

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 876**

51 Int. Cl.:

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2015 E 15158161 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.01.2022 EP 3133112**

54 Título: **Masas de moldeo termoplásticas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.04.2022

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**ENDTNER, JOCHEN;
WAMBACH, WOLFGANG y
BIENMÜLLER, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

ES 2 905 876 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

Masas de moldeo termoplásticas

5 La invención se refiere a composiciones así como a masas de moldeo termoplásticas que van a prepararse a partir de las mismas y a productos que se basan a su vez en las mismas con al menos un poli(tereftalato de alquileno) o poli(tereftalato de cicloalquileno), al menos una sal de ácido fosfínico orgánica y/o al menos una sal de ácido difosfínico orgánica y al menos una sal de fosfato inorgánica.

10 **Estado de la técnica**

Por el documento WO 2012/139990 A1 se conocen masas de moldeo termoplásticas reforzadas, ignífugas, resistentes a la corriente de fuga a base de poli(tereftalatos de alquileno), que además de un agente ignífugo de compuestos que contienen nitrógeno o que contienen fósforo contienen también una poliolefina del grupo de polietileno, polipropileno y copolímeros de polipropileno. Si bien estas se caracterizan por resistencias a la corriente de fuga elevada, sin embargo en perjuicio de las propiedades mecánicas, tal como por ejemplo la resistencia a la tracción. El uso de poliolefinas como polímero de adición incluye además el riesgo de que deben aceptarse reducciones en las ventajas típicas para los poli(tereftalatos de alquileno) tal como por ejemplo una alta tensión superficial y una alta estabilidad de color en el caso de carga térmica.

20 El documento DE 11 2006 001824 T5 divulga composiciones de resina ignífugas con propiedades eléctricas mejoradas, que comprenden (A) una resina base, (B) un agente ignífugo que contiene halógeno, (C) al menos una sal de un ácido orgánico o inorgánico, seleccionada del grupo que está constituido por (C1) una sal de un ácido fosfínico orgánico y (C2) una sal de un oxoácido y un compuesto básico que contiene nitrógeno, y (D) un agente que mejora las propiedades eléctricas, en donde el agente que mejora las propiedades eléctricas (D) comprende al menos una parte constituyente seleccionada del grupo que está constituido por una resina del tipo olefina, una resina que contiene flúor y un compuesto metálico con un elemento del grupo 4 del sistema periódico de los elementos.

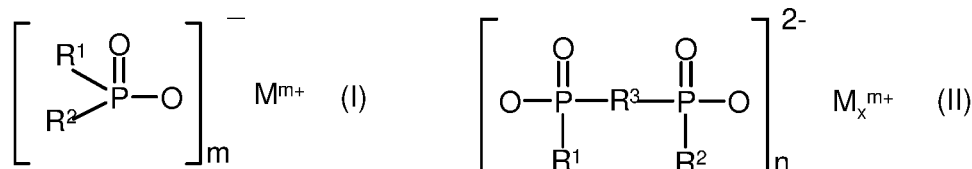
30 El documento DE 101 96 299 T1 describe composiciones de resina ignífugas, que comprenden una resina base y un agente ignífugo que comprende (A) un hidrogenofosfato de calcio y (B) al menos una parte constituyente seleccionada de (B1) un compuesto de fósforo, (B2) un compuesto de nitrógeno, (B3) un compuesto de boro (tal como un borato metálico), (B4) un compuesto de silicio (tal como un (poli)organosiloxano o zeolita) y (B5) un compuesto de metal (tal como un hidróxido de metal u óxido de metal). Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar masas de moldeo termoplásticas basadas en poli(tereftalato de alquileno) o poli(tereftalato de cicloalquileno) resistentes a la inflamación con resistencia a la corriente de fuga elevada, que pudieran pasar sin el uso de poliolefinas y a partir de esto pudieran prepararse productos que en comparación con masas de moldeo sin resistencia a la corriente de fuga no mostrarán ninguna pérdida en las propiedades mecánicas, en particular la resistencia, y además no mostrarán tampoco ningún empeoramiento en el comportamiento en fuego.

40 **Invención**

La solución para el objetivo y objeto de la invención son composiciones así como masas de moldeo termoplásticas que van a prepararse a partir de las mismas que contienen

45 A) al menos un poli(tereftalato de alquileno) o poli(tereftalato de cicloalquileno),

B) al menos una sal de ácido fosfínico orgánica de la fórmula (I) y/o al menos una sal de ácido difosfínico orgánica de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



50

en las que

55 R^1 , R^2 son iguales o diferentes y representan un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, y/o representan arilo C_6 - C_{14} ,

R^3 representa alquileno C_1 - C_{10} lineal o ramificado, arileno C_6 - C_{10} o alquilo C_1 - C_6 -arileno- C_6 - C_{10} o arilo C_6 - C_{10} -alquileno C_1 - C_6 ,

representando M aluminio, cinc o titanio,

60

representando m un número entero en el intervalo de 1 a 4;

representando n un número entero en el intervalo de 1 a 3, y

5 x representa 1 y 2,

pudiendo adoptar n, x y m en la fórmula (II) al mismo tiempo solo números enteros de modo que la sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) no esté cargada como un todo, y

10 C) al menos una sal de fosfato inorgánica del grupo de los hidrogenofosfatos metálicos, de los fosfatos de dihidrógeno metálicos, de los dihidrogenopirofosfatos metálicos y/o de los pirofosfatos metálicos, en donde el metal representa magnesio.

15 Sorprendentemente muestran los productos a base de las composiciones de acuerdo con la invención en comparación con el estado de la técnica también sin el uso de poliolefinas una resistencia a la corriente de fuga al menos alta de manera equivalente, sin embargo ninguna pérdida en los valores característicos mecánicos de la resistencia a la flexión, alargamiento de fibra de borde o la resistencia al choque según IZOD.

20 Para el aclaramiento se destaca que están comprendidos en el contexto de esta invención todas las definiciones y parámetros expuestos a continuación, mencionados en general o en intervalos de preferencia en combinaciones discretionales.

25 Se indica además de ello a modo de aclaración que la resistencia a la flexión es en la mecánica técnica un valor para una tensión de flexión en un componente solicitado en lo que a flexión se refiere, al superarse la cual se produce el fallo debido a rotura del componente. Describe la resistencia de una pieza de trabajo, la cual se opone a su flexión o su rotura. En la prueba de flexión a corto plazo de acuerdo con ISO 178 se disponen cuerpos de prueba en forma de viga, en este caso con las dimensiones 80 mm • 10 mm • 4,0 mm en los extremos sobre dos marcos y se cargan en el centro con un punzón de flexión (Bodo Carlowitz: Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, 6ª edición, editorial Giesel-Verlag für Publizität, 1992, págs. 16-17).

30 De acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/Biegeversuch>" se determina el módulo de flexión en el ensayo de flexión de 3 puntos, posicionándose una muestra de prueba en dos soportes y cargándose en el centro con un punzón de prueba. El módulo de flexión se calcula entonces de acuerdo con la fórmula (III) en caso de una prueba plana del siguiente modo:

35

$$E = l_v^3(X_H - X_L) / 4 D_L b a^3 \quad (III)$$

40 en donde E = módulo de flexión en kN/mm²; l_v = anchura de apoyo en mm; X_H = fin de la determinación de módulo de flexión en kN; X_L = inicio de la determinación de módulo de flexión en kN; D_L = flexión en mm entre X_H y X_L; b = anchura de muestra en mm; a = grosor de muestra en mm.

45 La resistencia al impacto describe la capacidad de un material para absorber energía de choque y la energía de impacto sin romperse. La resistencia al impacto se calcula como la relación entre trabajo de impacto y sección transversal del cuerpo de prueba (unidad de medida kJ/m²).

50 Mediante diferentes tipos de la prueba de flexión por impacto (Charpy, Izod) puede determinarse la resistencia al impacto. A diferencia de la resistencia a la flexión por impacto, durante la resistencia al impacto no se introducen muescas en el cuerpo de prueba. La resistencia al impacto de Izod se determinó en el marco de la presente invención de acuerdo con la norma ISO 180-1U en probetas recién inyectadas de las dimensiones 80 mm • 10 mm • 4 mm.

55 La resistencia a la corriente de fuga caracteriza la resistencia al aislamiento de la superficie (camino de fuga) de sustancias aislantes, en particular con la acción de la humedad e impurezas. Esta define la corriente de fuga máxima, que debe ajustarse en las condiciones de prueba normalizadas (tensión predeterminada, material de capa conductora) en una disposición de prueba definida (distancia de electrodos, forma de electrodos). La resistencia a la corriente de fuga se indica con el valor CTI (en inglés, *Comparative Tracking Index*). El valor CTI dice hasta que tensión el material base no muestra ningún seguimiento, cuando se aplican por goteo 50 gotas de soluciones de electrolito normalizadas (A o B, de manera correspondiente a esto el valor KA o KB). Se mide sobre la superficie, cayendo cada 30 segundos una gota entre dos electrodos de platino. El criterio de suspensión es una corriente de fuga de > 0,5 A. Particularidades con respecto al procedimiento de medición del valor CTI están reguladas en IEC 60112.

60

El caudal volumétrico de masa fundida (en inglés MVR = *Melt Volume-flow Rate* o denominada anteriormente y hasta el día de hoy a menudo informalmente como *Melt Volume Rate* o MVI = *Melt Volume Index*) sirve para la caracterización del comportamiento de flujo (prueba de masas de moldeo) de un termoplástico en determinadas condiciones de presión y temperatura. La determinación del caudal de flujo másico de masa fundida se produce de

forma análoga al caudal volumétrico de masa fundida y se diferencia en el resultado de medición por la densidad de masa fundida. La MVR es una medida de la viscosidad de una masa fundida de material plástico. A partir de esta puede concluirse sobre el grado de polimerización, o sea el número promedio de unidades monoméricas en una molécula.

5 La MVR según la norma ISO 1133 se determina en el marco de la presente invención por medio de un reómetro capilar, fundiéndose el material (granulado o polvo) en un cilindro que puede calentarse y se presiona con una presión producida mediante la carga de revestimiento a través de una boquilla definida (capilares). Se determina el volumen o masa que sale de la masa fundida polimérica (del denominado material extrudido) como función del tiempo. Una
10 ventaja esencial del caudal volumétrico de masa fundida se encuentra en la medición sencilla del recorrido del émbolo con diámetro de émbolo conocido para la determinación del volumen de masa fundida que ha salido. Tiene validez: $MVR = \text{volumen}/10\text{min}$. La unidad para la MVR es $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

15 "Alquilo" se refiere en el marco de la presente invención a un grupo hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada. En algunas formas de realización se usa un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Este puede denominarse como un "grupo alquilo inferior". Son grupos alquilo preferentes metilo (Me), etilo (Et), propilo, en particular n-propilo e iso-propilo, butilo, en particular n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, *terc*-butilo, grupos pentilo, en particular n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, grupos hexilo y similares. Lo mismo se aplica al término polialquileno.

20 "Ariilo" se refiere en el marco de la presente invención a un sistema anular de hidrocarburo monocíclico aromático o a un sistema anular policíclico, en el cual hay condensados dos o más anillos de hidrocarburo aromáticos, o al menos un anillo de hidrocarburo aromático monocíclico, el cual está fusionado con uno varios anillos cicloalquilo y/o cicloheteroalquilo. En formas de realización de acuerdo con la invención arilo o arileno es un grupo arilo con 6 a 14 átomos de carbono. Grupos arilo preferentes con un sistema anular aromático carbocíclico son fenilo, 1-naftilo (bicíclico), 2-naftilo (bicíclico), antraceniilo (tricíclico), fenantrenilo (tricíclico), pentaceniilo (cinco-cíclico) y grupos
25 similares. Otros grupos arilo preferentes son benzodioxanilo, benzodioxolilo, cromanilo, grupos indolinilo y similares. En algunas formas de realización los grupos arilo, como se describe en el presente documento, pueden estar sustituidos. En algunas formas de realización un grupo arilo puede presentar uno o varios sustituyentes.

30 "Alquilarilo" en el sentido de la presente invención significa un grupo alquilo-arilo, estando ligado el grupo alquilarilo de forma covalente a la estructura química definida a través del grupo alquilo. Un grupo alquilarilo preferente de acuerdo con la invención es el grupo bencilo ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$). Los grupos alquilarilo de acuerdo con la presente invención pueden estar opcionalmente sustituidos, es decir, puede estar sustituido el grupo arilo y/o el grupo alquilo. A diferencia de ello
35 "arilalquilo" en el sentido de la presente invención significa un grupo arilo-alquilo, estando ligado el grupo arilalquilo de forma covalente a la estructura química definida a través del grupo arilo.

Componente A)

40 Los poli(tereftalatos de alquileno) o poli(tereftalatos de cicloalquileno) que van a usarse de acuerdo con la invención como componente A) pueden prepararse de acuerdo con diferentes procedimientos, sintetizarse a partir de diferentes componentes y equiparse en el caso de aplicación especial solos o en combinación con diferentes agentes auxiliares de preparación, estabilizadores, partes de aleación polimérica (por ejemplo, elastómeros) o también materiales de refuerzo (como, por ejemplo materiales de relleno minerales o fibras de vidrio) y dado el caso otros aditivos, dando lugar a materiales con combinaciones de propiedades especialmente ajustadas. Se adecuan también mezclas con
45 proporciones de otros polímeros, pudiendo usarse dado el caso uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de los polímeros pueden mejorarse en caso de necesidad mediante adición de elastómeros.

Los poli(tereftalatos de alquileno) o poli(tereftalatos de cicloalquileno) preferentes pueden prepararse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados con capacidad de reacción) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C de acuerdo con métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, página 695 y siguientes, editorial Carl-Hanser Verlag, Múnich, 1973).

Los poli(tereftalatos de alquileno) o poli(tereftalatos de cicloalquileno) preferentes contienen al menos el 80 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol, con respecto al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos el 80 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol, con respecto al componente diol, de restos de 1,4-ciclohexanodimetanol y/o etilenglicol y/o propanodiol-1,3 (en el caso de poli(tereftalato de propileno)) y/o butanodiol-1,4.

Los poli(tereftalatos de alquileno) o poli(tereftalatos de cicloalquileno) preferentes pueden contener, además de restos de ácido tereftálico, hasta el 20 % en mol de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o restos de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, en particular restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico.

65 Los poli(tereftalatos de alquileno) o poli(tereftalatos de cicloalquileno) preferentes pueden contener, además de 1,4-ciclohexanodimetanol o bien etilenglicol o bien 1,3-propanodiol o bien 1,4-butanodiol-1,4, hasta el 20 % en mol de

5 otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o hasta el 20 % en mol de dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, preferentemente restos de 1,3-propanodiol, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,5, 2-etilhexanodiol-1, 3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

10 Son particularmente preferentes poli(tereftalatos de alquileo) o poli(tereftalatos de cicloalquileo), los cuales se preparan únicamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados con capacidad de reacción, en particular sus ésteres de dialquilo, y 1,4-ciclohexanodimetanol y/o etilenglicol y/o 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol, en particular preferentemente tereftalato de poli-1,4-ciclohexanodimetanol, tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno y mezclas de los mismos.

15 Los poli(tereftalatos de alquileo) o poli(tereftalatos de cicloalquileo) preferentes son también copoliésteres, que se preparan a partir de al menos dos de los componentes ácidos anteriormente mencionados y/o a partir de al menos dos de los componentes alcohólicos anteriormente mencionados. Copoliésteres particularmente preferentes son tereftalatos de poli(etilenglicol/1,4-butanodiol).

20 Los poli(tereftalatos de alquileo) o poli(tereftalatos de cicloalquileo) tienen en general una viscosidad intrínseca en el intervalo de 30 a 150 cm³/g, preferentemente en el intervalo de 40 a 130 cm³/g, de manera especialmente preferente en el intervalo de 50 a 100 cm³/g en cada caso medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C. La viscosidad intrínseca IV, también denominada índice de Staudinger o viscosidad límite, es proporcional a la masa molecular media según la ecuación de Mark-Houwink y es la extrapolación del coeficiente de viscosidad VN para el caso de concentraciones de polímero que desaparecen. Puede estimarse a partir de una serie de mediciones o mediante el uso de procedimientos de aproximación adecuados (por ejemplo, Billmeyer). El VN [ml/g] se obtiene a partir de la medición de la viscosidad de la solución en el viscosímetro capilar, por ejemplo, viscosímetro de Ubbelohde. La viscosidad de la solución es una medida del peso molecular medio de un material plástico. La determinación se realiza sobre el polímero disuelto, usándose distintos disolventes (ácido fórmico, m-cresol, tetracloroetano, fenol, 1,2-diclorobenceno, etc.) y concentraciones. Por medio del coeficiente de viscosidad VN es posible un control de las propiedades de procesamiento y de uso de los plásticos. Una sollicitación térmica del polímero, procesos de envejecimiento o la influencia de agentes químicos, efecto de la intemperie y luz pueden evaluarse mediante mediciones comparativas. El procedimiento está estandarizado para materiales plásticos comunes, en el marco de la presente invención de acuerdo con DIN ISO 1628-5 para poliéster. Véase para ello también: <http://de.wikipedia.org/wiki/Viskosimetrie> y "<http://de.wikipedia.org/wiki/Mark-Houwink-Gleichung>".

35 Los tereftalatos de polialquileo o tereftalatos de policicloalquileo a usar de acuerdo con la invención como componente A) pueden usarse también mezclados con otros poliésteres y/u otros polímeros.

40 A los tereftalatos de polialquileo o tereftalatos de policicloalquileo a usar como componente A) pueden añadirse durante la producción de compuestos aditivos habituales, en particular agentes de desmoldeo, mezclados en la masa fundida.

45 El experto entiende con producción de compuestos (del inglés: *Compound* = "mezcla") un término de la tecnología de los materiales plásticos, que se equipara con el procesamiento de material plástico y describe el proceso de ennoblecimiento de materiales plásticos mediante adición por mezclado de sustancias de adición (materiales de relleno, aditivos, etc.) para la optimización dirigida de los perfiles de propiedades. La producción de compuestos se produce preferentemente en extrusoras, de manera particularmente preferente en extrusoras de doble husillo de marcha en el mismo sentido, extrusoras de doble husillo de marcha en sentido opuesto, extrusoras de rodillos planetarios o co-amasadoras y comprende las operaciones de procedimiento transporte, fusión, dispersión, mezclado, desgasificación y generación de presión.

50 Como componente A) se usa preferentemente al menos un poli(tereftalato de alquileo) a seleccionar de entre poli(tereftalato de etileno) [número CAS 25038-59-9] o poli(tereftalato de butileno) [número CAS 24968-12-5], en particular poli(tereftalato de butileno) (PBT).

55 Alternativamente se usa como componente A) preferentemente tereftalato de poli-1,4-ciclohexanodimetanol [número CAS 25037-99-4] como tereftalato de policicloalquileo.

60 **Componente B)**

Las sales de ácido fosfínico orgánicas a usar de acuerdo con la invención como componente B), de la fórmula (I) indicada arriba y/o las sales de ácido difosfínico orgánicas de la fórmula (II) indicada arriba y/o sus polímeros se denominan en la presente invención también como fosfinatos.

65 Preferentemente M representa en las fórmulas (I) o (II) aluminio. Preferentemente R¹, R² son en las fórmulas (I) y (II) iguales o diferentes y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado y/o fenilo. De manera particularmente preferente R¹,

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

Preferentemente R³ significa en la fórmula (II) metileno, etileno, N-propileno, iso-propileno, n-butileno, *terc*-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno, fenileno, naftileno, metilfenileno, etilfenileno, *terc*-butilfenileno, metilnaftileno, etilnaftileno, *terc*-butilnaftileno, fenilmetileno, feniletileno, fenilpropileno o fenilbutileno. De manera particularmente preferente R³ significa fenileno o naftileno. Los fosfinatos adecuados se han descrito en el documento WO-A 97/39053, cuyo contenido se comprende conjuntamente en relación a los fosfinatos de la presente solicitud. Los fosfinatos especialmente preferentes en el sentido de la presente invención son sales de aluminio y de cinc del fosfinato de dimetilo, de metilfosfinato de etilo, del fosfinato de dietilo y del fosfinato de metil-n-propilo así como sus mezclas.

Preferentemente, m en la fórmula (I) representa 2 y 3, de manera particularmente preferente representa 3.

Preferentemente, n en la fórmula (II) representa 1 y 3, de manera particularmente preferente representa 3.

Preferentemente, x en la fórmula (II) representa 1 y 2, de manera particularmente preferente 2.

En particular preferentemente se usa como componente B) tris(dietilfosfinato) de aluminio [n.º CAS 225789-38-8], que se ofrece por ejemplo por la empresa Clariant International Ltd. Muttenz, Suiza con el nombre comercial Exolit® OP1230 o Exolit® OP1240.

Componente C)

Como componente C) se usa al menos una sal de fosfato inorgánica del grupo de los hidrogenofosfatos metálicos, de los fosfatos de dihidrógeno metálicos, de los dihidrogenopirofosfatos metálicos y/o de los pirofosfatos metálicos, en donde el metal en el componente C) representa magnesio.

En el caso de la sal de fosfato inorgánica que va a usarse de acuerdo con la invención como componente C) están comprendidos conjuntamente los correspondientes hidratos.

Preferentemente se usan como componente C) aquellas sales de fosfato inorgánicas que presentan un valor de pH en el intervalo de 2 a 6, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2 a 4, en donde las indicaciones del valor de pH se refieren en este caso al medio acuoso a 20 °C y una concentración de 1 g por litro.

Del grupo de los hidrogenopirofosfatos metálicos y de los pirofosfatos metálicos se usa pirofosfato de magnesio [n.º CAS 13446-24-7].

Del grupo de los hidrogenofosfatos metálicos se usa hidrogenofosfato de magnesio [n.º CAS 7757-86-0].

Del grupo de los dihidrogenofosfatos metálicos que va a usarse en particular como componente C) se usan preferentemente bis(dihidrogenofosfato) de magnesio [n.º CAS 13092-66-5]. Los compuestos del componente C) pueden usarse individualmente o como mezcla.

Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención y las masas de moldeo que van a producirse a partir de las mismas contienen el componente A) hasta del 68 al 93,99 % en peso, el componente B) hasta del 6 al 30 % en peso y el componente C) hasta del 0,01 al 2 % en peso, dando como resultado la suma de todos los porcentajes en peso siempre 100.

De manera especialmente preferente, las composiciones de acuerdo con la invención y las masas de moldeo que van a producirse a partir de las mismas contienen los componentes A) en el intervalo del 79 al 89,9 % en peso, el componente B) en el intervalo del 10 al 20 % en peso y el componente C) en el intervalo del 0,1 al 1 % en peso, dando como resultado la suma de todos los porcentajes en peso siempre 100.

La preparación de las masas de moldeo de acuerdo con la invención para otro uso se realiza mediante mezclado de las composiciones de acuerdo con la invención en al menos una herramienta de mezclado, preferentemente un productor de compuestos, debido a ello se obtienen como productos intermedios, basados en las composiciones de acuerdo con la invención, masas de moldeo. Estas masas de moldeo - también denominadas masas de moldeo termoplásticas - pueden constar o bien exclusivamente de los componentes A), B) y C), o sin embargo pueden contener adicionalmente a los componentes A), B) y C) aún otros componentes. En este caso, los componentes A), B) y C) en el marco de los intervalos de cantidades indicados pueden variarse de manera que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100.

En el caso de masas de moldeo termoplásticas y productos que van a producirse a partir de las mismas se encuentra la proporción de las composiciones de acuerdo con la invención en estas preferentemente en el intervalo del 40 al 100 % en peso, en donde en el caso de las demás partes constituyentes se trata de aditivos que el experto selecciona de manera correspondiente con el uso posterior de los productos, preferentemente de al menos uno de los componentes D) a F) definidos a continuación.

Componente D)

- 5 En una forma de realización preferente se usa adicionalmente a los componentes A), B) y C) aún el componente D) al menos un agente ignífugo que contiene nitrógeno, preferentemente en el intervalo del 0,1 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 3 al 10 % en peso, en donde al menos uno de los componentes A), B) o C) puede variarse en el marco de los intervalos de cantidades indicados de modo que la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes A), B), C) y D) con respecto a la masa de moldeo resulte siempre 100.
- 10 Se prefieren agentes ignífugos que contienen nitrógeno que contienen melamina y/o productos de condensación de la melamina, en particular melem [n.º CAS 1502-47-2], melam [n.º CAS 3576-88-3] y melon [n.º CAS 32518-77-7]. Entre los agentes ignífugos que contienen nitrógeno que contienen melamina se prefieren especialmente productos de reacción de la melamina con ácidos, prefiriéndose muy especialmente cianurato de melamina, polifosfato de melamina y/o sales de aluminio, cinc o magnesio intercaladas con melamina de fosfatos condensados, tal como se describen en el documento WO2012/025362 A1. En particular se prefieren cianurato de melamina, polifosfato de melamina, bis-melamina-cincodifosfato (EP 2 609 173 A1) y/o bis-melamina-alumotrifosfato (EP 2 609 173 A1), prefiriéndose en particular especialmente polifosfato de melamina y/o cianurato de melamina. El polifosfato de melamina [número CAS 218768-84-4] está disponible comercialmente en diferentes calidades de producto. Ejemplos de esto son entre otros Melapur® 200/70 de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania así como Budit® 3141 de la empresa Budenheim, Budenheim, Alemania. El cianurato de melamina [n.º CAS 37640-57-6] está disponible comercialmente en diferentes calidades de producto. Ejemplos de esto son entre otros Melapur® MC25 de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania.

Componente E)

- 25 En otra forma de realización preferente, las composiciones o bien las masas de moldeo y productos que van a producirse a partir de las mismas contienen adicionalmente a los componentes A) a D) o en lugar de D) aún E) al menos una sustancia de carga o de refuerzo, preferentemente en el intervalo del 0,1 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo del 3 al 40 % en peso, de manera muy especialmente preferente en un intervalo del 10 al 30 % en peso, en donde al menos uno de los componentes A), B), C) y D) o A), B) y C) puede variarse en el marco de los intervalos de cantidades indicados de modo que la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes A), B), C), D) y E) o bien A), B), C) y E) con respecto a la masa de moldeo resulte siempre 100.

- 35 Es preferente también, no obstante, una mezcla de dos o más materiales de relleno y/o refuerzo diferentes, en particular a base de mica, silicato, cuarzo, en particular harina de cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespatos, sulfato de bario, fibras de vidrio, esferas de vidrio, harina de vidrio y/o sustancias de carga en forma de fibras y/o sustancias de refuerzo basados en fibras de carbono como componente E). Preferentemente se usan sustancias de carga en forma de partícula minerales a base de mica, silicato, cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta o feldespato. De manera especialmente preferente se usan además también sustancias de carga minerales en forma de aguja como aditivo. Por sustancias de refuerzo minerales en forma de aguja, también designadas como sustancias de carga, se entiende de acuerdo con la invención una sustancia de carga mineral con carácter en forma de aguja fuertemente marcado. Preferentemente presenta el mineral una relación de longitud : diámetro en el intervalo de 2:1 a 35:1, de manera particularmente preferente en el intervalo de 3:1 a 19:1, de la manera más preferente en el intervalo de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula medio d50 de los materiales en forma de aguja a usar de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en por debajo de 20 µm, de manera particularmente preferente en por debajo de 15 µm, en particular preferentemente en por debajo de 10 µm, determinado con un granulómetro CILAS GRANULOMETER en analogía a la norma ISO 13320:2009 mediante difracción láser.

- 50 Todas las sustancias de carga y/o de refuerzo a usar como componente E) pueden presentar debido al procesamiento dando lugar a masa de moldeo o a un producto, en éstos un valor d97 o d50 inferior al de materiales de relleno y/o refuerzo o fibras de vidrio usados inicialmente.

- 55 En lo que se refiere a los valores d50 y d97 en esta solicitud, a su determinación y a su significado se remite a Chemie Ingenieur Technik (72) p. 273-276, 3/2000, editorial Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000, según lo cual

el valor d50 es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 50 % de la cantidad de partículas (valor de mediana) y

- 60 el valor d97 es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 97 % de la cantidad de partículas.

- Las indicaciones de la distribución de tamaño de partícula o bien de los tamaños de partícula se refieren en el contexto de la presente invención a los denominados tamaños de partícula basados en superficie, en cada caso antes de la incorporación en la masa de moldeo termoplástica. La determinación del tamaño de partícula se realiza mediante difracción de láser, véase C.M. Keck, Moderne Pharmazeutische Technologie 2009, Freie Universität Berlin, capítulo 3.1. o QUANTACHROME PARTIKELWELT NO 6, junio de 2007, páginas 1 a 16. La norma subyacente es

ISO 13317-3.

Las sustancias de carga y sustancias de refuerzo pueden usarse de manera individual o como mezcla de dos o más sustancias de carga y/o sustancias de refuerzo distintas.

La sustancias de carga y/o de refuerzo que va a usarse como componente E) puede estar modificada en superficie en una forma de realización preferente, de manera particularmente preferente con un agente adhesivo o sistema de agente adhesivo, en particular preferentemente basado en epóxido. Sin embargo, el tratamiento previo no es estrictamente necesario.

En una forma de realización especialmente preferente se usan como componente E) fibras de vidrio. De acuerdo con «<http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>» se diferencian fibras cortadas, denominadas también como fibras cortas, con una longitud en el intervalo de 0,1 a 1 mm, fibras largas con una longitud en el intervalo de 1 a 50 mm y fibras continuas con una longitud $L > 50$ mm. Las fibras cortas se usan en la tecnología de moldeo por inyección y pueden procesarse directamente con una extrusora. Las fibras largas pueden ser también procesadas aún en extrusoras. Se usan en amplia medida en la inyección de fibras. A las fibras largas se añaden a menudo plásticos termoendurecibles como material de relleno. Las fibras continuas se usan como mechas o tejido en materiales plásticos reforzados con fibras. Los productos con fibras sinfín consiguen los máximos valores de rigidez y resistencia. Se ofrecen además de ello fibras de vidrio molidas, cuya longitud tras la molienda se encuentra normalmente en el intervalo de 70 a 200 μm .

De acuerdo con la invención preferentemente se usan como componente E) fibras de vidrio largas cortadas con una longitud de partida en el intervalo de 1 a 50 mm, de manera particularmente preferente en el intervalo de 1 a 10 mm, de manera muy particularmente preferente en el intervalo de 2 a 7 mm. Las fibras de vidrio que van a usarse preferentemente como componente E) pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa de moldeo o para obtener el producto, en la masa de moldeo o en el producto un valor d_{97} o d_{50} más pequeño que las fibras de vidrio utilizadas originalmente. De este modo el valor promedio aritmético de la longitud de las fibras de vidrio tras el procesamiento se encuentra a menudo ya solo en el intervalo de 150 μm y 300 μm .

La determinación de la longitud de las fibras de vidrio y de la distribución de longitud de las fibras de vidrio se produce en el marco de la presente invención en el caso de fibras de vidrio procesadas en analogía a la norma ISO 22314, que prevé en principio una incineración de las muestras a 625 °C. A continuación se dispone la ceniza sobre un soporte de objeto cubierto con agua desmineralizada en un plato cristizador y se distribuye la ceniza sin efecto de fuerzas mecánicas en baño por ultrasonidos. La siguiente etapa prevé el secado en el horno a 130 °C y a continuación se produce con la ayuda de imágenes de microscopio óptico la determinación de la longitud de fibras de vidrio. Para ello son medidas por tres imágenes al menos 100 fibras de vidrio, de modo que en total se usan 300 fibras de vidrio para la determinación de la longitud. La longitud de fibras de vidrio puede calcularse a este respecto o bien como valor promedio aritmético l_n según la ecuación

$$l_n = \frac{1}{n} \cdot \sum_i^n l_i$$

con l_i = longitud de la i -ésima fibra y n = número de fibras medidas, y puede representarse de manera adecuada como histograma o en caso de una supuesta distribución normal de las longitudes de fibras de vidrio medidas l puede determinarse con ayuda de la función de Gauß según la ecuación

$$f(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{l-l_c}{\sigma}\right)^2}$$

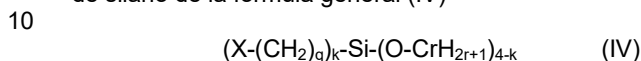
A este respecto son l_c y σ valores característicos especiales de la distribución normal; l_c es el valor promedio y σ el desvío estándar (véase: M.Schoßig, Schädigungsmechanismen in faserverstärkten Kunststoffen, 1, 2011, editorial Vieweg und Teubner Verlag, página 35, ISBN 978-3-8348-1483-8). Las fibras de vidrio no incorporadas en una matriz de material plástico se analizan en lo que se refiere a sus longitudes de acuerdo con los métodos arriba mencionados, no obstante, sin la preparación mediante incineración y separación de la ceniza.

Las fibras de vidrio que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como componente E) [n.º CAS 65997-17-3] tienen preferentemente un diámetro de fibras en el intervalo de 7 a 18 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 9 a 15 μm , que puede determinarse mediante al menos una posibilidad puesta a disposición del experto, en particular a determinarse por tomografía computarizada de rayos X μ en analogía a "Quantitative Messung von Faserlängen und -verteilung in faserverstärkten Kunststoffteilen mittels μ -Röntgen-Computertomographie", J.KASTNER, et al. DGZfP-Jahrestagung 2007 - Vortrag 47. Las fibras de vidrio a usar

preferentemente como componente E) se añaden preferentemente como fibras continuas o como fibras de vidrio cortadas o molidas.

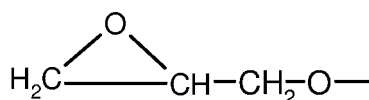
5 Las sustancias de carga y/o de refuerzo, en particular fibras de vidrio, que van a usarse como componente E) se dotan preferentemente de un sistema de acabado adecuado y un adhesivo o bien sistema de adhesivo, de manera particularmente preferente basado en silano.

Son agentes adherentes basados en silano muy particularmente preferentes para el tratamiento previo, compuestos de silano de la fórmula general (IV)



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

15 X: NH₂-, HO-,



20 q: un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,

r: un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2,

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

25 Agentes adherentes preferentes son en particular compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes, que contienen como sustituyente X un grupo glicídilo.

30 Para el equipado de las fibras de vidrio, los compuestos de silano se utilizan preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,05 a 2 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,25 al 1,5 % en peso y en particular en el intervalo del 0,5 al 1 % en peso con respecto a la sustancia de carga o bien de refuerzo,

en particular las fibras de vidrio, para el revestimiento de superficie.

35 **Componente F)**

En otra forma de realización preferente, las composiciones o bien las masas de moldeo y productos que se basan en las mismas contienen adicionalmente a los componentes A) a E) o en lugar de C) y/o D) y/o E) aún F) al menos **otro aditivo** que es diferente a los componentes B), C), D) y E), preferentemente en el intervalo del 0,01 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,1 al 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente en el intervalo del 0,2 al 25 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total, en donde la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes A), B), C), D), E), F) o A), B), D), E), F) o A), B), C), E), F) o A), B), C), D), F) o A), B), E), F) o A), B), C), F) o A), B), D), F) o A), B), E), F) o A), B), F) con respecto a la composición total resulta siempre 100.

45 Los otros aditivos preferentes en el sentido de la presente invención son estabilizadores UV, otros agentes ignífugos distintos del componente D), estabilizadores térmicos, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, sustancias de carga y de refuerzo, absorbedores láser, aditivos de acción alargadora de la cadena o de acción ramificadora di o polifuncionales, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a hidrólisis, agentes antiestáticos, emulsionantes, plastificantes, agentes auxiliares de procesamiento, coadyuvantes de fluidez, modificadores elastoméricos y colorantes. Los aditivos pueden usarse en cada caso solos o en mezcla o bien en forma de mezclas básicas.

55 Como **agentes de deslizamiento y de desmoldeo** se prefieren aquellos seleccionados de la serie de los ácidos grasos de cadena larga, de las sales de ácidos grasos de cadena larga, de los derivados de éster de ácidos grasos de cadena larga así como cera montana.

Los ácidos grasos de cadena larga preferentes son ácido esteárico o ácido behénico. Sales preferentes de los ácidos grasos de cadena larga son estearato de Ca o Zn. Los derivados de éster de ácidos grasos de cadena larga preferentes son aquellos a base de pentaeritritol, en particular éster de ácido graso de C₁₆-C₁₈ del pentaeritritol [número CAS 68604-44-4] o [número CAS 85116-93-4].

Las ceras de montana en el sentido de la presente invención son mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena

lineal con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C. De acuerdo con la invención se usan de manera particularmente preferente agentes lubricantes y/o de desmoldeo del grupo de los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con de 8 a 40 átomos de C con alcoholes alifáticos saturados con de 2 a 40 átomos de C, así como sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con de 8 a 40 átomos de C, siendo en particular muy particularmente preferente tetraestearato de pentaeritritol, estearato de calcio [número CAS 1592-23-0] y/o dimontanato de etilenglicol, en este caso en particular Licowax® E [número CAS 74388-22-0] de la empresa Clariant, Muttenz, Basilea y siendo muy particularmente preferente en particular tetraestearato de pentaeritritol [número CAS 115-83-3] que puede obtenerse, por ejemplo, como Loxiol® P861 de la empresa Emery Oleochemicals GmbH, Düsseldorf, Alemania.

Como **estabilizadores de UV** se usan preferentemente resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles, derivados de triazina o benzofenonas.

Como **agentes colorantes** se usan preferentemente pigmentos orgánicos, preferentemente ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, así como colorantes, preferentemente nigrosina o antraquinonas, además de ello pigmentos inorgánicos, en particular dióxido de titanio y/o sulfato de bario, azul ultramarino, óxido de hierro, sulfuro de cinc o negro de humo.

Para el **dióxido de titanio** de acuerdo con la invención a usar preferentemente como pigmento se tienen en consideración pigmentos de dióxido de titanio, cuyos cuerpos de base pueden estar producidos por el proceso de sulfato (SP) o cloruro (CP) y que tienen estructura de anatasa y / o rutilo, preferentemente estructura de rutilo. El cuerpo de base no ha de estar estabilizado, sin embargo se prefiere una estabilización especial: en el caso del cuerpo base de CP mediante una impurificación con Al del 0,3-3,0 % en peso (calculado como Al_2O_3) y un exceso de oxígeno en la fase gaseosa durante la oxidación del tetracloruro de titanio para dar dióxido de titanio de al menos un 2 %; en el caso del cuerpo base de SP mediante una impurificación, por ejemplo, con Al, Sb, Nb o Zn. Se prefiere especialmente una "ligera" estabilización con Al, o en caso de cantidades de dopado de Al más altas una compensación con antimonio. Al usarse dióxido de titanio como pigmento blanco en pinturas y barnices, materiales plásticos, etc., es conocido que reacciones fotocatalíticas no deseadas generadas por absorción de UV conducen a la descomposición del material pigmentado. Los pigmentos de dióxido de titanio absorben a este respecto la luz en el rango próximo ultravioleta, resultando de este modo pares de electrones y agujeros, que generan radicales altamente reactivos en la superficie del dióxido de titanio. Los radicales formados tienen como consecuencia en medios orgánicos una degradación de agente aglutinante. De acuerdo con la invención, para disminuir la fotoactividad del dióxido de titanio se trata éste preferentemente de forma inorgánica posteriormente, de manera particularmente preferente con óxidos de Si y/o Al y/o Zr y/o mediante el uso de compuestos de Sn.

La superficie de dióxido de titanio pigmentario está cubierta preferentemente con depósitos amorfos de hidratos de óxido de los compuestos SiO_2 y/o Al_2O_3 y/u óxido de circonio. El recubrimiento de Al_2O_3 facilita la dispersión de pigmento en la matriz de polímero, el recubrimiento SiO_2 dificulta el intercambio de carga en la superficie de pigmento y evita de este modo la degradación de polímero.

De acuerdo con la invención el dióxido de titanio está preferentemente provisto de recubrimientos orgánicos hidrófilos y/o hidrófobos, en particular de siloxanos o polialcoholes.

El dióxido de titanio que va a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como colorante del componente F) [n.º CAS 13463-67-7] presenta preferentemente un tamaño de partícula promedio d_{50} en el intervalo de 90 a 2000 nm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 200 a 800 nm. El tamaño de partícula promedio d_{50} es el valor determinado a partir de la distribución de tamaño de partículas, en el que el 50 % en peso de las partículas presentan un diámetro de esfera equivalente inferior a este valor d_{50} . La norma subyacente es ISO 13317-3.

Las indicaciones de la distribución de tamaño de partículas o del tamaño de partículas promedio en el dióxido de titanio se refiere a llamados tamaños de partícula basados en superficie, respectivamente antes de incorporarse en la masa de moldeo termoplástica. La determinación del tamaño de partícula se produce de acuerdo con la invención mediante difracción láser, véase C.M. Keck, Moderne Pharmazeutische Technologie 2009, Freie Universität Berlin, capítulo 3.1. o QUANTACHROME PARTIKELWELT NO 6, junio de 2007, páginas 1 a 16.

El dióxido de titanio que puede obtenerse comercialmente son por ejemplo Kronos® 2230, Kronos® 2233, Kronos® 2225 y Kronos® vlp7000 de la empresa Kronos, Dallas, EE.UU.

De acuerdo con la invención se usa el dióxido de titanio que va a usarse preferentemente como pigmento preferentemente en el intervalo del 0,1 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,5 al 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente en el intervalo del 1 al 5 % en peso.

Siempre que no se use ya como sustancia de carga, en una forma de realización especialmente preferente puede usarse sulfato de bario [n.º CAS 7727-43-7] como pigmento. Este puede usarse en forma de la barita que se produce de manera natural o en forma de sulfato de bario preparado sintéticamente según procedimientos técnicos conocidos, prefiriéndose variantes sintéticas. Como métodos de preparación habituales de sulfato de bario se enseña en

5 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bariumsulfat>, por ejemplo, la precipitación de sulfuro de bario o cloruro de bario con sulfato de sodio. El tamaño de partícula medio [valor d50] está a este respecto preferentemente en el intervalo de 0,1 a 50µm, de manera particularmente preferente en el intervalo de 0,5 a 10 µm y de manera muy particularmente preferente en el intervalo de 0,6 a 2µm. El sulfato de bario puede estar a este respecto no tratado o estar equipado con tratamientos de superficie inorgánicos y/u orgánicos. Ejemplos de tratamientos de superficie inorgánicos u orgánicos, así como procedimientos para su aplicación sobre la superficie se enseñan, por ejemplo, en el documento WO2008/023074 A1. Los sulfatos de bario adecuados se ofrecen por ejemplo por la empresa Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Alemania con el nombre comercial Albasoft® 90, Albasoft® 100 o bien Blanc fixe F y Blanc Fixe Super F.

10 El sulfato de bario que va a usarse como componente F) se usa preferentemente en el intervalo de cantidad del 0,1 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso.

15 Preferentemente pueden usarse como componente F) **aditivos de acción ramificadora o alargadora de la cadena di- o polifuncionales**, que contienen al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de acción ramificadora o alargadora de la cadena por molécula. Como aditivos ramificantes o prolongadores de cadena se tienen en consideración compuestos oligoméricos de bajo peso molecular, que disponen de al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de actuación ramificante o prolongadora de cadena por molécula, que pueden reaccionar con grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos amida y/o grupos ácido carboxílico. Los grupos funcionales de actuación prolongadora de cadena son preferentemente isocianatos, alcoholes, isocianatos bloqueados, epóxidos, anhídrido de ácido maleico, oxazolininas, oxazinas, oxazolonas.

20 Los aditivos de acción ramificadora o alargadora de la cadena di- o polifuncionales en particular preferentes son diepóxidos a base de diglicidiléter (bisfenol y epiclorhidrina), a base de resina aminoepoxídica (anilina y epiclorhidrina), a base de éster diglicidílico (ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y epiclorhidrina) de manera individual o en mezclas así como 2,2-bis[p-hidroxi-fenil]-propano-diglicidiléter, bis-[p-(N-metil-N-2,3-epoxi-propilamino)-fenil]-metano así como ésteres de ácidos grasos epoxidados de la glicerina, que contienen al menos dos y como máximo 15 grupos epóxido por molécula.

25 Aditivos de actuación ramificadora o prolongadora de cadena difuncionales o polifuncionales particularmente preferentes son éteres de glicidilo, de manera muy particularmente preferente el éter diglicidílico de bisfenol A [número CAS 98460-24-3] o los ésteres de ácidos grasos epoxidados de la glicerina, así como también de manera muy particularmente preferente aceite de soja epoxidado [número CAS 8013-07-8].

30 Para la ramificación/prolongación de cadena se adecuan además de ello de manera particularmente preferente: 1. Poli- o bien oligoglicidil- o poli-(β-metilglicidil)-éteres que pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto con al menos dos grupos hidroxil alcoholícos libres y/o grupos hidroxil fenólicos y una epiclorhidrina sustituida de manera adecuada en condiciones alcalinas, o en presencia de un catalizador ácido y posterior tratamiento con alcalí.

35 Los poli- o bien oligoglicidil- o poli-(β-metilglicidil)-éteres se derivan preferentemente de alcoholes acíclicos, en particular etilenglicol, dietilenglicol y poli(oxietilén)glicoles superiores, propano-1,2-diol, poli(oxipropilén)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilén)-glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol así como de poliepiclorhidrinas.

40 Se derivan también, no obstante, de alcoholes cicloalifáticos, en particular 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano o 1,1-bis-(hidroximetil)ciclohex-3-eno o tienen núcleos aromáticos, en particular N, N-bi- (2-hidroxietil)anilina o p,p'- bis-(2-hidroxietil-amino)-difenilmetano.

45 Los compuestos epoxídicos pueden derivarse preferentemente también de fenoles de un solo núcleo, en particular de resorcina o hidroquinona, o se basan en fenoles de múltiples núcleos, en particular en bis-(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona o en productos de condensación obtenidos en condiciones ácidas de fenoles con formaldehído, en particular fenol-novolaca.

50 2. Compuestos de poli u oligo-(N-glicidilo) también obtenibles mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas, las cuales contienen al menos dos átomos de hidrógeno amino. En el caso de estas aminas se trata preferentemente de anilina, toluidina, m-butilamina, bis-(4-aminofenil)metano, m-xililendiamina o bis-(4-metilaminofenil)-metano, pero también N,N,O-triglicidil-m-aminofenil o N,N,O-triglicidil-p-aminofenol.

55 A los compuestos de poli-(N-glicidilo) pertenecen sin embargo también preferentemente derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquilenureas, de manera especialmente preferente etilenurea o 1,3-propilenurea y derivados de N,N'-diglicidilo de hidantoínas, en particular 5,5-dimetilhidantoína. 3. Compuestos de poli- o bien oligo-(S-glicidilo), en particular derivados de di-S-glicidilo, que se derivan de ditioles, preferentemente etano-1,2-ditiole o bis-(4-mercaptometilfenil)-éter.

60 4. Ésteres de ácidos grasos epoxidados de la glicerina, en particular aceites vegetales epoxidados. Éstos se obtienen mediante epoxidación de los grupos olefina reactivos de triglicéridos de ácidos grasos insaturados. La preparación de ésteres de ácido graso epoxidados de la glicerina puede realizarse partiendo de ésteres de ácido graso insaturados

de la glicerina, preferentemente de aceites vegetales, y ácidos peroxycarboxílicos orgánicos (reacción de Prileschajew). Procedimientos para la preparación aceites vegetales epoxidados se describen, por ejemplo, en Smith, March, March's Advanced Organic Chemistry (5ª edición, Wiley-Interscience, Nueva York, 2001). Son ésteres de ácidos grasos de la glicerina epoxidados preferentemente los aceites vegetales. De acuerdo con la invención un éster de ácido graso epoxidado de la glicerina particularmente preferente es el aceite de soja epoxidado [número CAS 8013-07-8].

Los **plastificantes** que van a usarse como componente F) preferentemente son éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos o N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Los **coadyuvantes de flujo** que van a usarse preferentemente como componente F) son copolímeros de al menos una α -olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático. Se prefieren especialmente a este respecto los copolímeros, en los que la α -olefina está constituida por eteno y/o propeno y el éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico como componente alcohol contiene grupos alquilo lineales o ramificados con 6 a 20 átomos de C. Se prefiere muy especialmente acrilato de (2-etil)-hexilo. Copolímeros adecuados como coadyuvantes de fluidez de acuerdo con la invención se caracterizan no solo por su composición, sino también por su bajo peso molecular. Por consiguiente, se prefieren 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, preferentemente de al menos 150 g / 10 min, de manera particularmente preferente de al menos 300g/10min. El MFI, Melt-Flow-Index (índice de fluidez), sirve para la caracterización del flujo de una masa fundida de un termoplástico y está sujeto a las normas ISO 1133 o ASTM D 1238. El MFI o todas la indicaciones sobre el MFI en el marco de la presente invención se refieren o se midieron o determinaron de manera uniforme de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg.

Los **modificadores elastoméricos** que van a usarse como componente F) preferentemente comprenden entre otros uno o varios polímeros de injerto de

F.1 del 5 al 95 % en peso, preferentemente de 30 a 90 % en peso, al menos un monómero de vinilo en

F.2 del 95 al 5 % en peso, preferentemente de 70 a 10 % en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea de <10 °C, preferentemente de < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C.

La base de injerto F.2 tiene generalmente un tamaño de partícula medio (valor d50) en el intervalo de 0,05 a 10 μ m, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 μ m, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,2 a 1 μ m.

Los monómeros F.1 son preferentemente mezclas de

F. del 50 al 99 % en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos sustituidos
1.1 en el núcleo, en particular estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno, y/o ésteres de alquilo (C₁-C₈) del ácido metacrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y

F. del 1 al 50 % en peso de cianuros de vinilo, en particular nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y
1.2 metacrilonitrilo, y/o ésteres de alquilo-(C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados, en particular anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, en particular anhídrido de ácido maleico o N-fenil maleinimida.

Los monómeros F.1.1 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros F.1.2 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo.

Los monómeros especialmente preferentes son F.1.1 estireno y F.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto F.2 adecuadas para los polímeros de injerto que se van a utilizar en los modificadores de elastómeros son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de EPDM, Es decir, aquellos basados en etileno/propileno y, dado el caso, dieno, además, cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo. EPDM representa caucho de etileno-propileno-dieno.

Las bases de injerto F.2 adecuadas son cauchos de dieno, en particular basados en butadieno, isopreno, etc., o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con monómeros copolimerizables adicionales, en particular de acuerdo con F.1.1 y F.1.2, con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente F.2 se encuentre en <10 °C, preferentemente en <0 °C, de manera particularmente preferente en <-10 °C.

Las bases de injerto F.2 especialmente preferentes son polímeros de ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), representando ABS acrilonitrilo-butadieno-estireno, tal como se han descrito por ejemplo en el documento DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (=GB-A 1 409 275) o bien en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), página 280 y siguientes. El porcentaje de gel de la

base de injerto F.2 asciende preferentemente a al menos el 30 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 40 % en peso (medido en tolueno).

5 Los modificadores de elastómeros o polímeros de injerto se preparan mediante polimerización por radicales, preferentemente mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, en particular por polimerización en emulsión o en masa.

10 Son también cauchos de injerto particularmente adecuados polímeros de ABS, que se preparan mediante iniciación redox con un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-A 4 937 285.

15 Dado que durante la reacción de injerto los monómeros de injerto de forma conocida no se injertan necesariamente por completo en la base de injerto, de acuerdo con la invención se entienden por polímeros de injerto también aquellos productos, los cuales se obtienen por (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y resultan también durante el tratamiento.

20 Los cauchos de acrilato igualmente adecuados se basan en bases de injerto F.2, que son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, con respecto a F.2 de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres de alquilo C₁-C₈, preferentemente ésteres de metilo, etilo, butilo, de n-octilo y de 2-etilhexilo; halogenalquilo, preferentemente ésteres de alquilo C₁-C₈ de halógeno, preferentemente acrilato de cloroetilo, ésteres de glicidilo, así como mezclas de estos monómeros. A este respecto, resultan particularmente preferentes polímeros de injerto con acrilato de butilo como núcleo y metacrilatos de metilo como cubierta, en particular Paraloid® EXL2300, empresa Dow Corning Corporation, Midland Michigan, EE.UU.

25 Otras bases de injerto preferentemente adecuadas de acuerdo con F.2 son cauchos de silicona con lugares activos de injerto, tal como se describen en los documentos DE-A 3 704 657 (= US 4 859 740), DE-A 3 704 655 (= US 4 861 831), DE-A 3 631 540 (= US 4 806 593) y DE-A 3 631 539 (= US 4 812 515).

30 Polímeros de injerto preferentes con una proporción de silicona son aquellos, los cuales presentan metacrilato de metilo o estireno-acrilonitrilo como cubierta y un injerto de silicona/acrilato como núcleo. Entre aquellos con estireno-acrilonitrilo como envoltura puede usarse por ejemplo Metablen® SRK200. Entre aquellos con metacrilato de metilo como envoltura pueden usarse por ejemplo Metablen® S2001, Metablen® S2030 y/o Metablen® SX-005. De manera muy particularmente preferente se usa Metablen® S2001. Los productos con el nombre comercial Metablen® pueden obtenerse de Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokio, Japón.

40 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Son ejemplos preferentes de monómeros de reticulación ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monovalentes insaturados con 3 a 12 átomos de C, o de polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, preferentemente dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, preferentemente cianurato de trivinilo y de trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, preferentemente di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

45 Monómeros de reticulación preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos, que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

50 Monómeros de reticulación particularmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulados asciende preferentemente a de 0,02 a 5 % en peso, en particular a de 0,05 a 2 % en peso, con respecto a la base de injerto F.2.

En el caso de monómeros cíclicamente reticulantes con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados, resulta ventajoso limitar la cantidad en por debajo del 1 % en peso con respecto a la base de injerto F.2.

55 "Otros" monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados preferentes que pueden servir además de los ésteres de ácido acrílico dado el caso para la preparación de la base de injerto F.2, son acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, éteres vinílicos de alquilo C₁-C₆, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferentes como base de injerto F.2 son polímeros de emulsión, los cuales presentan un contenido de gel de al menos 60 % en peso.

60 Además de los modificadores de elastómeros, que se basan en polímeros de injerto, se pueden utilizar asimismo modificadores de elastómero que no se basan en polímeros de injerto, que presentan temperaturas de transición vítrea de < 10 °C, preferentemente de < 0 °C, de manera especialmente preferente de < -20 °C. Preferentemente, forman parte de ellos elastómeros con una estructura de copolímeros en bloque, así como además elastómeros termoplásticamente fundibles, en particular cauchos de EPM, de EPDM y/o de SEBS (EPM = copolímero de etileno-propileno, EPDM = caucho de etileno-propileno-dieno y SEBS = copolímero de estireno-eteno-buteno-estireno).

65

Los **agentes ignífugos** que van a usarse preferentemente como componente F) son compuestos que contienen fósforo distintos de los componentes B) y C) que han de seleccionarse del grupo de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono- y oligoméricos, aminas de fosfonato, fosfonatos, en particular fosfonatos de aluminio, trifosfatos, en particular dihidrogenotrifosfato de aluminio, fosfitos, hipofosfitos, óxidos de fosfina y fosfacenos. Se prefieren especialmente oligómeros de fenoxifosfaceno. Los fosfacenos y su preparación se han descrito por ejemplo en los documentos EP-A 728 811, DE-A 1961668 y WO-A 97/40092. De manera especialmente preferente se usan de acuerdo con la invención fenoxifosfacenos en forma de anillo tal como 2,2,4,4,6,6-hexahidro-2,2,4,4,6,6-hexafenoxitriazotriofosforina [n.º CAS 1184-10-7] y/o aquellos tal como pueden obtenerse por ejemplo de la empresa Fushimi Pharmaceutical Co. Ltd, Kagawa, Japón con la denominación Rabitle® FP110 [n.º CAS 1203646-63-2].

Del mismo modo pueden usarse agentes ignífugos que contienen nitrógeno distintos de los componentes D) individualmente o mezclados como agentes ignífugos del componente F). Son preferentes sales de guanidina, en particular carbonato de guanidina, cianurato de guanidina prim., fosfato de guanidina prim., fosfato de guanidina sec., sulfato de guanidina prim., sulfato de guanidina sec., pentaeritrol-ácido bórico-guanidina, neopentilglicol-ácido bórico-guanidina, fosfato de urea así como cianurato de urea. Además de ello pueden usarse productos de reacción de melem, melam, melon con ácidos fosfóricos condensados. Se adecuan de igual modo tris(hidroxietil)isocianurato o sus productos de reacción con ácidos carboxílicos, benzoguanamina y sus aductos o sales, así como sus productos sustituidos en nitrógeno, así como sus sales y aductos.

Como componentes que contienen nitrógeno adicionales se tienen en consideración compuestos de alantoína, así como sus sales con ácido fosfórico, ácido bórico o ácido pirofosfórico, así como glicourilos o sus sales. Otros agentes ignífugos que contienen nitrógeno preferentes diferentes de los componentes D) son los productos de reacción de triclorotriazina, piperazina y morfolina de acuerdo con el número CAS 1078142-02-5, en particular MCA PPM triazina HF de la empresa MCA Technologies GmbH, Biel-Benken, Suiza.

Pueden usarse también otros agentes ignífugos o sinergistas de agentes ignífugos no mencionados aquí especialmente como componente F). A esto pertenecen también compuestos de fósforo puramente inorgánicos distintos del componente C), en particular fósforo rojo o fosfato de boro hidratado. Además pueden usarse también aditivos de agentes ignífugos minerales o sales de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos, en particular sales metálicas del ácido 1-perfluorobutanofosfónico. Se tienen en cuenta además sinergistas de agentes ignífugos del grupo de los compuestos de metal que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre, en los que metal representa cinc, molibdeno, calcio, titanio, magnesio o boro, preferentemente óxido de cinc, borato de cinc, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, sulfuro de cinc, óxido de molibdeno, siempre y cuando no se use ya como pigmento, dióxido de titanio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, nitruro de titanio, nitruro de boro, nitruro de magnesio, nitruro de cinc, borato de calcio, borato de magnesio o sus mezclas.

Otros aditivos ignífugos a usar y adecuados preferentemente como componente F) son formadores de carbono, de manera particularmente preferente poli(2,6-difenil-1,4-fenil)éter, en particular poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno)éter [número CAS 25134-01-4], resinas de fenol-formaldehído, policarbonatos, poliimidias, polisulfonas, poliétersulfonas o poliétercetonas, así como agentes antigoteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno. Los polímeros de tetrafluoroetileno pueden usarse en forma pura o también en combinación con otras resinas, preferentemente estireno acrilonitrilo (SAN), o acrilatos, preferentemente metacrilato de metilo o acrilato de butilo. Un ejemplo adecuado de manera particularmente preferente de resinas de tetrafluoroetileno-estireno acrilonitrilo es, por ejemplo, Cyclocac® INP 449 [n.º CAS 1427364-85-9] de la empresa Sabic Corp., Riyadh, Arabia Saudita; un ejemplo adecuado de manera particularmente preferente de resinas de tetrafluoroetileno-acrilato es, por ejemplo, Metablen A3800 [n.º CAS 639808-21-2] de la empresa Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokio, Japón. Los agentes antigoteo que contienen polímeros de tetrafluoroetileno se usan de acuerdo con la invención como componente F) preferentemente en cantidades en el intervalo del 0,01 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,1 al 0,6 % en peso.

Los agentes ignífugos que van a usarse adicionalmente como componente F) pueden añadirse en forma pura, así como a través de lotes maestros o compactados al tereftalato de polialquileno o tereftalato de policicloalquileno.

Los **estabilizadores térmicos** a usar preferentemente como componente F) están seleccionados del grupo de los estabilizadores con contenido de azufre, en particular sulfuros, dialquiltiocarbamatos o ácidos tioldipropiónicos, además de ello, aquellos seleccionados del grupo de las sales de hierro y de las sales de cobre, en este caso en particular yoduro de cobre (I), que se usa o usan preferentemente en combinación con yoduro de potasio y/o hipofosfito de sodio NaH₂PO₂, además de ello aminas estéricamente impedidas, en particular derivados de tetrametilpiperidina, aminas secundarias aromáticas, en particular difenilaminas, hidroquinonas, resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, además de ello fenoles estéricamente impedidos y fosfitos sustituidos alifática o aromáticamente, así como representantes de estos grupos sustituidos de forma diversa.

Entre los fenoles impedidos estéricamente se usan preferentemente aquellos con al menos un componente 3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenilo y/o al menos uno 3,5-di-(terc-butil-4-hidroxifenilo), siendo particularmente preferentes 1,6-hexanodiol bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] [n.º CAS 35074-77-2] (Irganox® 259 de la empresa BASF SE, Ludwigshafen, Alemania), tetraquis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritrilo [n.º CAS 6683-19-8] (Irganox® 1010 de la empresa BASF SE) y 3,9-bis[2-[3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo]-1,1-

dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespиро[5.5]undecano [n.º CAS 90498-90-1] (ADK Stab® AO 80). ADK Stab® AO 80 es un producto comercial de la empresa Adeka-Palmerole SAS, Mulhouse, Francia.

5 Entre los fosfitos alifáticos o aromáticos sustituidos se usa preferentemente difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol [n.º CAS 154862-43-8], que se ofrece por ejemplo por la empresa Dover Chemical Corp., Dover, EE.UU. con el nombre comercial Doverphos® S9228 y bisfosfonito de tetrakis(2,4-di-*terc*-butilfenil)-1,1-bifenil-4,4'-diilo [n.º CAS 38613-77-3], que puede adquirirse por ejemplo como Hostanox® P-EPQ por la empresa Clariant International Ltd., Muttenz, Suiza.

10 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a composiciones y masas de moldeo así como productos que van a producirse a partir de las mismas que contienen A) poli(tereftalato de butileno), B) tris(dietilfosfinato) de aluminio y como C) bis(dihidrogenofosfato) de cinc.

15 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere además a composiciones y masas de moldeo así como productos que van a producirse a partir de las mismas que contienen A) poli(tereftalato de butileno), B) tris(dietilfosfinato) de aluminio y como C) bis(dihidrogenofosfato) de cinc dihidratado.

20 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere además a composiciones y masas de moldeo así como productos que van a producirse a partir de las mismas que contienen A) poli(tereftalato de butileno), B) tris(dietilfosfinato) de aluminio y como C) pirofosfato de cinc.

25 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere además a composiciones y masas de moldeo así como productos que van a producirse a partir de las mismas que contienen A) poli(tereftalato de butileno), B) tris(dietilfosfinato) de aluminio, como C) bis(dihidrogenofosfato) de cinc dihidratado y D) cianurato de melamina.

30 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere además a composiciones y masas de moldeo así como productos que van a producirse a partir de las mismas que contienen A) poli(tereftalato de butileno), B) tris(dietilfosfinato) de aluminio, como C) bis(dihidrogenofosfato) de cinc dihidratado, D) cianurato de melamina y E) fibras de vidrio.

Uso

35 La presente invención se refiere sin embargo también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención, en particular en forma de masas de moldeo para la fabricación de productos resistentes a la corriente de fuga, preferentemente grupos de construcción y componentes eléctricos y electrónicos.

40 La presente invención se refiere sin embargo también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para el aumento de la resistencia a la corriente de fuga de los productos a base de poliéster, preferentemente de productos de la industria eléctrica o electrónica, en particular productos de la industria eléctrica o electrónica, usándose como poliéster al menos un poli(tereftalato de alquileno) y/o al menos un poli(tereftalato de cicloalquileno), en particular al menos tereftalato de polibutileno.

Procedimiento

45 La presente invención se refiere también, no obstante, a un procedimiento para la preparación de productos, preferentemente para la industria eléctrica o electrónica, de manera particularmente preferente de grupos constructivos y componentes electrónicos o eléctricos, en cuanto que se mezclan las composiciones de acuerdo con la invención dando lugar a una masa de moldeo. Adicionalmente pueden descargarse estas masas de moldeo en forma de un cordón, pueden enfriarse hasta obtener la capacidad de granulación y pueden granularse, antes de que se sometan
50 como material de matriz a un moldeo por inyección o una extrusión, preferentemente a un moldeo por inyección.

La mezcla se produce preferentemente a temperaturas en el intervalo de 240 a 310 °C, preferentemente en el intervalo de 260 a 300 °C, de manera particularmente preferente en el intervalo de 270 a 295 °C en la masa fundida. En particular se usa para ello preferentemente una extrusora de dos árboles.

55 En una forma de realización el granulado, el cual contiene la composición de acuerdo con la invención, se seca, preferentemente a temperaturas en el intervalo de alrededor de 120 °C en el armario de secado al vacío o en el secador de aire seco durante un periodo de tiempo en el intervalo de 2h, antes de que se someta como material de matriz al moldeo por inyección o a un procedimiento de extrusión con el fin de la preparación de productos de acuerdo con la invención.
60

La presente invención se refiere también, no obstante, a un procedimiento para la mejora de la resistencia a la corriente de fuga de productos basados en poliéster, procesándose las composiciones de acuerdo con la invención en forma de masas de moldeo como material de matriz por medio de moldeo por inyección o extrusión y usándose como
65 poliéster al menos un poli(tereftalato de alquileno) y/o al menos un poli(tereftalato de cicloalquileno), en particular al menos poli(tereftalato de butileno).

Los procedimientos del moldeo por inyección, así como de la extrusión de masas de moldeo termoplásticas son conocidos por el experto.

- 5 Los procedimientos de acuerdo con la invención para la preparación de productos basados en poliéster mediante extrusión o moldeo por inyección trabajan a temperaturas de fusión en el intervalo de 240 a 330 °C, preferentemente en el intervalo de 260 a 300 °C, de manera particularmente preferentemente en el intervalo de 270 a 290 °C, así como, dado el caso, adicionalmente a presiones de como máximo 2500 bares, preferentemente a presiones de como máximo 2000 bares, de manera particularmente preferente a presiones de como máximo 1500 bares y de manera muy particularmente preferente a presiones de como máximo 750 bares.

15 En el caso de la coextrusión secuencial, se expulsan dos materiales diferentes uno detrás del otro en una secuencia alternante. De esta manera, se produce una preforma con una composición de material que difiere por secciones en la dirección de extrusión. Determinadas secciones de artículos se pueden equipar con propiedades específicamente requeridas por medio de la selección de material correspondiente, por ejemplo, para artículos con extremos blandos y una parte central dura o áreas de fuelles blandos integrados (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", editorial Carl Hanser, Múnich 2006, páginas 127-129).

20 El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza porque una masa de moldeo que contiene las composiciones de acuerdo con la invención, preferentemente en forma de granulado, se funde (plastifica) en un espacio hueco cilíndrico calentado y se inyecta como masa de inyección bajo presión en un espacio hueco atemperado. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se desmoldea la pieza de fundición inyectada.

Se diferencian

- 25
1. Plastificación / fusión
 2. Fase de inyección (proceso de llenado)
 3. Fase de compresión (debido a la contracción térmica durante la cristalización)
 4. Desmoldeo.

30 Véase para ello <http://de.wikipedia.org/wiki/Spritzgie%C3%9Fen>. Una máquina de moldeo por inyección consta de una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramientas móvil (articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

35 Una unidad de inyección comprende el cilindro calentable eléctricamente, el accionamiento del tornillo sin fin (motor, mecanismo de transmisión) y la hidráulica para desplazar el tornillo sin fin y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir el polvo o el granulado, dosificarlos, inyectarlos y presionarlos posteriormente (debido a la contracción). El problema del reflujo de la masa fundida dentro del tornillo sin fin (corriente de fuga) se resuelve mediante el bloqueo de reflujo.

40 En el molde para fundición inyectada, se separa entonces la masa fundida entrante, se enfría y, por lo tanto, se fabrica el producto que se va a fabricar. Para ello son necesarias siempre dos mitades de herramienta. En el caso del moldeo por inyección, se diferencian los siguientes complejos funcionales:

- sistema de bebedero
- 45 - piezas insertadas de conformación
- ventilación
- alojamiento de máquinas y absorción de fuerzas
- 50 - sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- atemperado

55 A diferencia del moldeo por inyección se usa durante la extrusión un cordón de material plástico de formación continua a partir de una masa de moldeo de acuerdo con la invención en la extrusora, siendo la extrusora una máquina para producir piezas moldeadas termoplásticas. Se remite en este punto a <http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusionsblasformen>. Se diferencia entre extrusoras de un solo husillo y extrusoras de doble husillo, así como los correspondientes subgrupos de extrusoras de un solo husillos convencionales, extrusoras de un solo husillo de acción de transporte, extrusoras de doble husillo contrarrotatorias y extrusoras de doble husillo corrotatorias.

60

Las instalaciones de extrusión constan de extrusora, herramienta, equipo posterior, moldes de soplado y extrusión. Las instalaciones de extrusión para la producción de perfiles constan de: extrusora, herramienta de perfilado, calibración, trayecto de enfriamiento, salida de oruga y de rodillo, dispositivo de separación y canal basculante.

- 5 La presente invención se refiere como consecuencia también a productos, en particular a productos resistentes a la corriente de fuga, que pueden obtenerse por extrusión, preferentemente extrusión de perfil, o moldeo por inyección de las masas de moldeo que pueden obtenerse a partir de las composiciones de acuerdo con la invención.

Ejemplos

- 10 Para la comprobación de las mejoras descritas de acuerdo con la invención en la resistencia a la corriente de fuga y la mecánica se produjeron en primer lugar mediante preparación de mezcla las correspondientes masas de moldeo de poliéster. Los componentes individuales se mezclaron para ello en una extrusora de doble árbol (ZSK 32 Mega Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania)) a temperaturas en el intervalo de 260 a 300 °C, se expulsaron como cordón, se enfriaron hasta obtener la capacidad de granulación y se granularon. 15 Tras el secado (por regla general 2h a 120 °C en el armario de secado al vacío) se produjo la preparación del granulado dando lugar a cuerpos de prueba.

- 20 Las probetas para las pruebas enumeradas en la tabla 2 se inyectaron en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 320-210-500 a una temperatura de masa de 260 °C y una temperatura de herramienta de 80 °C:

- barras de prueba 80 mm • 10 mm • 4 mm (de acuerdo con las normas ISO 178 o ISO180/1 U)
- probetas normalizadas de acuerdo con ASTM para la prueba UL94V
- 25 - probetas para la prueba de hilo incandescente de acuerdo con la norma DIN EN 60695-2-13
- probetas para la medición de la resistencia a la corriente de fuga según la norma IEC60112

- 30 La resistencia a la flexión y el alargamiento de fibra de borde se obtuvieron a partir de pruebas de flexión de acuerdo con ISO178 en probetas de las dimensiones 80 mm • 10 mm • 4 mm.

- 35 La resistencia al impacto se obtuvo de acuerdo con IZOD de acuerdo con la norma ISO180-1U en probetas de las dimensiones 80 mm • 10 mm • 4 mm.

- La resistencia a la inflamación se determinó según el método UL94V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", pág. 14 a pág. 18 Northbrook 1998). Las probetas tenían la dimensión 125 mm • 13 mm • 0,75 mm.

- 40 La resistencia al hilo incandescente se determinó mediante la prueba de ignición con hilo incandescente GWIT (Glow-Wire-Ignition-Temperature) según la norma DIN EN 60695-2-13. En la prueba GWIT se indica la temperatura de ignición con hilo incandescente, que es 25K más alta (o 30K en el caso de temperaturas en el intervalo de 900 °C a 960 °C), que la temperatura de hilo incandescente máxima, que no conduce en 3 pruebas sucesivas tampoco durante el tiempo de actuación del hilo incandescente a ignición. Como ignición se hace referencia a este respecto a una llama 45 con tiempo de combustión de ≥ 5 seg. Para las pruebas se usaron placas redondas con un diámetro de 80mm y un grosor de 0,75mm.

- 50 La resistencia a la corriente de fuga (en inglés "Comparative Tracking Index") se determinó de acuerdo con IEC 60112 en probetas de la dimensión 60 mm • 40 mm • 4 mm.

- 55 La viscosidad de fusión se determinó como índice de fluidez de masa fundida (en inglés MVR = Melt Volume-flow Rate) conforme a ISO1133-1 en cada caso a una temperatura de 260 °C y 280 °C con un peso de apoyo de respectivamente 2,16 kg en el granulado, en donde para la evaluación de la estabilidad de la temperatura de la composición se cumplió en cada caso un tiempo de permanencia de 5 min. Con viscosidad de partida comparable del polímero usado el MVR es una medida de la degradación del polímero como consecuencia de carga térmica. Un alto valor de MVR representa una viscosidad de fusión baja y con ello una degradación térmica mayor.

En los ensayos se usaron:

- 60 Componente A): tereftalato de polibutileno lineal (Pocan® B 1300, producto comercial de la empresa Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Alemania) con una viscosidad intrínseca de 93 cm³/g (medido en fenol: 1,2-diclorobenceno = 1:1 a 25 °C)

- 65 Componente B): tris(dietilfosfinato) de aluminio, [n.º CAS 225789-38-8] (Exolit® OP1230 de la empresa Clariant SE, Muttenz, Suiza)

Componente C): bis[dihidrogenofosfato] de cinc dihidratado [n.º CAS 13986-21-5] (Z21-82 de la empresa Chemische Fabrik Budenheim KG, Budenheim, Alemania)

Componente D): cianurato de melamina, (Melapur® MC25, de la empresa BASF SE, Ludwigshafen, Alemania)

Componente E): fibra de vidrio encolada con compuestos con contenido de silano con un diámetro de 10 µm (CS 7967, producto comercial de Lanxess N.V., Amberes, Bélgica)

Componente F1): sulfato de bario [n.º CAS 7727-43-7] (BLANC FIXE Super F de la empresa Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Alemania)

Como aditivos adicionales del componente F) se usaron en los ejemplos como componente F2) los siguientes componentes comunes para el uso en poliésteres termoplásticos retardantes de llama:

agentes de desmoldeo: tetraestearato de pentaeritritol (PETS) [número CAS 115-83-3] (Loxiol® VPG 861, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf, Alemania)

estabilizador térmico: tetrakis (2,4-di-terc-butilfenil)-1,1-bifenil-4,4'-diilbisfosfonito [número CAS 38613-77-3] (Hostanox® P-EPQ de la empresa Clariant International Ltd., Muttenz, Suiza)

aditivo antigoteo: politetrafluoroetileno, [n.º CAS 9002-84-0] (Dyneon® PA 5932 de la empresa Dyneon GmbH & Co KG, Neuss, Alemania)

los otros aditivos usados (componente F2)) coinciden para correspondientes ejemplos comparativos y ejemplos en cada caso en tipo y cantidad y concretamente con F2) = 0,7 % en peso.

La suma de las proporciones de los componentes se complementa en cada caso para dar el 100 % en peso.

Tabla 1 (todas las indicaciones en % en peso)

	Ejemplo 1 no de acuerdo con la invención	Ejemplo 2 no de acuerdo con la invención	Ejemplo comparativo
A)	51	49,5	51,3
B)	16,5	16,5	16,5
C)	0,3	0,3	-
D)	6,5	6,5	6,5
E)	25	25	25
F1)		1,5	
F2)	0,7	0,7	0,7

Tabla 2

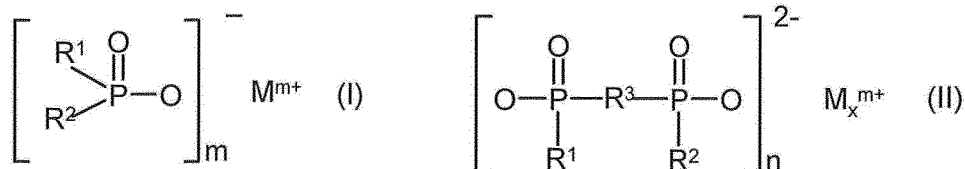
	Unidad	Ejemplo 1 no de acuerdo con la invención	Ejemplo 2 no de acuerdo con la invención	Ejemplo comparativo
IZOD	[kJ/m²]	30	27	23
Resistencia a la flexión	[MPa]	145	141	135
Alargamiento de fibra de borde	[%]	2,4	2,3	2
Resistencia a la corriente de fuga	[V]	575	600	550
MVR 280 °C/2,16 kg	[cm³/10 min]	13,9	15	29,7
MVR 260 °C/2,16 kg	[cm³/10 min]	6,9	6,7	14,4
GWIT	[°C]	>775	>775	775
UL94	[Clase]	V-0	V-0	V-0

Los ejemplos muestran que con el uso del componente C) frente a la comparación sin el componente C) puede conseguirse una mejora en la resistencia a la corriente de fuga y en las propiedades mecánicas. La mejora de las propiedades mecánicas se muestra tanto en la elevada resistencia al choque como también en la mejora del alargamiento de fibra de borde y la resistencia a la flexión. Las propiedades mecánicas mejoradas pueden observarse también en relación con los valores de MVR claramente más bajos en comparación con el ejemplo de comparación sin componente C), que indican una degradación de polímero más baja. Todas las mejoras no van acompañadas de una alteración negativa de la resistencia a la inflamación.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen

- 5 A) al menos un poli(tereftalato de alquileno) o poli(tereftalato de cicloalquileno),
 B) al menos una sal de ácido fosfínico orgánica de la fórmula (I) y/o al menos una sal de ácido difosfínico orgánica de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



10 en las que

15 R¹, R² son iguales o diferentes y representan un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y/o representan arilo C₆-C₁₄,
 R³ representa alquileno C₁-C₁₀ lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀ o alquilo C₁-C₆-arileno-C₆-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀-
 alquileno C₁-C₆,
 representando M aluminio, cinc o titanio,
 representando m un número entero en el intervalo de 1 a 4;
 representando n un número entero en el intervalo de 1 a 3, y
 x representa 1 y 2,

20 pudiendo adoptar n, x y m en la fórmula (II) al mismo tiempo solo números enteros de tal modo que la sal de ácido difosfínico de la fórmula (II) no esté cargada como un todo, y

25 C) al menos una sal de fosfato inorgánica del grupo de los hidrogenofosfatos metálicos, de los fosfatos de dihidrógeno metálicos, de los dihidrogenopirofosfatos metálicos y/o de los pirofosfatos metálicos, en donde el metal representa magnesio.

2. Composiciones de acuerdo con reivindicación 1, **caracterizadas por que** adicionalmente a los componentes A), B) y C) se usa también el componente D) al menos un agente ignífugo que contiene nitrógeno.

30 3. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** estas contienen adicionalmente a los componentes A) a D) o en lugar de D) también E) al menos una sustancia de carga o de refuerzo.

35 4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** estas contienen adicionalmente a los componentes A) a E) o en lugar de C) y/o D) y/o E) también F) al menos otro aditivo, que es diferente a los componentes B), C), D) y E), preferentemente dióxido de titanio.

40 5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** se usa al menos un poli(tereftalato de alquileno) que ha de seleccionarse de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) o poli(tereftalato de 1,4-ciclohexanodimetanol).

45 6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** M en las fórmulas (I) o (II) representa aluminio.

7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** R¹ y R² en las fórmulas (I) y (II) son iguales o distintos y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o fenilo.

8. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizadas por que** como componente D) se usan cianurato de melamina, polifosfato de melamina, bis-melamina-zinco-difosfato y/o bis-melamina-alumotrifosfato.

50 9. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 8, **caracterizadas por que** como sustancia de carga o de refuerzo se usan fibras de vidrio.

55 10. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizadas por que** como aditivo se usa sulfato de bario.

11. Masas de moldeo que pueden obtenerse mediante mezclado de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en al menos una herramienta de mezclado, preferentemente un productor de compuestos.

60 12. Masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizadas por que** estas se descargan adicionalmente

para dar un cordón, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan.

- 5 13. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 y masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12, **caracterizadas por que** contienen el componente A) en el intervalo del 68 al 93,99 % en peso, el componente B) en el intervalo del 6 al 30 % en peso y el componente C) en el intervalo del 0,01 al 2 % en peso, dando como resultado la suma de todos los porcentajes en peso siempre 100.
- 10 14. Procedimiento para la preparación de productos, **caracterizado por que** se someten las masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 13 a un moldeo por inyección o a una extrusión.
15. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o de las masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 13 para la fabricación de productos resistentes a la corriente de fuga, preferentemente grupos de construcción y componentes eléctricos y electrónicos.