarboxamida y/o N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,3-bencenodicarboxamida.

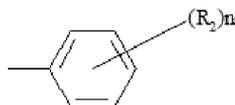
- 30 En el caso de los fosfonitos (componente F) se trata preferentemente de aquellos de la estructura general



donde

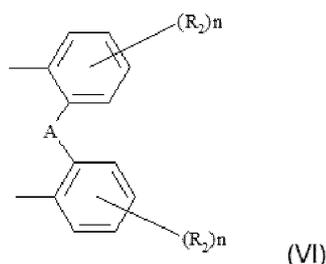
R es un resto orgánico mono- o polivalente alifático, aromático o heteroaromático y

R₁ es un compuesto de la estructura (V)



- 35

o los dos restos R₁ forman un grupo puente de la estructura (VI)



con

- A enlace directo, O, S, alquileo C₁-C₁₈ (lineal o ramificado) o alquilideno C₁-C₁₈ (lineal o ramificado), en los que
- 5 R₂ significa independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₂ (lineal o ramificado), alcoxi C₁-C₁₂ y/o cicloalquilo C₅-C₁₂ y n significa 0 a 5, así como m significa 1 a 4.

En el caso del componente G se trata preferiblemente de una sal alcalina, alcalinotérrea, de aluminio y/o zinc de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de carbono y/o productos de reacción de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de carbono con alcoholes polivalentes como etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y/o pentaeritrita.

- 10 La invención también se refiere a un artículo tridimensional que comprende la composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque a este respecto se trata de cuerpos moldeados y, en particular, piezas moldeadas por inyección, masas y piezas de extrusión.

- 15 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones de poliamida ignífugas según la invención presentan un buen efecto ignífugo combinado con una estabilidad térmica e hidrolítica mejorada. El procesamiento se mejora mediante la adición de una carboxil(ester)amida. La degradación del polímero se evita, o bien se reduce en gran medida, y no se observan depósitos en el molde ni eflorescencias. Además, las composiciones de poliamida ignífugas según la invención muestran sólo una ligera decoloración durante el procesamiento en la fusión.

Según la invención, las composiciones contienen como componente A una mezcla de poliamidas que contiene varias poliamidas termoplásticas.

- 20 Se entiende por poliamidas termoplásticas, en ajuste a Hans Domininghaus en "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5ª edición (1998), página 14, poliamidas cuyas cadenas moleculares no presentan ramificaciones laterales, o también presentan ramificaciones laterales de mayor o menor longitud y diferentes en el número, que se reblandecen con el calor y son moldeables casi a voluntad.

- 25 Las poliamidas preferidas según la invención se pueden producir según diversos procedimientos y se pueden sintetizar a partir de elementos muy diferentes y, en el caso de aplicación especial, por separado o en combinación con adyuvantes de procesamiento, estabilizadores o también componentes de aleación poliméricos, preferiblemente elastómeros, para dar materiales con combinaciones de propiedades especialmente ajustadas. También son adecuadas las mezclas con proporciones de otros polímeros, preferentemente polietileno, polipropileno, ABS, pudiéndose utilizar eventualmente uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de las poliamidas se pueden mejorar mediante adición de elastómeros, por ejemplo respecto a la tenacidad al impacto, especialmente cuando se trata de poliamidas reforzadas. El gran número de combinaciones posibles posibilita un número muy elevado de productos con las más diversas propiedades.

- 35 Se han dado a conocer un gran número de procedimientos para la producción de poliamidas, utilizándose diferentes elementos monoméricos, diferentes reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular deseado o también monómeros con grupos reactivos para posteriores tratamientos requeridos más tarde según el producto final deseado.

Los procedimientos técnicamente relevantes para la producción de poliamidas suelen realizarse mediante la policondensación en la fusión. En este contexto, la polimerización hidrolítica de lactamas también se entiende como policondensación.

- 40 Las poliamidas a utilizar preferentemente como componente A en las mezclas de poliamidas son poliamidas parcialmente cristalinas que se pueden producir partiendo de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 eslabones de anillo o aminoácidos correspondientes.

- 45 Como eductos se utilizan ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, preferentemente ácido adípico, ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, preferentemente tetrametilendiamina, hexametildiamina, 1,9-nonanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, los diaminodiciclohexilmetanos, diaminodiciclohexilpropanos, bisaminometilciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, ácidos aminocarboxílicos isómeros, preferentemente ácido aminocaprónico o las lactamas correspondientes. Se incluyen copoliamidas a partir de varios de los monómeros mencionados. Se prefieren

especialmente las caprolactamas y se usa de forma muy especialmente preferente la [epsilon]-caprolactama.

También son especialmente adecuados la mayoría de los compuestos basados en PA6, PA66 y otras poliamidas o copoliamidas alifáticas y/o aromáticas, en los que hay 3 a 11 grupos metileno por grupo poliamida en la cadena polimérica.

- 5 En el caso de las poliamidas y copoliamidas utilizadas en las mezclas de poliamidas del componente A se trata preferiblemente de poliamida 12, poliamida 4, poliamida 4,6, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,9, poliamida 6,10, poliamida 6,12, poliamida 6,66, poliamida 7,7, poliamida 8,8, poliamida 9,9, poliamida 10,9, poliamida 10,10, poliamida 11, poliamida 12, etc. Estas son conocidas, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Nylon®, firma DuPont, Ultramid®, firma BASF, Akulon® K122, firma DSM, Zytel® 7301, firma DuPont; Durethan® B 29, firma Bayer y Grillamid®, firma Ems Chemie.

- 15 Las poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno, diamina y ácido adípico también son especialmente adecuadas en las mezclas de poliamidas del componente A; poliamidas producidas a partir de hexametildiamina y ácido iso- y/o tereftálico y opcionalmente un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisofalamida, copolímeros en bloques de las poliamidas citadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros enlazados químicamente o injertados, o con poliéteres, como por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además de poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante el procesamiento ("sistemas de poliamida RIM").

- 20 Las poliamidas alifáticas, en particular PA6 y PA66 y PA 6T/66 y PA 6T/6, son especialmente adecuadas en las mezclas de poliamidas del componente A. Se prefieren muy especialmente mezclas de poliamida 66 y poliamida 6 preferiblemente con poliamida 66 > 50 % y poliamida 6 < 50 % y de forma especialmente preferida poliamida 6 < 25 %, en cada caso referido a la cantidad total de poliamida.

También se prefieren mezclas de poliamida 66 y una o más poliamidas amorfas, parcialmente aromáticas.

- 25 Los aditivos convencionales, en particular agentes de desmoldeo, estabilizadores y/o adyuvantes de fluidez, se pueden mezclar en la fusión con las mezclas de poliamida del componente A utilizadas según la invención o aplicar sobre la superficie. Las sustancias de partida para las poliamidas termoplásticas del componente A se pueden producir sintéticamente, por ejemplo, a partir de materias primas petroquímicas y/o a partir de procesos químicos o bioquímicos a partir de materias primas renovables.

- 30 También se pueden usar otros agentes ignífugos o sinergistas ignífugos no mencionados específicamente aquí. En particular, se pueden añadir agentes ignífugos que contienen nitrógeno, como cianurato de melamina, melamina condensada (melem, melón) o fosfatos de melamina y polifosfatos de melamina. También se pueden utilizar otros agentes ignífugos de fósforo, como fosfatos de arilo, fósforo rojo o fosfacenos. Además se pueden usar sales de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos y aditivos de agentes ignífugos minerales como hidróxido de aluminio y/o magnesio, hidratos de carbonato de Ca-Mg (por ejemplo DE-A 4 236 122). También entran en consideración sinergistas ignífugos del grupo de compuestos metálicos que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre, preferiblemente óxido de zinc, borato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, sulfuro de zinc, óxido de molibdeno, dióxido de titanio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, nitruro de titanio, nitruro de boro, nitruro de magnesio, nitruro de zinc, fosfato de zinc, fosfato de calcio, borato de calcio, borato de magnesio o sus mezclas.

- 40 Otros aditivos de agentes ignífugos adecuados preferentemente son generadores de carbono, de forma especialmente preferente resinas de fenol-formaldehído, policarbonatos, poliimidas, polisulfonas, polietersulfonas o polietercetonas, así como agentes antigoteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno.

Los agentes ignífugos se pueden añadir en su forma pura, así como a través de mezclas madre o productos compactados.

En el caso del componente B se trata preferiblemente de la sal de aluminio o zinc del ácido dietilfosfínico.

En el caso del fosfito de aluminio de la Fórmula (1), q significa preferentemente 0,01 a 0,1.

- 45 En el caso del fosfito de aluminio de la Fórmula (2), z significa preferentemente 0,15 a 0,4; y significa 2,80 a 3; v significa 0,1 a 0,4 y w significa 0,01 a 0,1.

En el caso del fosfito de aluminio de la Fórmula (3), u significa preferentemente 2,834 a 2,99; t significa 0,332 a 0,03 y s significa 0,01 a 0,1.

- 50 En otra forma de realización preferida, las composiciones de poliamida ignífugas según la invención pueden contener como componente D al menos un material de relleno o un material de refuerzo.

En este caso se pueden utilizar también mezclas de dos o más materiales de relleno y/o materiales de refuerzo diferentes, preferiblemente a base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, minerales a nanoescala, de manera particularmente preferida montmorillonita o nano-boehmita, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, bolas de vidrio y/o materiales de relleno fibrosos y/o

5 materiales de refuerzo a base de fibras de carbono y/o fibras de vidrio. Se da preferencia al uso de materiales de relleno minerales en forma de partículas a base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio. Se da preferencia particular al uso de materiales de relleno minerales en partículas a base de talco, wollastonita, caolín y/o fibras de vidrio, siendo muy particularmente preferidas las fibras de vidrio.

10 También se utilizan con especial preferencia materiales de relleno minerales aciculares. Según la invención, se entiende por materiales de relleno minerales aciculares un material de relleno mineral con un carácter acicular fuertemente pronunciado. Se debe dar preferencia a las wollastonitas aciculares. El mineral presenta preferentemente una relación de longitud a diámetro de 2:1 a 35:1, de forma especialmente preferente de 3:1 a 19:1, de forma especialmente preferente de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula medio de los minerales aciculares según la invención es preferentemente inferior a 20 µm, de forma especialmente preferente inferior a 15 µm, de forma especialmente preferente inferior a 10 µm, determinado con un granulómetro CILAS.

15 En una forma de realización preferida, el material de relleno y/o el material de refuerzo pueden estar modificados superficialmente, de modo preferible con un agente adhesivo, o bien un sistema de agentes adhesivos, de manera particularmente preferida a base de silano. Sin embargo, el pretratamiento no es absolutamente necesario. En particular, en el caso de uso de fibras de vidrio, además de los silanos también se pueden usar dispersiones de polímeros, agentes filmógenos, ramificadores y/o adyuvantes de procesamiento de fibra de vidrio.

20 Las fibras de vidrio a utilizar con muy especial preferencia como componente D según la invención, que tienen en general un diámetro de fibra entre 7 y 18 µm, preferentemente entre 9 y 15 µm, se añaden como fibras continuas o como fibras de vidrio cortadas o trituradas. Estas fibras se pueden equipar con un sistema de apresto adecuado y un agente adhesivo, o bien sistema de agentes adhesivos, preferentemente a base de silano.

25 Las composiciones según la invención también pueden contener otros aditivos. Los aditivos preferidos en el sentido de la presente invención son antioxidantes, estabilizadores de UV, estabilizadores de radiación gamma, estabilizadores de hidrólisis, agentes antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, modificadores de la tenacidad al impacto, colorantes y pigmentos. Los aditivos se pueden utilizar por separado o en mezcla, o bien en forma de mezclas madre.

30 Los antioxidantes adecuados son, por ejemplo, monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol; hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol; tocoferoles, por ejemplo α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E); tiodifeniléteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tio-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro; bisfenoles de alquilideno, por ejemplo compuestos de 2,2'-metileno-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol); O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butilo-4,4'-dihidroxidibenciléter, malonatos hidroxibencilados, por ejemplo malonato de dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencilo), compuestos aromáticos de hidroxibencilo, por ejemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenzo1, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenzo1, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-fenol; compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis-octilmercapto-6(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina; fosfonatos de bencilo, por ejemplo fosfonato de dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo; acilaminofenoles, amida de ácido 4-hidroxiláurico, anilida de ácido 4-hidroxiesteárico, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-carbamato de octilo; ésteres de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polivalentes; ésteres de ácido β-(5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polivalentes; ésteres de ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polivalentes; ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polivalentes; amidas de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, como por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina.

45 De modo particularmente preferente se usan fenoles estéricamente impedidos por separado o en combinación con fosfitos, siendo muy particularmente preferente el uso de N,N'-bis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionil]hexametilendiamina (por ejemplo Irganox® 1098 de BASF SE, Ludwigshafen. Alemania).

50 Ejemplos de filtros UV y agentes de protección lumínica adecuados son 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, como por ejemplo 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)benzotriazol; 2-hidroxibenzofenonas, como por ejemplo el derivado 4-hidroxil, 4-metoxil, 4-octoxil, 4-deciloil, 4-dodeciloil, 4-bencilo, 4,2',4'-trihidroxi, 2'-hidroxil-4,4'-dimetoxil; ésteres de ácidos benzoicos opcionalmente sustituidos, como por ejemplo salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcina, bis-(4-terc-butilbenzoil)resorcina, benzoilresorcina, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilo; acrilatos, como por ejemplo α-ciano-β,β-difenilacrilato de etilo, o bien isooctilo, α-carbometoxicinamato de metilo, cinamato de α-ciano-β-metil-p-metoxicinamato de metilo, o bien butilo, α-carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-(β-carbo-metoxi-β-cianovinil)-2-metil-indolina.

Como colorantes se utilizan preferentemente pigmentos inorgánicos, en particular dióxido de titanio, azul ultramar,

ES 2 935 520 T3

óxido de hierro, sulfuro de zinc u hollín, además de pigmentos orgánicos, preferentemente ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, así como colorantes, preferentemente nigrosina y antraquinonas.

Estabilizadores de poliamida adecuados son, por ejemplo, sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

5 Los coestabilizadores básicos adecuados son melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de Ca, estearato de Zn, behenato de Mg, estearato de Mg, ricinoleato de Na, palmitato de K, brenzocatequinato de antimonio o brenzocatequinato de estaño.

10 Los agentes de nucleación adecuados son, por ejemplo, ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico y ácido difenilacético, óxido de aluminio o dióxido de silicio, así como, de modo muy particularmente preferente, talco, no siendo esta lista exhaustiva.

15 Como adyuvantes de fluidez se utilizan preferentemente copolímeros de al menos una α -olefina con al menos un metacrilato o acrilato de un alcohol alifático. En este caso son particularmente preferidos copolímeros en los que la α -olefina está constituida por eteno y/o propeno y el metacrilato o el acrilato contiene grupos alquilo lineales o ramificados con 6 a 20 átomos de carbono como componente alcohólico. Se prefiere de modo muy especialmente preferente el acrilato de (2-etil)hexilo. Los copolímeros adecuados como adyuvantes de fluidez según la invención se caracterizan no sólo por su composición sino también por su bajo peso molecular. Por consiguiente, para las composiciones a proteger contra la degradación térmica según la invención, son adecuados sobre todo copolímeros que presentan un valor MFI medido a 190°C y una carga de 2,16 kg de al menos 100 g/10 min, preferiblemente al menos 150 g/10 min, de modo particularmente preferible al menos 300 g/10 min. El MFI (índice de flujo de fusión) sirve para la caracterización del flujo de una fusión de un termoplástico y está sujeto a las normas ISO 1133 o ASTM D 1238. El MFI, o bien todos los datos sobre el MFI en el ámbito de la presente invención, se refieren, o bien se midieron, o bien se determinaron uniformemente según la norma ISO 1133 a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg.

25 Los plastificantes a utilizar preferentemente son ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, aceites de hidrocarburo o N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Sin embargo, la presente invención también se refiere a productos, preferiblemente fibras, películas o cuerpos moldeados, obtenibles a partir de las composiciones descritas según la invención mediante moldeo por inyección o extrusión.

Los fosfinatos adecuados (componente B) se describen en el documento PCT/WO97/39053, al que se hace referencia expresa. Los fosfinatos de aluminio, calcio y zinc son fosfinatos particularmente preferidos.

30 Las sales preferidas de ácido fosforoso (componente C) son sales insolubles, o bien poco solubles en agua.

Las sales de ácido fosforoso particularmente preferidas son las sales de aluminio, calcio y zinc.

En el caso del componente C se trata, de forma particularmente preferida, de un producto de reacción de ácido fosforoso y un compuesto de aluminio.

35 Se prefieren los fosfitos de aluminio con los números CAS 15099-32-8, 119103-85-4, 220689-59-8, 56287-23-1, 156024-71-4, 71449-76-8 y 15099-32-8.

Los fosfitos de aluminio tienen preferentemente tamaños de partícula de 0,2-100 μ m

40 La producción de fosfitos de aluminio preferidos se efectúa mediante reacción de una fuente de aluminio con una fuente de fósforo y opcionalmente una plantilla en un disolvente a 20-200 °C durante un período de hasta 4 días. La fuente de aluminio y la fuente de fósforo se mezclan durante 1-4 h, se calientan en condiciones hidrotérmicas o a reflujo, se filtran, se lavan y se calientan, por ejemplo, a 110 °C.

Las fuentes preferidas de aluminio son isopropóxido de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio (por ejemplo, pseudoboehmita).

Las fuentes preferidas de fósforo son ácido fosforoso, fosfito de amonio (ácido), fosfitos alcalinos o fosfitos alcalinotérreos.

45 Los fosfitos alcalinos preferidos son fosfito disódico, hidrato de fosfito disódico, fosfito trisódico y el hidrogenofosfito de potasio.

El hidrato de fosfito disódico preferido es [®]Brüggolen H10 de la firma Brüggemann.

Las plantillas preferidas son 1,6-hexanodiamina, carbonato de guanidina o amoníaco.

El fosfito de calcio es el fosfito alcalinotérreo preferido.

50 La relación preferida de aluminio respecto a fósforo respecto a disolvente es en este caso 1:1:3,7 a 1:2,2:100 mol. La

relación de aluminio respecto a plantilla es 1:0 a 1:17 mol. El valor de pH preferido de la disolución de reacción es 3 a 9. El disolvente preferido es el agua.

5 En la aplicación se usa de manera particularmente preferida la misma sal de ácido fosfínico que de ácido fosforoso, es decir, por ejemplo dialquilfosfinato de aluminio junto con fosfito de aluminio o dialquilfosfinato de zinc junto con fosfito de zinc.

En el caso del componente G se trata preferiblemente de una sal alcalina, alcalinotérrica, de aluminio y/o zinc de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de carbono y/o productos de reacción de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de carbono con alcoholes polivalentes, como etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y/o pentaeritrita. De modo particularmente preferido se trata de estearato de aluminio, calcio o zinc o montanato de calcio.

10 Los fosfatos de arilo, fosfonatos, sales de ácido hipofosforoso, así como fósforo rojo, son adecuados preferentemente como agentes ignífugos adicionales.

En el caso de los fosfonitos, se prefieren los restos

15 R alquilo C₄-C₁₈ (lineal o ramificado), alquileo C₄-C₁₈ (lineal o ramificado), cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquileo C₅-C₁₂, arilo, o bien heteroarilo C₆-C₂₄, arileno, o bien heteroarileno C₆-C₂₄, que también pueden estar sustituidos;

R₁ un compuesto de estructura (V) o (VI) con

R₂ independientemente entre sí alquilo C₁-C₈ (lineal o ramificado), alcoxi C₁-C₈, ciclohexilo;

A enlace directo, O, alquileo C₁-C₈ (lineal o ramificado), alquilideno C₁-C₈ (lineal o ramificado) y

n 0 a 3

20 m 1 a 3

En el caso de fosfonitos son particularmente preferidos los restos

R ciclohexilo, fenilo, fenileno, bifenilo y bifenileno,

R₁ un compuesto de estructura (V) o (VI) con

R₂ independientemente entre sí alquilo C₁-C₈ (lineal o ramificado), alcoxi C₁-C₈, ciclohexilo

25 A enlace directo, O, alquilideno C₁-C₆ (lineal o ramificado) y

n 1 a 3

m 1 o 2.

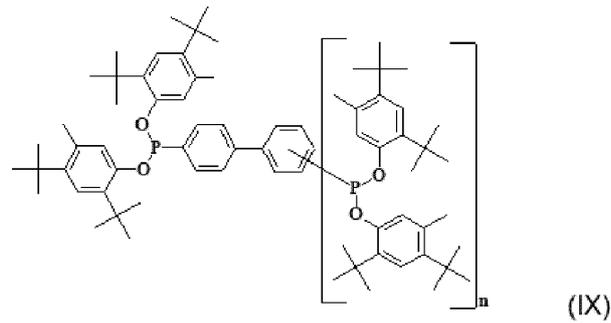
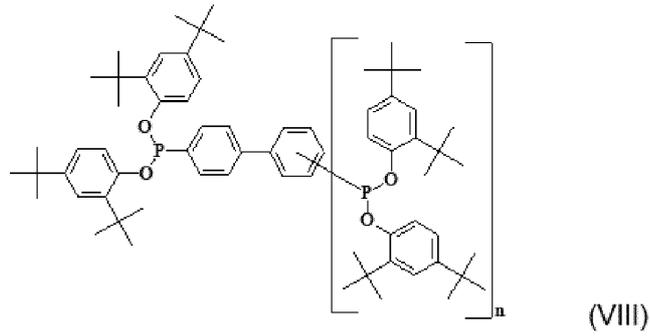
Además, se reivindican mezclas de compuestos según las reivindicaciones anteriores en combinación con fosfitos de Fórmula (VII)

30
$$P(OR_1)_3 \quad (VII)$$

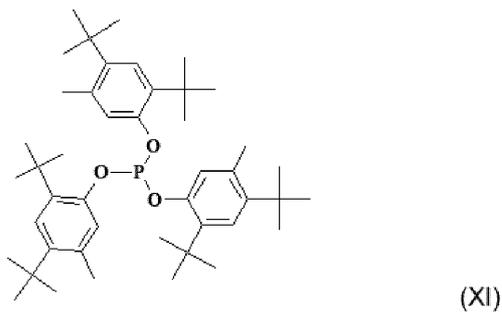
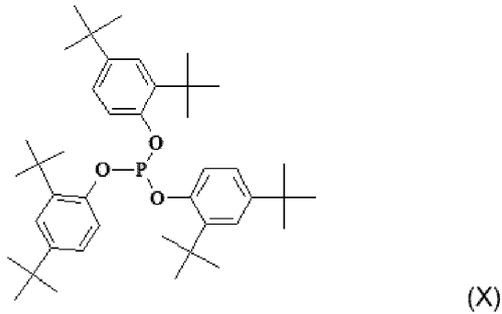
teniendo R₁ los significados indicados anteriormente.

35 Se da preferencia particular a compuestos que, basándose en las reivindicaciones anteriores, se preparan mediante una reacción de Friedel-Crafts de un compuesto aromático o heteroaromático, como benceno, bifenilo o difeniléter con trihaluros de fósforo, preferiblemente tricloruro de fósforo, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts como cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro férrico, etc., así como posterior reacción con los fenoles en los que se basan las estructuras (II) y (III). También se incluyen expresamente aquellas mezclas con fosfitos que se forman tras la secuencia de reacción mencionada a partir de trihaluro de fósforo excedente y los fenoles descritos anteriormente.

De este grupo de compuestos se prefieren a su vez las siguientes estructuras (VIII) y (IX):



pudiendo ascender n a 0 o 1 y pudiendo contener además estas mezclas opcionalmente proporciones del Compuesto (X), o bien (XI):



5

10

15

Como componente G son adecuados ésteres o sales de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga (ácidos grasos) que normalmente presentan longitudes de cadena de C₁₄ a C₄₀. En el caso de los ésteres se trata de productos de reacción de los ácidos carboxílicos mencionados alcoholes polivalentes comunes, como por ejemplo etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita. Las sales alcalinas o alcalinotérreas, o bien las sales de aluminio y zinc, son particularmente adecuadas como sales de los ácidos carboxílicos mencionados.

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

En el caso del componente G se trata preferiblemente de productos de reacción de ácidos de cera montana con etilenglicol.

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

En el caso del componente G se trata preferentemente de un producto de reacción de ácidos de cera montana con una sal de calcio.

5 En el caso de los productos de reacción se trata de manera particularmente preferida de una mezcla de monoéster de 1,3-butanodiol-cera montana, diéster de 1,3-butanodiol-cera montana, ácidos de cera montana, 1,3-butanodiol, montanato de calcio y la sal de calcio.

10 Los aditivos antes mencionados se pueden introducir en el material sintético en los más diversos pasos del procedimiento. De este modo, en el caso de poliamidas es posible mezclar los aditivos en la fusión de polímero ya al principio o al final de la polimerización/policondensación o en un proceso de composición siguiente. También existen procesos de elaboración en los que los aditivos se añaden más tarde. Esto se practica en particular en el caso de utilización de mezclas madre de pigmentos o aditivos. Además existe la posibilidad de aplicar por tambor aditivos, en particular en forma de polvo, sobre el granulado polimérico, calentado eventualmente debido al proceso de secado.

15 Finalmente, la invención también se refiere a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignífugos, caracterizado porque las masas de moldeo poliméricas ignífugas según la invención se procesan mediante moldeo por inyección (por ejemplo, máquina de moldeo por inyección tipo Aarburg Allrounder) y prensado, moldeo por inyección de espuma, moldeo por inyección a presión de gas interna, moldeo por soplado, fundición de película, calandrado, laminado o recubrimiento a temperaturas más altas para dar el cuerpo moldeado polimérico ignífugo.

Adicionalmente pueden estar contenidas carbodiimidas.

Ejemplos

1. Componentes utilizados

20 Poliamidas disponibles comercialmente (componente A):

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

Poliamida 6T/66: Zytel® HTN FE 8200 (firma DuPont, USA)

Poliamida 6: Durethan® B29 (Lanxess AG, D)

Poliamida 6T/6I (amorfa): Grivory® G21, EMS Grivory, CH

25 Poliamida 610: Ultramid® S, firma BASF AG, D

Agente ignífugo (componente B):

Sal de aluminio del ácido dietilfosfínico, en lo sucesivo denominado DEPAL

Agente ignífugo (componente C):

Sal de aluminio del ácido fosforoso, en lo sucesivo denominada PHOPAL

30 Comparación: MPP, polifosfato de melamina, Melapur® 200/70, firma BASF AG, D

Componente D:

Fibras de vidrio PPG HP 3610 de 10 µm de diámetro, 4,5 mm de longitud (firma PPG, NL),

Ésteres, o bien amidas aromáticas di- o tricarbóxicas (componente E):

Nylostab® S-EED (firma Clariant Produkte (Alemania) GmbH, D)

35 (*Nylostab S-EED corresponde a N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,3-bencenodicarboxamida)

Fosfonitos (componente F):

Sandostab® P-EPQ, firma Clariant Produkte (Alemania) GmbH, D

Componentes ceráceos (componente G):

Licomont® CaV 102 (sal de Ca del ácido de cera montana), firma Clariant Produkte (Alemania) GmbH, D

40 Licowax® E (éster de ácido de cera montana), Clariant Products (Alemania) GmbH, D

2. Producción, procesamiento y prueba de masas de moldeo de poliamida ignífugas

Los componentes ignífugos se mezclaron con el fosfonito, los lubricantes y los estabilizadores en la proporción

ES 2 935 520 T3

indicada en la tabla y se incorporaron a temperaturas de 260 - 310 °C en PA 6.6, o bien a 250 - 275 °C en PA 6, a través de la entrada lateral de una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz ZSE 27/44D). Las fibras de vidrio se añadieron a través de una segunda alimentación lateral. La hebra de polímero homogeneizada se extrajo, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

- 5 Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron para dar muestras de ensayo en una máquina de moldeo por inyección (tipo Arburg 320 C Allrounder) a temperaturas de masa de 250 a 300 °C y se examinaron y clasificaron respecto a propiedades ignífugas por medio del ensayo UL 94 (Underwriter Laboratories).

- 10 La fluidez de las masas de moldeo se determinó mediante determinación del índice de volumen de fusión (MVR) a 275 °C/2,16 kg. Valores más altos de MVR significan una mejor fluidez en el proceso de moldeo por inyección. Sin embargo, un fuerte aumento del valor de MVR también puede indicar una degradación del polímero.

A menos que se especifique lo contrario, todos los ensayos de la serie respectiva se llevaron a cabo en condiciones idénticas (programas de temperatura, geometrías de husillo, parámetros de moldeo por inyección, etc.) en aras de la comparabilidad.

- 15 Los resultados, en los que se usaron las mezclas de agente ignífugo-estabilizador según la invención, se enumeran en los Ejemplos B2-B3. Todas las cantidades se indican como % en peso y se refieren a la masa de moldeo de material sintético, incluidos los agentes ignífugos, los aditivos y los materiales de refuerzo.

Tabla 1: resultados de ensayo de PA 66 GF 30. V1-V3 y V3a son ejemplos comparativos, B2 es una masa de moldeo de poliamida según la invención, B3 es una masa de moldeo de poliamida no correspondiente a la invención

| | V1 | V2 | V3 | V3a | B2 | B3 |
|---|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| A: Poliamida 66 | 49,55 | 49,55 | 49,55 | 49,55 | 39,55 | 49,30 |
| A: Poliamida 6 | | | | | 10 | |
| D: Fibras de vidrio HP3610 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 20 | 12 | 15 | 15 | 17 | 17 |
| C: PHOPAL | | | | 5 | 3 | 7 |
| MPP | | 8 | 5 | | | |
| E: SEED | | | | | | 0,25 |
| G: CaV 102 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| P: P-EPQ | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| UL 94 0,4 mm | V-1 | V-0 | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 |
| GWFI [°C] | 850 | 960 | 960 | 960 | 960 | 960 |
| MVR 275 °C/2,16 kg | 4 | 21 | 12 | 5 | 13 | 12 |
| Eflorescencias* | no | claras | reducidas | no | no | no |
| Color | blanco | gris | gris | blanco | blanco | blanco |
| Superficie | rugosa | rugosa | rugosa | rugosa | lisa | lisa |
| CTI [Voltios] | 600 | 550 | 550 | 600 | 600 | 600 |
| Tenacidad al impacto [kJ/m ²] | 60 | 63 | 62 | 61 | 60 | 63 |
| Resiliencia [kJ/m ²] | 12 | 11 | 12 | 12 | 12 | 14 |
| * 14 días 100 % de humedad 70 °C | | | | | | |

- 20 Solo a través de la combinación según la invención de mezcla de poliamidas, fibras de vidrio, DEPAL y PHOPAL se obtienen masas de moldeo de poliamida que obtienen la clase de fuego UL 94 V-0 a 0,4 mm y al mismo tiempo presentan CTI 600 voltios, tenacidad al impacto superior a 60 kJ/m², resiliencia superior a 10 kJ/m², no muestran decoloraciones ni eflorescencias y muestran una superficie lisa. Mediante la adición de poliamida 6 (Ejemplo B2) y la adición de Nylostab SEED (Ejemplo B3 no correspondiente a la invención) se genera además una mejor fluidez (mayor MVR) y una superficie más atractiva. Mediante el uso de DEPAL sin PHOPAL (V1) no se obtiene V-0, mediante la combinación de DEPAL con MPP se obtiene V-0, pero la masa de moldeo de poliamida muestra decoloraciones y eflorescencias. Tampoco se obtiene un CTI de 600V.
- 25

ES 2 935 520 T3

Tabla 2: resultados de ensayo de PA 6 GF 30. V4-V6 son ejemplos comparativos, V4a-V6a son masas de moldeo de poliamida no correspondiente a la invención

| | V4 | V5 | V6 | V4a | V5a | V6a |
|---|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| A: Poliamida 6 | 49,55 | 49,55 | 49,55 | 49,55 | 49,55 | 49,30 |
| D: Fibras de vidrio HP3610 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 20 | 12 | 15 | 15 | 17 | 17 |
| C: PHOPAL | | | | 5 | 3 | 7 |
| MPP | | 8 | 5 | | | |
| E: SEED | | | | | | 0,25 |
| G: Cera E | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| P: P-EPQ | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| UL 94 0,4 mm | V-1 | V-0 | V-1 | V-1 | V-0 | V-0 |
| MVR 250 °C/2,16 kg | 5 | 12 | 9 | 5 | 5 | 11 |
| Eflorescencias* | no | claras | reducidas | no | no | no |
| Color | blanco | gris | gris | blanco | blanco | blanco |
| Superficie | rugosa | rugosa | rugosa | rugosa | rugosa | lisa |
| CTI [Voltios] | 600 | 550 | 500 | 600 | 600 | 600 |
| Tenacidad al impacto [kJ/m ²] | 61 | 59 | 60 | 63 | 63 | 65 |
| Resiliencia [kJ/m ²] | 11 | 9,8 | 10 | 11 | 11 | 14 |
| * 14 días 100 % de humedad 70 °C | | | | | | |

- 5 Los ensayos en poliamida 6 muestran un cuadro similar: solo a través de la combinación de poliamida 6 con fibras de vidrio, DEPAL, PHOPAL y SEED no correspondiente a la invención se obtienen masas de moldeo que presentan simultáneamente UL 94 V-0 a 0,4 mm, CTI 600V, no presentan cambios de color ni eflorescencias, presentan buena fluidez y buenos valores mecánicos.

Tabla 3: mezclas de Poliamida 66 / 6T/6I y poliamida 610

| | V7 | V8 | B7 | V7a | B9 | V8a |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A1: Poliamida 66 | 35,55 | | 35,55 | | 34,30 | |
| A2: Poliamida 6T/6I | 15 | | 15 | | 15 | |
| A3: Poliamida 610 | | 49,55 | | 49,55 | | 49,30 |
| D: Fibras de vidrio HP3610 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 15 | 12 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| C: PHOPAL | | | 5 | 5 | 5 | 5 |
| MPP | 5 | 8 | | | | |
| E: SEED | | | | | 0,25 | 0,25 |
| G: CaV 102 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| P: P-EPQ | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| UL 94 0,4 mm | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| MVR 275 °C/2,16 kg | 25 | 23 | 7 | 6 | 12 | 15 |
| Eflorescencias* | claras | claras | no | no | no | no |
| Color | blanco | gris | blanco | blanco | blanco | blanco |
| Superficie | rugosa | rugosa | rugosa | rugosa | rugosa | rugosa |
| CTI [Voltios] | 600 | 550 | 550 | 600 | 600 | 600 |

ES 2 935 520 T3

| | V7 | V8 | B7 | V7a | B9 | V8a |
|---|----|----|----|-----|----|-----|
| Tenacidad al impacto [kJ/m ²] | 60 | 65 | 62 | 61 | 60 | 63 |
| Resiliencia [kJ/m ²] | 12 | 13 | 12 | 12 | 12 | 14 |
| * 14 días 100 % de humedad 70 °C | | | | | | |

- 5 Los ensayos en poliamida 610 muestran un cuadro similar al observado en el caso de PA6: solo a través de la combinación de poliamida 6 con fibras de vidrio, DEPAL, PHOPAL y SEED (Ejemplo V8a) no correspondiente a la invención se obtienen compuestos de moldeo que simultáneamente presentan UL 94 V-0 a 0,4 mm, CTI 600V, no presentan cambios de color ni eflorescencias, presentan buena fluidez y buenos valores mecánicos.

En la mezcla de poliamida 66 y una poliamida amorfa parcialmente aromática (6T/6I), se observa una descomposición incipiente con DEPAL + MPP, identificable en un MVR muy elevado. Por el contrario, la combinación de DEPAL y PHOPAL según la invención muestra descomposición nula, UL 94 V-0 y CTI 600 V. La fluidez y la calidad de la superficie pueden mejorarse mediante la adición de SEED.

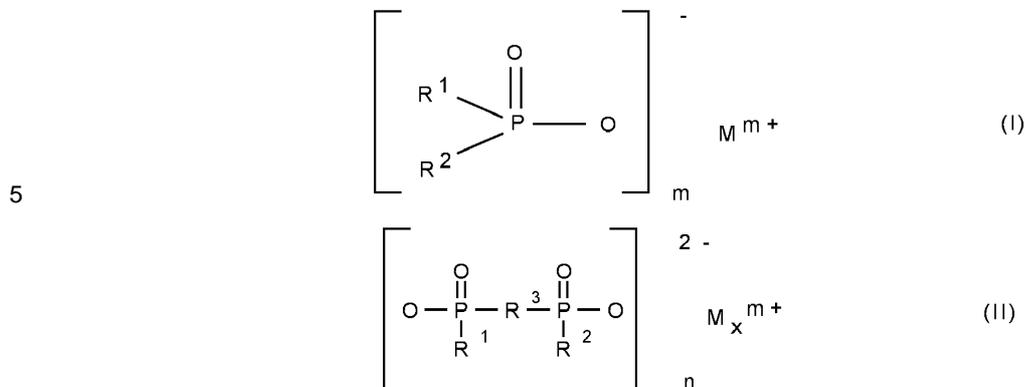
- 10 Tabla 4: resultados de ensayo PA6T/66 GF 30.

| | V9 | V10 | V9a | V10a |
|--|-------|-------|-------|-------|
| A: Poliamida 6T/66 | 57,55 | 54,55 | 57,55 | 54,30 |
| D: Fibras de vidrio HP3610 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 12 | 12 | 12 | 12 |
| MPP | | 3 | | |
| C: PHOPAL | | | 3 | 3 |
| D: SEED | | | | 0,25 |
| G: CaV 102 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| E: P-EPQ | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| UL 94 0,8 mm | V-1 | n.d.* | V-0 | V-0 |
| CTI [V] | 600 | n.d.* | 600 | 600 |
| MVR 325 °C/2,16 kg | 13 | n.d. | 8 | 17 |
| Tenacidad al impacto [kJ/m ²] | 40 | n.d. | 45 | 47 |
| Resiliencia [kJ/m ²] | 8 | n.d. | 12 | 13 |
| * Descomposición durante la extrusión, no se obtiene hebra de polímero | | | | |

- 15 El sistema DEPAL + MPP no se puede utilizar en poliamida 6T/66, ya se observa una descomposición severa durante la composición. La hebra de polímero se espuma y no es posible una granulación. La poliamida no correspondiente a la invención con DEPAL, PHOPAL y fibras de vidrio, por el contrario, es fácil de procesar y obtiene UL 94 V-0 y CTI 600 V. También aquí se pueden mejorar la fluidez y la calidad de la superficie mediante la adición de SEED.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliamida ignífuga que contiene como componente A 1 a 96 % en peso de una mezcla de poliamidas que contiene varias poliamidas termoplásticas, como componente B 2 a 25 % en peso de una sal de ácido dialquilfosfónico de la Fórmula (I) y/o de una sal de ácido difosfínico de la Fórmula (II) y/o sus polímeros,



donde

- R¹ y R² son iguales o diferentes y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado;
- R³ significa alquileno C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, alquilarileno C₇-C₂₀ o arilalquileno C₇-C₂₀;
- 10 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 significa 1 a 4;
- n significa 1 a 4;
- x significa 1 a 4,
- 15 presentan como componente C 1 a 20 % en peso de una sal de ácido fosforoso, como componente D 1 a 50 % en peso de material de relleno o de refuerzo, como componente E 0 a 2 % en peso de una carboxil(éster)amida, como componente F 0 a 1 % en peso de un fosfonito o de una mezcla de un fosfonito y un fosfito, y
- 20 como componente G 0 a 1 % en peso de un éster o una sal de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga (ácidos grasos) que presentan longitudes de cadena de C₁₄ a C₄₀, ascendiendo siempre la suma de los componentes a 100 % en peso.

2. Composición de poliamida ignífuga según la reivindicación 1, que contiene

- 15 a 91,9 % en peso de componente A,
- 5 a 20 % en peso de componente B,
- 25 2 a 10 % en peso de componente C,
- 1 a 50 % en peso de componente D,
- 0 a 2 % en peso de componente E,
- 0 a 1 % en peso de componente F y
- 0,1 a 1 % en peso de componente G.

30 3. Composición de poliamida ignífuga según la reivindicación 1 o 2, que contiene

- 16 a 91,8 % en peso de componente A,
- 5 a 20 % en peso de componente B,
- 2 a 10 % en peso de componente C,

- 1 a 50 % en peso de componente D,
 0 a 2 % en peso de componente E,
 0,1 a 1 % en peso de componente F y
 0,1 a 1 % en peso de componente G.
- 5 4. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene
 16 a 82,7% en peso de componente A,
 5 a 20 % en peso de componente B,
 2 a 10 % en peso de componente C,
 10 a 50 % en peso de componente D,
 10 0,1 a 2 % en peso de componente E,
 0,1 a 1% en peso de componente F y
 0,1 a 1% en peso de componente G.
5. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene
 26 a 72,7 % en peso de componente A,
 15 5 a 20 % en peso de componente B,
 2 a 10 % en peso de componente C,
 20 a 40 % en peso de componente D,
 0,1 a 2 % en peso de componente E,
 0,1 a 1 % en peso de componente F y
 20 0,1 a 1 % en peso del componente G.
6. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5. caracterizada por que el componente A es una mezcla de poliamidas que se selecciona a partir de poliamidas (PA) del grupo constituido por PA 6, PA 6,6, PA 4,6, PA 12, PA 6,10, PA 6T/66, PA 6T/6, PA 4T, PA 9T, PA 10T o copolímeros de poliamida.
7. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que en el caso del componente A se trata de una mezcla de polímeros a partir de poliamida 66 y poliamida 6.
8. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el componente A está constituido por al menos 75 % en peso de poliamida 66 y como máximo 25 % en peso de poliamida 6.
9. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que se trata de una mezcla de poliamida 66 y una poliamida amorfa, parcialmente aromática.
- 30 10. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que en el caso del componente B R¹ y R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo o n-pentilo.
- 35 11. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que en el caso del componente B R³ es metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metilfenileno, etilfenileno, terc-butilfenileno, metilnaftileno, etilnaftileno o terc-butilnaftileno; fenilmetileno, feniletileno, fenilpropileno o fenilbutileno.
- 40 12. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que en el caso de la sal de ácido fosforoso (componente C) se trata de fosfito de aluminio [Al(H₂PO₃)₃], fosfito de aluminio secundario [Al₂(HPO₃)₃], fosfito de aluminio básico [Al(OH)(H₂PO₃)₂*2aq], fosfito de aluminio tetrahidrato [Al₂(HPO₃)₃*4aq], fosfonato de aluminio, Al₇(HPO₃)₉(OH)₆(1,6-hexanodiamina)_{1.5}*12H₂O, Al₂(HPO₃)₃*xAl₂O₃*nH₂O con x = 2,27 - 1, y/o Al₄H₆P₁₆O₁₈.
13. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que en el caso de la sal de ácido fosforoso se trata de fosfito de aluminio de las Fórmulas (1), (2) y/o (3), donde

la Fórmula (1) comprende $Al_2(HPO_3)_3 \times (H_2O)_q$, y q significa 0 a 4,

la Fórmula (2) comprende $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \times (H_2O)_w$, y M significa iones de metales alcalinos,

z significa 0,01 a 1,5 e y significa 2,63 a 3,5, y v significa 0 a 2 y w significa 0 a 4;

la Fórmula (3) comprende $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \times (H_2O)_s$, y u significa de 2 a 2,99 y t significa de 2 a 0,01 y s significa 0 a 4,

y/o mezclas de fosfito de aluminio de la Fórmula (1) con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, mezclas de fosfito de aluminio de la Fórmula (3) con sales de aluminio, fosfito de aluminio $[Al(H_2PO_3)_3]$, fosfito de aluminio secundario $[Al_2(HPO_3)_3]$, fosfito de aluminio básico $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$, fosfito de aluminio tetrahidrato $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$, fosfonato de aluminio, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-hexanodiamina})_{1.5} \cdot 12H_2O$, $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ con $x = 2,27 - 1$ y/o $Al_4H_6P_{16}O_{18}$.

14. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que en el caso del material de relleno de refuerzo se trata de fibras de vidrio.

15. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que en el caso del componente E se trata de un derivado de una di- o tricarboxil(ester)amida.

16. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que en el caso del componente E se trata de N,N'-bispiperidinil-1,3-bencenodicarboxamida y/o N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,3-bencenodicarboxamida.

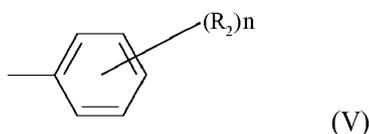
17. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que en el caso de las fosfonitas (componente F) se trata de aquellas de la estructura general



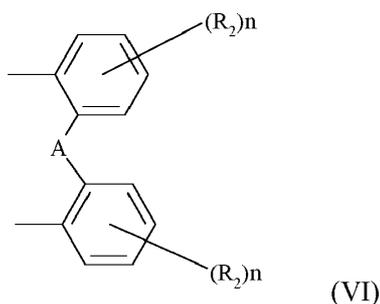
dónde

R es un resto orgánico mono- o polivalente alifático, aromático o heteroaromático, y

R₁ es un compuesto de la estructura (V)



o los dos restos R₁ forman un grupo puente de la estructura (VI)



con

A enlace directo, O, S, alquileo C₁-C₁₈ (lineal o ramificado), alquildeno C₁-C₁₈ (lineal o ramificado), en los que

R₂ significa independiente entre sí alquilo C₁-C₁₂ (lineal o ramificado), alcoxi C₁-C₁₂ y/o cicloalquilo C₅-C₁₂, y n significa 0 a 5, así como m significa 1 a 4.

18. Composición de poliamida ignífuga según una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada por que en el caso del componente G se trata de sales alcalinas, alcalinotérricas, de aluminio y/o zinc de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de carbono, y/o productos de reacción de ácidos grasos de cadena larga con 14 a 40 átomos de carbono con alcoholes polihídricos, por ejemplo, etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y/o pentaeritrita.

19. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignífugos, caracterizado por que las

composiciones de poliamida ignífugas según una de las reivindicaciones 1 a 18 se elaboran mediante moldeo por inyección, en particular mediante moldeo por inyección de espuma, mediante moldeo por inyección a presión de gas interna o mediante prensado, moldeo por soplado, fundición de película, calandrado, laminado o recubrimiento a temperaturas más altas para dar el cuerpo moldeado polimérico ignífugo.

- 5 20. Un artículo tridimensional que comprende la composición de poliamida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que a este respecto se trata de un cuerpo moldeado, en particular piezas moldeadas por inyección, masas y piezas de extrusión.