



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①① Número de publicación: **2 309 809**

⑤① Int. Cl.:
B41M 5/26 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **05801643 .7**
⑨⑥ Fecha de presentación : **14.10.2005**
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1817174**
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **15.08.2007**

⑤④ Título: **Masa de moldeo para la producción de objetos difícilmente inflamables, pigmento para la misma y su uso.**

③⑩ Prioridad: **15.10.2004 DE 10 2004 050 478**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

⑦③ Titular/es: **Chemische Fabrik Budenheim KG.**
Rheinstrasse 27
55257 Budenheim, DE

⑦② Inventor/es: **Futterer, Thomas;**
Nägerl, Hans-Dieter;
Mans Fibla, Vincens y
Wissemborski, Rüdiger

⑦④ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 309 809 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).

ES 2 309 809 T3

DESCRIPCIÓN

Masa de moldeo para la producción de objetos difícilmente inflamables, pigmento para la misma y su uso.

5 Es conocido añadir a materiales sintéticos ciertos agentes retardadores de la llama en la forma de partículas finas y dispersar estas partículas finas en todo el objeto de material sintético o en las zonas superficiales de éste. Por ejemplo, a partir del documento DE-A-101 45 093 es conocido usar ciertos polifosfatos de bases nitrogenadas orgánicas, tales como los de guanidina y melamina o derivados de melamina, como agentes ignífugantes en materiales sintéticos y como apresto ininflamable de materiales textiles. A partir del documento de solicitud de patente internacional WO
10 00/02869 se conocen ciertas sales de polifosfatos, como agentes ignífugantes en particular en poliamidas y poliésteres que se habían reforzado con fibras de vidrio. Otras bases nitrogenadas orgánicas usadas como agentes ignífugantes a partir de otros muchos documentos, orientándose la tendencia de las ramas industriales que se ocupan de esto, a emplear para esta finalidad agentes ignífugantes exentos de halógenos, tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio o cianurato de melamina.

15 Cuando estos agentes ignífugantes se distribuyen en materiales sintéticos termoplásticos exentos de halógenos, un efecto desventajoso puede consistir en que se modifican indeseadamente las propiedades del material sintético.

20 En muchos sectores de aplicación se desea hacer inscribibles o marcables con ayuda de una luz láser a objetos de materiales sintéticos, que habían sido hechos ininflamables, lo que producía dificultades en la realidad, en particular por cuanto que los agentes ignífugantes exentos de halógenos no mostraban ningún contraste suficiente, de tal manera que su utilización no se manifestó como útil en la práctica.

25 La misión que constituye el fundamento del invento consistió, por consiguiente, en obtener unas masas de moldeo de materiales sintéticos, que provean a los objetos de materiales sintéticos de una inscribibilidad con luz láser, sin que se empeoren esencialmente las propiedades del material sintético. La masa de moldeo conforme al invento, destinada a la producción de objetos difícilmente inflamables con una matriz a base de un material termoplástico y con un pigmento retardador de la llama en forma de partículas, dispersado en ella, está caracterizada porque el pigmento, bajo la influencia de una luz láser, modifica su color o el color de la matriz de material sintético, y porque el pigmento es
30 un producto de reacción de por lo menos una base nitrogenada orgánica, retardadora de la llama, exenta de halógenos, con una sal o una mezcla de sales, que se pueden hacer reaccionar con la base nitrogenada.

35 Como material de la matriz se pueden utilizar todos los materiales termoplásticos conocidos, eventualmente reforzados con fibras de vidrio, que se han descrito, por ejemplo, en la obra Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (tomo 15, página 457), y que en parte ya se habían utilizado hasta ahora para la marcación con luz láser. Unos materiales sintéticos adecuados son p.ej. un polietileno, un polipropileno, una poliamida, un poliéster, un poli(óxido de fenileno), un poliacetil, un poli(tereftalato de butileno), un poli(metacrilato), un poli(oximetileno), un poli(vinil-acetal), un poliestireno, un copolímero de un compuesto acrílico, butadieno y estireno (ABS), un copolímero de acrilonitrilo, estireno y un éster acrílico (ASA), un policarbonato, una poli(éter-sulfona), una poli(etil-éter-cetona), un poli
40 (cloruro de vinilo) y un poliuretano termoplástico.

Como poliésteres se prefieren ciertos polímeros termoplásticos con unidades de ésteres que se repiten en la cadena principal. Ejemplos de ellos son productos de policondensación de los ácidos naftaleno-dicarboxílicos, del ácido tereftálico, del ácido isoftálico, del ácido adípico, del ácido azelaico, del ácido sebáico, del ácido dodecanodioico y del ácido ciclohexano-dicarboxílico con alcoholes divalentes tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol y 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-di(hidroxiometil)-ciclohexano, bisfenol A, neopentilglicol, oligo- o poli(etilenglicoles), oligo- o poli(propilenglicoles), oligo o poli(tetrametil)-glicoles, mezclas de estos dioles, así como derivados de los mismos, que forman ésteres. Unos componentes de la matriz, especialmente preferidos, son un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) y copolímeros de bloques de poliéteres y poliésteres.

50 Como poliamidas entran en consideración ciertos polímeros termoplásticos con grupos de amidas de ácidos, que se repiten en la cadena principal, y ciertamente homopolímeros así como también copolímeros con otros grupos de comonomeros adicionales.

55 Ejemplos de ellas son una poli(amida de ácido hexameten-adípico), una poli(hexameten-amida de ácido azelaico), una poli(hexameten-amida de ácido sebáico), poli(hexameten-amida de ácido dodecanodioico), una poli(amida de ácido 11-amino-undecanoico) y una poli(bis-(p-amino-ciclohexil)-metano-amida de ácido dodecanoico), o los productos obtenidos mediante apertura del anillo de lactamas, p.ej. una poli(caprolactama) o poli(lauro lactama). También son apropiadas ciertas poliamidas sobre la base de ácido tereftálico o isoftálico como componentes ácidos y/o
60 de trimetil-hexameten-diamina o de bis-(p-amino-ciclohexil)-propano como componente diamínico, así como resinas de base de poliamidas, que se han preparado por copolimerización de dos o más de los polímeros antes mencionados o de componentes de ellos.

65 Los polímeros termoplásticos como partícipes en la mezcla para el material de la matriz pueden ser unos arbitrarios polímeros parcialmente cristalinos, cristalinos líquidos y amorfos.

ES 2 309 809 T3

Un poliuretano es especialmente adecuado debido a sus propiedades mecánicas muy valiosas y a los baratos métodos de elaboración. Los poliuretanos termoplásticos se conocen desde hace mucho tiempo a partir de numerosas publicaciones bibliográficas y de numerosos documentos de patentes.

5 Es extremadamente sorprendente el hecho de que los componentes salinos proporcionan, por una parte, un mejoramiento del contraste en el caso de la inscribibilidad o marcabilidad con luz láser y, por otra parte, al mismo tiempo un mejoramiento de la propiedad de ignifugación.

10 Los efectos conformes al invento del tipo arriba descrito se obtienen por medio del pigmento, que tiene, por una parte, propiedades retardadoras de la llama, y que, por otra parte, mediante absorción de la luz láser proporciona la inscribibilidad con luz láser. Este pigmento es un producto de reacción de por lo menos una base nitrogenada orgánica, retardadora de la llama, exenta de halógenos, con una sal o una mezcla de sales, capaz de reaccionar, que puede reaccionar con la base nitrogenada. La base nitrogenada orgánica es convenientemente melamina o un derivado de melamina, tal como cianurato de melamina, ortofosfato de melamina, ortofosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, borato de melamina, una sal con melamina de ésteres parciales de ácido fosfórico, una sal o varios de los compuestos oxigenados de fósforo, un polifosfato de amonio, fosfato de boro y combinaciones de éstos. Los agentes ignífugantes utilizados se pueden utilizar también en polímeros de triazina, melem, melam, urea, guanidina, etc.

20 Por una sal se entienden en este contexto, en el sentido del invento, unos compuestos, que en agua se disocian por lo menos parcialmente en cationes y aniones, o respectivamente que se componen de un radical de ácido y de un radical de base.

25 Cuando, por otra parte, se habla aquí de una modificación del color, ésta puede ser un viraje de un tono de color a otro, tal como, por ejemplo, de amarillo a rojo o de transparente a negro. En el sentido del invento, por este concepto se ha de entender también una modificación de la claridad, por ejemplo, de pardo claro a pardo oscuro, y también una modificación del color en la matriz de material sintético.

30 El concepto "en forma de partículas" debe de significar que el pigmento se presenta en forma de partículas sólidas, finas, refiriéndose los datos cuantitativos al tamaño medio de partículas (d_{50}) y al tamaño de partícula de las partículas primarias. El tamaño de las partículas primarias se sitúa en el intervalo desde los nanómetros hasta los micrómetros. Las partículas primarias adecuadas tienen un tamaño medio de partículas (d_{50}) menor que $10 \mu\text{m}$, de manera preferida menor que $5 \mu\text{m}$.

35 Los pigmentos de acuerdo con el invento, sin abandonar la idea del invento, pueden contener adicionalmente otros cationes, en particular los de elementos de los períodos 2° hasta 5° del grupo principal I del sistema periódico. También es posible añadir a los pigmentos adicionalmente óxidos inorgánicos y/u otros aditivos conferidores de color y/o aditivos usuales, que modifican determinadas propiedades, tales como agentes estabilizadores frente a los rayos UV, agentes estabilizadores frente al envejecimiento por exposición a la intemperie, para mejorar la estabilidad hidrolítica y acidolítica, agentes de deslizamiento, agentes auxiliares de desmoldeo, agentes de nucleación, materiales de carga, plastificantes y otros aditivos.

45 La elección de las sales se efectúa, por regla general, de tal manera que éstas tengan una absorción lo más intensa que sea posible en el intervalo de longitudes de onda de la luz láser que está a disposición.

Los intervalos de longitudes de onda de la luz láser empleada no están sujetos a ningún tipo de limitaciones. Unos láseres adecuados tienen, por ejemplo, una longitud de onda situada en el intervalo de 157 nm a 10,6 mm. A modo de ejemplo se citarán en este lugar el láser de CO_2 (10,6 mm) y el láser de Nd:YAG (1.064 nm) o láseres de UV pulsados.

50 Los láseres excímeros típicos tienen las siguientes longitudes de onda: láser excímero de F_2 (157 nm), láser excímero de ArF (193 nm), láser excímero de XeCl (308 nm), láser excímero de XeF (351 nm), láseres excímeros de Nd:YAG multiplicados en frecuencia con unas longitudes de onda de 532 nm (frecuencia duplicada), de 355 nm (frecuencia triplicada) o de 265 nm (frecuencia cuadruplicada). Se prefieren en particular los láseres de Nd:YAG (de 1.064 o respectivamente 532 nm) y de CO_2 . Las densidades de energía de los láseres empleados conforme al invento se sitúan por regla general en el intervalo de $0,3 \text{ mJ/cm}^2$ a 50 J/cm^2 , de manera preferida de $0,3 \text{ mJ/cm}^2$ a 10 J/cm^2 . En el caso de la utilización de láseres pulsantes, la frecuencia de la pulsación se sitúa por regla general en el intervalo de 1 a 30 kHz.

60 Son pigmentos en el sentido de esta memoria descriptiva los compuestos orgánicos o inorgánicos del tipo de sales o mezclas de compuestos del tipo de sales, que bajo la influencia de una fuente de luz láser modifican su color en el sitio iluminado.

65 Estos compuestos pueden ser sales clásicas con una estequiometría definida a base de uno o varios aniones con cationes que se derivan de uno o varios elementos, pero también se puede tratar de unos compuestos que están compuestos de una manera no estequiométrica. Se prefieren aniones de los ácidos carboxílicos orgánicos así como del ácido carbónico.

ES 2 309 809 T3

Los aniones no están sujetos a ninguna limitación, pero son aniones de los ácidos carboxílicos orgánicos, así como oxoaniones, con excepción de los fosfinatos y difosfinatos y/o de sus polímeros y/o aniones del ácido carbónico.

5 Se prefieren aquellas combinaciones, en cuyo caso el compuesto no iluminado absorbe dentro del intervalo de longitudes de onda de la luz utilizada.

Se prefieren además aquellas combinaciones, en cuyo caso mediante una variación de las relaciones molares de los cationes se puede ajustar el color propio del compuesto no iluminado.

10 En una forma de realización preferida del invento, el compuesto no iluminado tiene una claridad lo más alta que sea posible y un color propio lo menos intenso que sea posible. En este caso, el compuesto iluminado ha de tener una claridad lo más pequeña que sea posible y, a pesar de esto, deberá tener un color propio lo más pequeño que sea posible.

15 En otra forma de realización preferida del invento, el componente no iluminado ha de tener una claridad lo más alta que sea posible y un color propio lo más pequeño que sea posible, y por el contrario, el componente iluminado ha de tener un color propio lo más manifiesto que sea posible.

20 En una forma de realización preferida de la composición conforme al invento, los aniones del componente antes mencionado tienen la fórmula general $A_aO_o(OH)_y^{2-}$, en la que

los A significan = fósforo tri- o pentavalente, molibdeno tetravalente o wolframio hexavalente,

25 a, o y z significan, independientemente unos de otros, números enteros con unos valores de 1-20, e

y es un número entero con unos valores comprendidos entre 0 y 10.

30 En una adicional forma de realización preferida de la composición conforme al invento, el pigmento tiene por lo menos una combinación de dos elementos diferentes del conjunto que se compone de cobre, estaño, antimonio y hierro.

35 En una forma de realización especialmente preferida de la composición conforme al invento, el pigmento tiene aniones del ácido fosfórico(V) y/o del ácido fosforoso(III), sus productos de condensación o eventualmente con iones de hidróxidos adicionales y, como cationes, los de Cu y Fe o de Cu y Sn o de Cu y Sb o de Sn y Fe.

40 Como sales metálicas se utilizan preferiblemente las que tienen una estabilidad térmica especialmente alta, de tal manera que no tenga lugar ninguna descomposición debida a la incorporación en el polímero del producto combinado producido mediante dopaje. Se utilizan sales o ligandos con una estabilidad térmica de más que 200°C (pérdida de 2% en peso), de manera preferida con una estabilidad de más que 250°C (pérdida de 2% en peso), de manera especialmente preferida con una estabilidad de más que 300°C (pérdida de 2% en peso).

45 Las combinaciones de agentes ignífugantes de intensa luminosidad se obtienen mediante dopaje, reacción y mezcla de las bases nitrogenadas orgánicas con los compuestos metálicos. Por dopaje se entiende tanto la preparación de unas mezclas de uno o varios de los componentes sólidos antes mencionados en el estado pulverulento, así como también la mezcla de uno o varios de los componentes sólidos antes mencionados en una forma disuelta o suspendida, con una subsiguiente desecación del producto pulverulento.

50 Los productos conformes al invento tienen todos ellos unas propiedades tanto retardadoras de la llama como también inscribibles con luz láser.

55 El invento se refiere también a los pigmentos destinados a la producción de objetos de materiales sintéticos, que son al mismo tiempo retardadores de la llama e inscribibles con luz láser, que tienen las características anteriormente indicadas para las masas de moldeo. De igual manera, el invento se refiere a la utilización de pigmentos con las características indicadas para la producción de objetos de materiales retardadores de la llama y que son inscribibles con luz láser, en particular de aquéllos que se componen de materiales termoplásticos.

Ejemplo 1

60 Un pigmento para una masa de moldeo conforme al invento se preparó de la siguiente manera:

65 El hidróxido de cobre (1 mol) y el ácido isocianúrico (1 mol) se disponen previamente con agua en un mezclador y se entremezclan mediando agitación. En este caso tiene lugar una reacción de neutralización con la formación de una sal. Después de 30 min se añaden la melamina (10 moles) y el ácido cianúrico (10 moles) en la relación exacta de 1:1. La mezcla total se agita durante 1 h y a continuación se seca a 110°C bajo vacío.

Con la siguiente receta, a partir del pigmento obtenido se obtuvo una masa de moldeo conforme al invento. De ésta se determinaron la estabilidad frente a la llama y la inscribibilidad con luz láser.

ES 2 309 809 T3

Como láser se utilizó un láser de Nd-YAG (longitud de onda 1.064 nm) usual en el comercio. Los valores del contraste se determinaron con ayuda de una cámara digital montada sobre un microscopio y de un software (programa lógico) para la evaluación de imágenes. La estabilidad frente a la llama se determinó con ayuda de una caja UL de acuerdo con la norma UL 94. Los valores de CTI se comprobaron correspondientemente a las normas DIN IEC 5 60.112/VDE 0.303 parte 1, RAL 7.035.

10	Poliamida 6,6/6 (relación molar 1:1)	88 % en peso
15	Cianurato de melamina (tal como se ha preparado anteriormente)	12 % en peso
	UL94	VO
20	Contraste (valor de K)	4,2
	CTI	520

Los objetos obtenidos en este caso a partir de las masas de moldeo termoplásticas, se distinguen tanto por su excelente estabilidad frente a la llama (son autoextinguibles) así como también por unos altos valores del contraste (valor de K) al ser inscritos con luz láser.

Ejemplo 2

30 Un pigmento para una masa de moldeo conforme al invento se preparó de la siguiente manera:

Un reactor con una capacidad de 50 l, equipado con un mecanismo agitador, se carga con 29,25 l de agua pura. Se añade el ácido ortofosfórico (74,75 moles) mediando agitación a la temperatura ambiente. A causa de la reacción exotérmica sube la temperatura en el contenido del reactor y se mantiene en 50°C durante 10 min. A continuación, se 35 añade la melamina (74,75 moles) lentamente mediando agitación y se impide una formación de grumos. Después de que se hubo obtenido una suspensión homogénea, se añade el hidróxido de cobre (7,47 moles) a la mezcla. La mezcla total se agita durante 1 h a 100°C, a continuación se aumenta la temperatura y se seca bajo vacío.

40 El ortofosfato de melamina dopado, que se ha obtenido de esta manera, se hizo reaccionar en un horno a 340°C para dar un polifosfato de melamina. El producto se molió a continuación hasta una finura de 5 micrómetros.

	Poliamida	50 % en peso
45	Fibras de vidrio	30 % en peso.
	Cianurato de melamina	10 % en peso
50	Polifosfato de melamina (tal como se ha preparado anteriormente)	10 % en peso
55	UL94	VO
	Contraste (valor de K)	2,8
60	CTI	590

También esta masa de moldeo proporcionó una estabilidad frente a la llama y una inscribibilidad con luz láser excelentes (valor de K).

65

ES 2 309 809 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Masa de moldeo para la producción de objetos difícilmente inflamables con una matriz a base de un compuesto termoplástico y con un pigmento retardador de la llama en forma de partículas, que está dispersado en ella, **caracterizada** porque el pigmento modifica su color o el color de la matriz de material sintético bajo la influencia de una luz láser, y porque el pigmento es un producto de reacción de por lo menos una base nitrogenada orgánica retardadora de la llama, exenta de halógenos, con una sal o una mezcla de sales, que se pueden hacer reaccionar con la base nitrogenada orgánica.

10 2. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque su pigmento tiene un tamaño medio de partículas (d_{50}) menor que $10 \mu\text{m}$, de manera preferida menor que $5 \mu\text{m}$.

15 3. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque su pigmento contiene como aniones unos compuestos de tipo salino con oxoaniones, con la excepción de fosfinatos y difosfinatos, y/o sus polímeros, aniones de ácidos carboxílicos orgánicos o aniones del ácido carbónico.

20 4. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque su pigmento contiene como aniones oxoaniones fosforados, en particular oxoaniones de fosfato, oxoaniones condensados de fosfato, fosfonato y fosfito, y oxoaniones mixtos de hidróxido y fosfato, y/o aniones de cianurato.

25 5. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizada** porque los aniones del pigmento poseen la fórmula general $A_aO_o(OH)_y^{2-}$, en la que la que A significa fósforo tri- o pentavalente, molibdeno tetravalente o wolframio hexavalente, a , o y z significan, independientemente unos de otros, unos números enteros, situados en el intervalo de 1 a 20, e y es un número entero comprendido entre 0 y 10.

30 6. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque los cationes de su pigmento se componen de cobre, estaño, antimonio, hierro y/o boro.

35 7. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque los aniones de las sales se componen de ácido fosfórico(V) y/o de ácido fosforoso(III), o de sus productos de condensación, eventualmente con otros iones de hidróxido adicionales, y los cationes se componen de Cu y Fe o de Cu y Sn o de Cu y Sb o de Sn y Fe.

40 8. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque las sales del pigmento se escogen de tal manera que el pigmento no iluminado absorba en el intervalo de la longitud de onda que se ha utilizar.

45 9. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque su matriz termoplástica se compone de un polipropileno, un polietileno, una poliamida, un poli(tereftalato de butileno), un poli(tereftalato de etileno), un poliéster, un poli(óxido de fenileno), un poliacetil, un poli(metacrilato), un poli(oximetileno), un poli(vinil-acetal), un poliestireno, un copolímero de un compuesto acrílico, butadieno y estireno (ABS), un copolímero de acrilonitrilo, estireno y un éster acrílico (ASA), un policarbonato, una poli(éter-sulfona), una poli(éter-cetona), un poli(cloruro de vinilo), un poliuretano termoplástico y/o sus copolímeros y/o sus mezclas.

50 10. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque la base nitrogenada orgánica, exenta de halógenos, comprende melamina, cianurato de melamina, ortofosfato de melamina, ortofosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, borato de melamina, una sal con melamina de ésteres parciales de ácido fosfórico, otras sales de los compuestos oxigenados de fósforo tri- o penta-valentes, un polifosfato de amonio, fosfato de boro y/o combinaciones de éstos, así como eventualmente en mezcla con agentes sinérgicos, tales como pentaeritritol, di(pentaeritritol), THEIC, polímeros de triazina, urea, guanidina, melem, melam, o sales de ácidos fosfónicos.

55 11. Utilización de un pigmento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, para la producción de objetos de materiales sintéticos difícilmente inflamables e inscribibles con luz láser, en particular los que se componen de materiales termoplásticos.

60 12. Pigmento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de materiales sintéticos que son al mismo tiempo difícilmente inflamables e inscribibles con luz láser.

65

65