



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 018**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/5399** (2006.01)  
**C08K 13/02** (2006.01)  
**C08K 5/3492** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05016747 .7**  
86 Fecha de presentación : **02.08.2005**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1626066**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.02.2006**

54 Título: **Polímeros ininflamables, resistentes a los filamentos incandescentes.**

30 Prioridad: **12.08.2004 DE 10 2004 039 148**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2008**

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**  
**Bruningstrasse 50**  
**65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es: **Höroid, Sebastian y**  
**Steib, Christian**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 296 018 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**

Polímeros ininflamables, resistentes a los filamentos incandescentes.

5 El invento se refiere a polímeros termoplásticos ininflamables, resistentes a los filamentos incandescentes, y a masas de moldeo poliméricas, que contienen una determinada combinación de agentes ignífugantes.

10 Los polímeros son acabados con frecuencia para ser ininflamables mediante adiciones de compuestos fosforados o halogenados. En particular, para polímeros termoplásticos, el fósforo rojo se ha manifestado como aditivo ignífugante eficaz (Staendeke, H., Scharf, D., Kunststoffe 11, 79, 1989 y Levchik, G.F., Vorobyova, S.A., Gorbarenko, V.V. y Levchik, S., Weil, E.D., Journal of Fire Science, volumen 18 mayo/junio de 2000, páginas 172-183). Con 7,5% de fósforo rojo se consigue, en una poliamida reforzada y en otra no reforzada, una clasificación UL 94 V-0 a 0,8 mm.

15 El documento de solicitud de patente alemana DE-A-102.24.887 describe unos polímeros, que contienen una combinación de fósforo rojo, borato de zinc, talco y un compuesto de un elemento del grupo de los lantánidos. Mediante esta combinación se consigue una mejoría en la resistencia a los filamentos incandescentes GWFI según la norma IEC 60695-2-12 a 960°C.

20 En el documento de solicitud de patente europea EP-A-0.782.599 se describe el efecto de un polifosfato de melamina (MPP) como agente ignífugante para polímeros, en particular para poliamidas. Con 25 a 30% en peso de un MPP se consigue una clasificación de UL 94 V-0.

25 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2004/0021135 describe la combinación de fosfinatos con un polifosfato de melamina. La ininflamabilidad se mejora mediante la combinación sinérgica, y asimismo se mejoran los valores mecánicos de los polímeros acabados para ser ininflamables.

El documento de solicitud de patente japonesa JP-A-10.182.940 describe resinas epoxídicas ininflamables con una adición de un polifosfato de melamina y fósforo rojo encapsulado con una resina fenólica.

30 En el documento JP-A-2001.164. 063 se describen mezclas poliméricas a base de polímeros de estireno y de policarbonatos o poliésteres con un polifosfato de melamina y fósforo rojo.

35 El documento JP-A-11.246.778 divulga polímeros ininflamables con fósforo rojo y tetrazoles, polvos de siliconas, un polifosfato de melamina, silicatos de magnesio hidratados, boratos de calcio hidratados o vermiculita.

Finalmente, el documento JP-A-2003.041.098 describe poliésteres con compuestos de triazina y fosfatos, compuestos de triazina fosforados o fósforo rojo encapsulado y con una resina que tiene estructuras anulares aromáticas.

40 Con frecuencia, a los polímeros antes mencionados se les añaden también nanomateriales compuestos. Los nanomateriales compuestos (denominados también nanorrellenos) muestran, a causa de su estructura especial, unas extraordinarias mejorías de las propiedades, entre otras una elevación de la rigidez, una mejoría de la tenacidad a los golpes, de la estabilidad térmica y de la ininflamabilidad (Beyer, G., Nanocomposites, ein neuartiges Flamm-schutzsystem [Nanomateriales compuestos, un nuevo sistema ignífugante], Congreso profesional sobre "Kunststoffe, Brandschutz und Flamm-schutzmittel" [Materiales sintéticos, protección contra incendios y agentes ignífugantes] celebrado el 28/29.11.2001 en Würzburg).

Puesto que con nanorrellenos como único agente ignífugante no se puede conseguir ninguna suficiente ignífugación, en la bibliografía se han descrito unos intentos de combinar nanorrellenos con otros agentes ignífugantes.

50 El documento DE-A-199.21.472 describe una composición polimérica ignífugada, que se compone de un polímero, hidróxido de magnesio o de aluminio y un silicato estratificado, en el que se han intercalado radicales orgánicos.

55 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-99/29767 describe la preparación de una mezcla de una poliamida y un nanomaterial compuesto a base de una poliamida 6, agua y montmorillonita. La adición del nanorrelleno repercute ventajosamente sobre la estabilidad de forma en caliente. No se describe ningún efecto ignífugante.

60 El documento EP-A-0.132.228 describe masas de moldeo de poliésteres ininflamables, reforzadas con materiales de carga reforzadores (preferiblemente fibras de vidrio), agentes ignífugantes, con 0,2 a 4% en peso de un silicato estratificado eventualmente modificado con radicales orgánicos, como agente contra el escurrimiento por goteo y de 0,05 a 2% en peso de una sal de un metal alcalino de un ácido monocarboxílico con 6 a 22 átomos de C. Como aditivos ignífugantes se describen compuestos halogenados orgánicos, en particular compuestos bromados o clorados, a solas o con compuestos de fósforo o antimonio que actúan de una manera sinérgica.

65 El efecto del fósforo rojo y de los polifosfatos de melamina se valora en lo esencial para ensayos de incendios según unos ensayos verticales de UL 94. El efecto de los compuestos individuales no es sin embargo todavía satisfactorio en algunos materiales termoplásticos individuales. Además, el efecto en el ensayo de filamentos incandescentes de acuerdo con las normas IEC 60695-2-12 y -13 no es todavía suficiente. Mediante las adiciones dosificadas de un polifosfato de melamina, que son necesarias para el ensayo UL 94 y que en parte son muy altas, se llega también a una

## ES 2 296 018 T3

descomposición de los polímeros y a descoloraciones de los materiales sintéticos acabados para ser ininflamables, lo que todavía no se pudo corregir hasta ahora de una manera eficaz.

5 Para la utilización en aparatos domésticos se prescribe imperativamente en Alemania actualmente el respeto de la norma para filamentos incandescentes de acuerdo con IEC 60695-2-12 y -13. En particular para la denominada GWIT (del inglés glow wire ignition temperature = temperatura de inflamación de filamentos incandescentes) están a disposición demasiado pocos materiales poliméricos, que alcancen una temperatura de inflamación de por encima de 750°C.

10 Fue por lo tanto misión del presente invento poner a disposición unos polímeros ininflamables, resistentes a los filamentos incandescentes, y en particular unas poliamidas que cumplan con las normas para incendios exigidas en los sectores eléctrico y electrónico, que sean buenas para elaborar y que presenten unos suficientes valores mecánicos.

15 El presente invento se refiere por lo tanto a polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes, caracterizados porque ellos

como componente A contienen de 40 a 90% en peso de un polímero,

20 como componente B contienen de 0 a 40% en peso de un material de refuerzo,

como componente C contienen de 3 a 15% en peso de fósforo rojo,

25 como componente D contienen de 5 a 20% en peso de agentes ignífugantes fosforados/nitrogenados,

como componente E contienen de 0 a 15% en peso de una resina fenólica, y

como componente F contienen de 1 a 10% en peso de nanomateriales compuestos,

30 siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

De manera preferida, el componente A está contenido en una proporción de 45 a 65% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

35 De manera especialmente preferida, el componente A está contenido en unas proporciones de 50 a 65% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

De manera preferida, el componente B está contenido en unas proporciones de 25 a 35% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

40 De manera preferida, el componente C está contenido en unas proporciones de 5 a 10% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

45 De manera especialmente preferida, el componente C está contenido en unas proporciones de 7 a 10% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

De manera preferida, el componente D está contenido en unas proporciones de 5 a 15% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

50 De manera especialmente preferida, el componente D está contenido en unas proporciones de 5 a 12% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

De manera preferida, el componente E está contenido en unas proporciones de 1 a 10% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

55 De manera especialmente preferida, el componente E está contenido en unas proporciones de 5 a 10% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

De manera preferida, el componente F está contenido en unas proporciones de 1 a 5% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

60 De manera preferida, un componente G adicional está contenido en unas proporciones de 0,05 a 10% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

65 De manera especialmente preferida, el otro componente G adicional está contenido en unas proporciones de 0,1 a 5% en peso en los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliamidas.

## ES 2 296 018 T3

De manera especialmente preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliamidas reforzadas.

De manera preferida, como materiales de refuerzo se contienen fibras de vidrio y/o materiales de carga minerales.

5 De manera preferida, los polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes, contienen como fósforo rojo un fósforo rojo estabilizado.

De manera preferida, el fósforo rojo está estabilizado con magnesio, estaño, aluminio, plata o combinaciones de estos elementos.

10

De manera preferida, el fósforo rojo tiene un tamaño de partículas  $< 200 \mu\text{m}$ .

De manera preferida, el fósforo rojo se emplea como un concentrado en una resina fenólica.

15 De manera preferida, en el caso del agente ignífugo fosforado-nitrogenado se trata de productos de reacción de melamina con un ácido polifosfórico y/o se trata de los productos de reacción de productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico o con mezclas de tales productos.

20 De manera especialmente preferida, en el caso de los productos de reacción se trata del pirofosfato de dimelamina, de un polifosfato de melamina, de un polifosfato de melam, de un polifosfato de melon y/o de polisales mixtas de estos tipos.

En particular, en el caso de los productos de reacción se trata de un polifosfato de melamina.

25 De manera preferida, en el caso de los nanomateriales compuestos se trata de silicatos estratificados en los que se han intercalado radicales orgánicos, óxidos nanoesféricos o nanotubos de carbono.

30 De manera preferida, en el caso de los silicatos estratificados en los que se han intercalado radicales orgánicos, se trata de unos materiales, cuyos materiales de partida son esmectitas capaces de hincharse, tales como montmorillonita, hectorita, saponita o beidellita.

De manera preferida, los silicatos estratificados tienen intercalados compuestos de amonio cuaternario, aminas protonadas, iones de fosfonio orgánicos y/o ácidos amino-carboxílicos.

35 De manera preferida, en el caso de los materiales de refuerzo se trata de fibras de vidrio, esferas de vidrio o materiales de refuerzo minerales.

De manera preferida, en el caso del aditivo se trata de estabilizadores, agentes coadyuvantes de la elaboración, agentes contra la formación de gotas, colorantes, pigmentos y/o ceras.

40

45 De manera sorprendente, se encontró que las combinaciones conformes al invento de fósforo rojo y de agentes ignífugos fosforados - nitrogenados, tales por ejemplo un polifosfato de melamina, y eventualmente de resinas fenólicas y nanomateriales compuestos, cumplen los requisitos para incendios según UL 94 V-0, GWFI 960°C de acuerdo con la norma IEC 60695-1-12 así como una resistencia manifiestamente mejorada contra los filamentos incandescentes GWIT de acuerdo con la norma IEC 60695-2-13. Las combinaciones de agentes ignífugos conformes al invento son buenas para elaborar y proporcionan unos polímeros ininflamables con muy buenas propiedades mecánicas.

50 Dentro del marco del presente invento, el fósforo rojo (componente C) se emplea en una proporción de 3 a 15% en peso, de manera preferida de 5 a 10% en peso, de manera especialmente preferida de 7 a 10% en peso, referida a la receta de material compuesto. En el caso de los indicados valores de tantos por ciento en peso, se trata de la proporción total de fósforo en la respectiva masa de moldeo, inclusive los eventuales agentes de flegmatización, reactivos para encapsulación y/o estabilizadores aplicados sobre el fósforo rojo y ya descritos más arriba.

55 Como fósforo rojo han de entenderse en el presente contexto todas las formas alotrópicas coloreadas del fósforo, prefiriéndose el fósforo rojo o respectivamente unas calidades de fósforo con una proporción de fósforo rojo mayor que 95%. Las partículas tienen en tal caso un tamaño medio de partículas de 200 a  $1 \mu\text{m}$ , de manera preferida de 100 a  $10 \mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de 80 a  $20 \mu\text{m}$ . El fósforo rojo utilizado puede estar en este caso sin tratar o flegmatizado con agentes conocidos y/o microencapsulado y/o previamente estabilizado.

60 Como agentes de flegmatización se pueden utilizar en este contexto reactivos usuales tales como, entre otros, aceites minerales, aceites de parafinas, cloroparafinas, poli(tetrahidrofuranos), ésteres del ácido trimelítico, de manera preferida de alcoholes con 6 a 13 átomos de C, tales como trimelitato de trioctilo y compuestos fosfatos orgánicos. Además, se pueden emplear ésteres del ácido ftálico, que usualmente se pueden preparar a partir de ácido ftálico y de alcoholes con 6 a 13 átomos de C. Ejemplos de tales compuestos son ftalato de dipentilo, ftalato de dihexilo, ftalato de diheptilo, ftalato de dioctilo o ftalato de di-(2-etil-hexilo). También pueden encontrar utilización sales metálicas/compuestos metálicos que se basen, entre otros, en aluminio, zinc o calcio, tales como p.ej. óxido de aluminio o hidróxido de aluminio, que al mismo tiempo pueden tener también un efecto estabilizador. Un compendio acerca de agentes de flegmatización que se pueden emplear, como complemento a los compuestos ya expuestos, se encuentra

65

## ES 2 296 018 T3

además en la cita de Chao, Wu y colaboradores, "A comprehensive survey of chemical dust suppressants in the world over the last 15 years" [Una recopilación amplia de agentes químicos supresores del polvo en el mundo durante los últimos 15 años], Progress in Safety Science and Technology, Beijing, China, 10-13 de agosto de 2000 (2000), (Pt. 2), 705-719.

5

La microencapsulación de fósforo rojo puede efectuarse con agentes de por sí conocidos. Ejemplos de ellos son, entre otros, compuestos poliméricos, tales como resinas de ciclohexanona, resinas de melamina, resinas de fenol e isobutiraldehído, resinas de urea, melamina, fenol y formaldehído, resinas de fenol y formaldehído, resinas de urea, resorcinol y formaldehído, urea - resorcinol - formaldehído, resinas de hexameten-tetraamina, estas últimas preparadas en particular a partir de una mezcla de 0,4 a 4% de urea, de 2 a 20% de resorcinol, de 5 a 150% de formaldehído así como de 0,1 a 8% de hexameten-tetraamina, referidas en cada caso a la masa de fósforo rojo empleado o de resinas epoxídicas.

15

Además, el fósforo rojo puede ser estabilizado previamente de por sí también mediante aplicación de sustancias inorgánicas. A éstas pertenecen por ejemplo sales metálicas o respectivamente compuestos metálicos, entre otros, de aluminio, hierro, calcio, cadmio, cobalto, níquel, magnesio, manganeso, plata, estaño, zinc o titanio. En este contexto son apropiados en particular los óxidos, los carbonatos/oxicarbonatos, los hidróxidos así como las sales de ácidos orgánicos. Además, se pueden utilizar también compuestos tales como dióxido de silicio.

20

Ejemplos de un fósforo rojo previamente tratado, como arriba se ha descrito, se encuentran, entre otros, en los documentos DE-A-196.19.701, DE-A-26.25.673, EP-A-0.195.131, EP-A-0.052.217 y WO-A-87/00187.

25

El fósforo rojo se puede incorporar en las masas de moldeo, dentro del marco del presente invento, tanto en forma de polvo como también en forma de concentrados. En el caso de estos concentrados se trata en general de materiales de soporte poliméricos con una proporción de fósforo comprendida entre 40 y 70% en peso, referida a la masa total del concentrado. Típicos materiales de soporte poliméricos son en este contexto poliamidas como arriba se han descrito, de manera preferida una poliamida 6 y una poliamida 6.6, de manera especialmente preferida una poliamida 6, tal como los poliésteres, las resinas epoxídicas, las resinas fenólicas, las ceras de ésteres, LDPE o EVA, que arriba se han descrito. Se prefieren especialmente también resinas fenólicas.

30

De manera preferida, en el caso de los agentes ignifugantes fosforados/nitrogenados (componente D) se trata de productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados o respectivamente con unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados, así como mezclas de los mencionados productos.

35

Dentro de los productos de reacción con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados se entienden unos compuestos que se forman por reacción de melamina o de los compuestos de melamina condensados, tales como melam, melem o melon, etc., con ácido fosfórico. Ejemplos de ellos son fosfato de dimelamina, pirofosfato de dimelamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y un polifosfato de melem o respectivamente polisales mixtas, tal como se describen p.ej. en el documento WO-A-98/39306.

40

De manera especialmente preferida, en el caso de los agentes ignifugantes fosforados/nitrogenados se trata de un polifosfato de melamina.

45

De manera preferida, en el caso de los nanorrellenos (componente F) se trata de silicatos estratificados en los que se han intercalado radicales orgánicos. Como material de partida para los silicatos estratificados en los que se han intercalado radicales orgánicos, se emplean de manera preferida esmectitas capaces de hincharse, tales como montmorillonita, hectorita, saponita o beidellita.

50

Los silicatos estratificados en los que se han intercalado radicales orgánicos, tienen una distancia entre capas de 1,5 a 4 nm. Preferiblemente, los silicatos estratificados tienen intercalados compuestos de amonio cuaternarios, aminas protonadas, iones de fosfonio orgánicos y/o ácidos amino-carboxílicos.

55

Al contrario que los materiales de carga en forma estratificada convencionales, tales como caolín, talco o mica, el típico grosor de capa de los nanomateriales compuestos es más delgado en un factor de 10 a 50. El diámetro de los nanomateriales de carga extrafoliados totalmente fluctúa entre 100 y 500 nm con un grosor de capa de solamente 1 nm.

60

Las relaciones cuantitativas de los componentes A, B, C, D, E y F en la poliamida resistente a los filamentos incandescentes, dependen esencialmente del sector de aplicaciones que esté previsto, y pueden variar dentro de amplios límites. Según sea el sector de aplicaciones, el polímero conforme al invento contiene como componente A de 40 a 90% en peso de una poliamida, como componente B de 0 a 40% en peso de materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio, esferas de vidrio o materiales de refuerzo minerales, como componente C de 3 a 15% en peso de fósforo rojo, como componente D un agente ignifugante fosforado/nitrogenado en una proporción de 5 a 20% en peso, como componente E una resina fenólica en una proporción de 0 a 15% en peso y como componente F un nanomaterial compuesto en una proporción de 1 a 10% en peso, siendo siempre de 100% en peso la suma de las componentes.

65

## ES 2 296 018 T3

En una forma preferida de realización, el polímero contiene como componente A de 45 a 65% en peso de una poliamida, como componente B de 25 a 35% en peso de materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio, esferas de vidrio o materiales de refuerzo minerales, como componente C de 5 a 10% en peso de fósforo rojo, como componente D un agente ignifugante fosforado/nitrogenado en una proporción de 5 a 15% en peso, como componente E una resina fenólica en una proporción de 1 a 10% en peso y como componente F un nanomaterial compuesto en una proporción de 1 a 5% en peso, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

En una forma de realización especialmente preferida, el polímero contiene como componente A de 50 a 65% en peso de una poliamida, como componente B de 25 a 35% en peso de materiales de refuerzo, tales como fibras de vidrio, esferas de vidrio o materiales de refuerzo minerales, como componente C de 7 a 10% en peso de fósforo rojo, como componente D un agente ignifugante fosforado/nitrogenado en una proporción de 5 a 12% en peso, como componente E una resina fenólica en una proporción de 5 a 10% en peso y como componente F un nanomaterial compuesto en una proporción de 1 a 5% en peso, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere también a una masa de moldeo de material sintético acabada para ser ininflamable, que contiene la combinación de agentes ignifugantes conforme al invento.

De manera preferida, en el caso del material sintético se trata de polímeros termoplásticos o respectivamente de mezclas preparadas de dos o más diferentes polímeros. A ellos pertenecen polímeros termoplásticos tales como homo- y copolímeros de monómeros olefínicamente insaturados, tales como poli(fluoro-etilenos), un polietileno, un polipropileno, copolímeros de etileno y propileno, poliestirenos, copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolímeros de ABS (de acrilonitrilo, butadieno y estireno), homo- y copolímeros de cloruro de vinilo, poliacrilatos, en particular un poli(metacrilato de metilo), copolímeros de acetato de vinilo, poliacetales, policarbonatos, poliésteres y poliamidas. Se prefieren las poliamidas y los poliésteres. Las poliamidas son especialmente preferidas en el presente contexto.

Apropiadas poliamidas son las conocidas homopoliamidas, copoliamidas y mezclas de estas poliamidas. Éstas pueden ser poliamidas parcialmente cristalinas y/o amorfas.

Como poliamidas parcialmente cristalinas se adecuan poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y correspondientes copolímeros a base de estos componentes. Además, entran en consideración poliamidas parcialmente cristalinas, cuyo componente ácido se deriva total o parcialmente de ácido tereftálico y/o de ácido isoftálico y/o de ácido subérico y/o de ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexano-dicarboxílico, cuyo componente diamínico se compone parcial o totalmente de m- y/o p-xililen-diamina y/o hexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetil-hexametilendiamina y/o isoforona-diamina, y cuya composición es conocida en principio.

Además, se han de mencionar las poliamidas, que se preparan total o parcialmente a partir de lactamas con 7 a 12 átomos de C en el anillo, eventualmente mediando utilización concomitante de uno o varios de los componentes de partida arriba mencionados.

Poliamidas parcialmente cristalinas, especialmente preferidas, son una poliamida-6,6 y una poliamida-6 y sus mezclas, siendo especialmente preferida una poliamida-6,6. Como poliamidas amorfas se pueden emplear productos conocidos. Éstos se obtienen mediante una policondensación de diaminas tales como etilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina, m- y/o p-xililen-diamina, bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, bis-(4-amino-ciclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3-aminometil, 3,5,5-trimetil-ciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diaminometil-ciclohexano, con ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido azelaico, ácido decano-dicarboxílico, ácido heptadecano-dicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-adípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

También son apropiados los copolímeros, que se obtienen mediante una policondensación de varios monómeros, y además lo son los copolímeros que se preparan mediando adición de ácidos amino-carboxílicos tales como ácido amino-caproico, ácido amino-undecanoico o ácido amino-láurico o sus lactamas.

Poliamidas amorfas especialmente apropiadas son las poliamidas que se preparan a partir de ácido isoftálico, de hexametilendiamina y de otras diaminas, tales como 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, isoforona-diamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina, 2,5- y/o 2,6-bis(aminometil)-norborneno; o a partir de ácido isoftálico, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y caprolactama; o a partir de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y lauro lactama; o a partir de ácido tereftálico y de la mezcla de isómeros de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina.

En lugar del 4,4'-diamino-diciclohexilmetano puro se pueden emplear también mezclas de los diamino-diciclohexilmetanos isómeros de posición, que se componen

de 70 a 99% en moles del isómero con 4,4'-diamino,

## ES 2 296 018 T3

de 1 a 30% en moles del isómero con 2,4'-diamino,

de 0 a 2% en moles del isómero con 2,2'-diamino y

- 5 eventualmente diaminas condensadas en un grado correspondientemente más alto, que se obtienen por hidrogenación de un diamino-difenilmetano de calidad técnica. El ácido isoftálico puede ser reemplazado hasta en un 30% por el ácido tereftálico.

10 Las poliamidas descritas pueden además ser ramificadas mediante reactivos apropiados y respectivamente sus cadenas poliméricas pueden estar prolongadas de un modo correspondiente. Como agentes ramificadores o respectivamente prolongadores de cadena entran en cuestión compuestos de bajo peso molecular y oligómeros, que disponen de por lo menos dos grupos reactivos, los cuales pueden reaccionar con grupos amino primarios y/o secundarios, y/o con grupos de amidas y/o grupos de ácidos carboxílicos. Los grupos reactivos pueden ser p.ej. isocianatos, eventualmente bloqueados, epóxidos, anhídrido de ácido maleico, oxazolinas, oxazinas, oxazolonas, etc. Se prefieren los diepóxidos  
15 sobre la base de diglicidil-éteres (de bisfenol y epiclorhidrina), sobre la base de una resina amino-epoxídica (de anilina y epiclorhidrina), sobre la base de ésteres diglicidílicos (de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y epiclorhidrina), individualmente o en mezclas, así como 2,2-bis[p-hidroxi-fenil]-1-propano-diglicidil-éter, bis-[p-(N-metil-N-2,3-epoxi-propil-amino)-fenil]-metano. Son especialmente preferidos los glicidil-éteres, y son muy especialmente preferidos los diglicidil-éteres de bisfenol A.

20 Los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se caracterizan porque se trata de un poliestireno-HI (del inglés High-Impact, de alta resistencia al impacto), de poli(fenilen-éteres), de poliamidas, de poliésteres, de policarbonatos y de mezclas preparadas o de mezclas preparadas poliméricas del tipo de ABS (de acrilonitrilo, butadieno y estireno) o de PC/ABS (de un policarbonato y de acrilonitrilo, butadieno y estireno), de una poliamida, de un poliéster y/o de un ABS, preferiblemente de una poliamida.

Los aditivos antes mencionados, fósforo rojo, agentes ignífugantes fosforados - nitrogenados, una resina fenólica y los nanomateriales compuestos, se pueden incorporar en el material sintético en las más diferentes etapas de procedimiento. Así, en el caso de poliamidas, ya al comienzo o al final de la polimerización/policondensación o en un proceso subsiguiente de composición, hay que introducir y mezclar los aditivos en la masa fundida polimérica. Además, existen procesos de elaboración en los cuales los aditivos se añaden tan solo más tarde. Esto se practica en particular en el caso del empleo de tandas patrón de pigmentos o aditivos. Además, existe la posibilidad de aplicar por  
30 involucramiento en tambor en particular aditivos en forma de polvo sobre el granulado polimérico, que eventualmente está caliente debido al proceso de desecación.

35 De manera preferida el fósforo rojo se presenta como mezcla de masas fundidas o en forma de una tanda patrón. Se prefieren especialmente unos concentrados en resinas fenólicas.

40 De manera preferida, en el caso de las poliamidas se trata de las del tipo de un aminoácido y/o del tipo de una diamina y de un ácido dicarboxílico.

De manera preferida, en el caso de las poliamidas se trata de una poliamida 6, una poliamida 12, poliamidas parcialmente aromáticas y/o una poliamida 66.

45 De manera preferida, las poliamidas están inalteradas, teñidas, rellenas, no rellenas, reforzadas, no reforzadas o también están modificadas de otro modo distinto.

Como materiales de carga y materiales de refuerzo en forma de fibras o partículas (componentes B) para las masas de moldeo conformes al invento se pueden añadir fibras de vidrio, esferas de vidrio, tejidos de vidrio, esterillas de  
50 vidrio, fibras de carbono, fibras de aramidas, fibras de titanato de potasio, fibras naturales, ácido silícico amorfo, carbonato de magnesio, sulfato de bario, feldespato, mica, silicatos, cuarzo, caolín, dióxido de titanio, wollastonita, y otros, que también pueden haber sido tratados superficialmente. Materiales de refuerzo preferidos son fibras de vidrio usuales en el comercio. Las fibras de vidrio, que por lo general tienen un diámetro de las fibras comprendido entre 8 y 18  $\mu\text{m}$ , se pueden añadir como fibras continuas o como fibras de vidrio recortadas o molidas, pudiendo las  
55 fibras eventualmente ser provistas de modificaciones superficiales tales como p.ej. silanos o aprestos para fibras de vidrio. Son apropiados también materiales de carga minerales en forma acicular. Como materiales de carga minerales en forma acicular se entiende en el sentido del invento un material de carga mineral con un carácter pronunciado de forma acicular. Como ejemplo se ha de mencionar una wollastonita en forma acicular.

60 De manera preferida, el mineral tiene una relación de L/D (longitud/diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, de manera preferida de 8 : 1 a 11 : 1. El material de carga mineral puede eventualmente haber sido tratado superficialmente.

Los polímeros y las masas de moldeo conformes al invento pueden contener otros aditivos adicionales, tales como, entre otros, agentes contra la descomposición por calor, agentes contra la reticulación por calor, agentes contra el  
65 deterioro causado por la luz ultravioleta, plastificantes, agentes coadyuvantes de la fluidez y del tratamiento, otros agentes ignífugantes, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores así como colorantes y pigmentos.

## ES 2 296 018 T3

Como ejemplos de agentes retardadores de la oxidación y estabilizadores frente al calor, se han de mencionar fenoles y/o fosfitos impedidos estéricamente, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas, tales como difenilaminas, representantes eventualmente sustituidos de estos grupos y sus mezclas.

5 Como estabilizadores frente a los rayos UV (ultravioletas) se han de mencionar diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos/as.

Se pueden añadir pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y un negro de carbono, y además pigmentos orgánicos, tales como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, así como colorantes, 10 tales como nigrosina y antraquinonas en forma de agentes colorantes, así como otros agentes colorantes. Dentro del marco del presente invento se prefiere la utilización de un negro de carbono.

Como agentes de formación de núcleos se pueden emplear p.ej. un fenil-fosfinato de sodio, óxido de aluminio o dióxido de silicio.

15 Agentes de deslizamiento y de desmoldeo, empleados en general, son ceras de ésteres, tetraestearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadenas largas (p.ej. ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (p.ej. estearato de Ca o de Zn) así como derivados de amidas (p.ej. etilen-bis-estearilamida) o ceras montánicas (mezclas de ácidos carboxílicos saturados lineales con unas longitudes de cadenas de 28 a 32 átomos de C), así como ceras polietilénicas y 20 respectivamente polipropilénicas de bajos pesos moleculares.

Como ejemplos de plastificantes se han de mencionar el éster dioctílico de ácido ftálico, el éster dibencílico de ácido ftálico, el éster butílico y bencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos y la N-(n-butil)benceno-sulfonamida.

25 Como otros agentes ignifugantes entran en cuestión, p.ej., agentes ignifugantes fosforados, que se seleccionan entre los conjuntos formados por los ésteres de ácidos fosfóricos y fosfónicos monómeros y oligómeros, fosfonatos, fosfinatos, fosfitos, hipofosfitos, óxidos de fosfinas y fosfazenos, pudiendo pasar a emplearse como agentes ignifugantes también mezclas de varios componentes seleccionados entre uno o varios diferentes de estos conjuntos. También 30 otros compuestos fosforados preferiblemente exentos de halógenos, no mencionados aquí de un modo especial, se pueden emplear a solas o en una combinación arbitraria con otros compuestos fosforados, preferiblemente exentos de halógenos.

### Ejemplos

#### 35 1. Componentes empleados

Polímeros usuales en el comercio (granulados):

Componente A:

40 Poliamida 6.6 (PA 6.6): ®Durethan A30 (de la entidad Bayer AG, Alemania)

Componente B:

45 ®Vetrotex EC 10 P983 Fibras de vidrio (de la entidad Vetrotex, Alemania)

®Tremin 283 600 Wollastonita

50 Componentes agentes ignifugantes (en forma de polvos):

Componente C:

55 ®Exolit RP 695, Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania

Tanda patrón a base de 50% de fósforo rojo estabilizado y microencapsulado en una poliamida 6

60 ®Exolit RP 689, Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania

Tanda patrón a base de 50% de fósforo rojo estabilizado y microencapsulado en una resina fenólica

Componente D:

65 ®Melapur 200 (un polifosfato de melamina), que en lo sucesivo se designa como MPP, de la entidad Ciba Melapur, Holanda

## ES 2 296 018 T3

Componente E:

®Alnovo PN 320 resina fenólica termoplástica, (de Vianova Resins, Alemania), utilizada en Exolit RP 689

5

Componente F:

®Nanofil 9, Südchemie, Moosburg, Alemania

10 Silicato estratificado nanodisperso modificado con radicales orgánicos, que tiene una funcionalidad química y un grupo n-alquilo de C18, polvo de color blanco.

### 2. Preparación, elaboración y ensayo de masas de moldeo de materiales sintéticos ignifugantes

15 Los componentes agentes ignifugantes se mezclaron, en la relación indicada en las tablas, con el granulado polimérico y eventualmente con el estabilizador, y se incorporaron en un extrusor de doble husillo (del tipo Leistritz ZSK 27/44) a unas temperaturas de 260 a 310°C (PA 6.6-GV). El cordón polimérico homogeneizado fue retirado, enfriado en un baño de agua y a continuación granulado.

20 Después de una suficiente desecación, las masas de moldeo fueron elaboradas y transformadas en cuerpos de probetas en una máquina de moldeo por inyección (del tipo ®Arburg 320C Allrounder) a unas temperaturas de las masas de 270 a 320°C (PA 6.6-GV), y se ensayaron en cuanto a inflamabilidad y se clasificaron con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories). Se valoran en este caso los periodos de tiempo de combustión posterior y el comportamiento de escurrimiento con goteo de cuerpos de probeta normalizados según ASTM.

25

Para la clasificación de un material sintético ignifugado en la clase de incendios UL94V-0 se deben cumplir en particular los siguientes criterios: en el caso de un conjunto de 5 cuerpos de probeta normalizados según ASTM (masa: 127 x 12,7 x X, con X = 3,2; 1,6 y 0,8 mm) todas las muestras después de una inflamación realizada dos veces con una duración de 10 segundos, deben quemarse posteriormente con una llama abierta de altura definida durante un período de tiempo no más largo que 10 segundos. La suma de los periodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 inflamaciones de 5 muestras no debe de ser mayor que 50 segundos. Además, no deben de efectuarse ningún escurrimiento con goteo candente, ninguna combustión total ni ninguna incandescencia posterior del cuerpo de probeta respectivo durante más de 30 segundos. La clasificación como UL94V-1 exige que los periodos de tiempo de combustión posterior individuales no sean más largos que 30 segundos y que la suma de los periodos de tiempo de combustión posterior de 5 muestras no sea mayor que 250 segundos. El período de tiempo de incandescencia posterior total no debe de ser mayor que 250 segundos. Los demás criterios son idénticos a los arriba mencionados. Una clasificación en la clase de incendios UL94V-2 se efectúa cuando, al cumplirse los demás criterios de la clasificación como UL94V-1, se llega a un escurrimiento con goteo candente.

40

Para piezas componentes electrónicas en aparatos domésticos se exige además la comprobación de la ininflamabilidad de materiales sintéticos en el ensayo de filamentos incandescentes GWFI de acuerdo con la norma IEC 60695-2-12 y en el ensayo GWIT de acuerdo con la norma IEC 60695-2-13. En este caso, por regla general en 3 cuerpos de probeta (por ejemplo en placas con una geometría de 60 x 60 x 1 mm) con ayuda de un filamento incandescente a unas temperaturas comprendidas entre 550 y 960°C, se determina como GWFI la máxima temperatura con la que no se sobrepasa un periodo de tiempo de combustión posterior de 30 segundos y la muestra no se escurre con goteo candente. Como GWIT se determina la temperatura que es más alta en 25°C que la temperatura máxima de los filamentos incandescentes, que no conduce a ninguna inflamación de la muestra (una inflamación significa aquí que una llama es visible durante más de 5 segundos). También este ensayo presenta interés especialmente en el sector de la electrotecnia/electrónica, puesto que elementos componentes en productos electrónicos en el caso de un error o en el caso de una sobrecarga pueden adoptar unas temperaturas tan altas que pueden inflamarse partes y piezas situadas en una inmediata proximidad. En el ensayo del filamento incandescente, se percibe posteriormente tal sollicitación térmica.

55 Para un empleo ilimitado en aparatos domésticos, un cuerpo de probeta debe tener una GWFI de 850°C y una GWIT de 775°C.

La capacidad para fluir de las masas de moldeo se determinó por registro del índice volumétrico de masa fundida (MVR) a 275°C/2,16 kg. Un fuerte aumento del valor de MVR apunta a una descomposición del polímero.

60

Todos los ensayos de la respectiva serie, en el caso de que no se hubiera dado ningún otro dato, se llevaron a cabo, a causa de la comparabilidad, en condiciones idénticas (programas de temperatura, formas geométricas de los husillos, parámetros de moldeo por inyección, etc.).

65 La Tabla 1 muestra unos Ejemplos comparativos en los cuales, como agentes ignifugantes, se utilizan fósforo rojo, un polifosfato de melamina (MPP) y ®Nanofil 9.

## ES 2 296 018 T3

TABLA 1

*Ejemplos comparativos (Serie de ensayos 1): Masas de moldeo ignifugantes con los componentes como aditivos individuales en una PA 6.6 reforzada con fibras de vidrio<sup>®</sup> Durethan A 30 con 30% de fibras de vidrio<sup>®</sup> Vetrotex EC 10 P 983*

5

Comparación	Exolit RP 695[ %]	MPP [%]	Nanofil 919	Clase según UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	MVR [cm <sup>3</sup> /10']
V1	10	0	0	n.c. <sup>*)</sup>	700	19
V2	15	0	0	V-0	725	21
V3	0	0	0	n.c.	650	25
V4	0	20	0	V-2	700	40
V5	0	30	0	V-0	725	51
V6	0	0	2	n.c.	550	21
V7	0	0	5	n.c.	600	21
V8	0	0	10	V-2.	650	21

**\*) No clasificable, es decir un periodo de tiempo de combustión superior demasiado largo**

25

Mediante la utilización de fósforo rojo se alcanza la UL 94 V-0, pero no la GWIT > 775°C. Así mismo, con un polifosfato de melamina se alcanza solamente el V-0, la GWIT permanece en como máximo 725°C. Con <sup>®</sup>Nanofil (nanorrelleno) se alcanzan solamente la V-2 y una GWIT de 650°C.

30

La Tabla 2 muestra unos Ejemplos comparativos, en los cuales como agente ignifugante se utiliza fósforo rojo combinado con una resina fenólica (empleada en forma de <sup>®</sup>Exolit RP 689, que es un concentrado de 60% de fósforo rojo en una resina fenólica) y un polifosfato de melamina (MPP) combinado con <sup>®</sup>Nanofil 9.

35

TABLA 2

*Ejemplos comparativos (serie de ensayos 2): Masas de moldeo ignifugadas con fósforo + una resina fenólica y un polifosfato de melamina con un nanorrelleno. <sup>®</sup>Durethan A 30 con 30% de fibras de vidrio <sup>®</sup>Vetrotex EC 10 P 983*

40

Comparación	Exolit RP 695[ %]	MPP [%]	Nanofil 919	Clase según UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	MVR [cm <sup>3</sup> /10']
V9	10	0	0	n.c. <sup>*)</sup>	675	19
V10	15	0	0	V-0	725	21
V11	0	10	5	n.c.	675	25
V12	0	20	2	V-2	700	48
V13	0	30	2	V-0	750	71

45

50

**\*) 60 % de fósforo rojo en una resina fenólica**

55

Mediante las combinaciones de dos materiales se alcanza asimismo una GWIT de cómo máximo 750°C. Las recetas V12 y V13 muestran además una manifiesta descomposición del polímero, que es reconocible en una alta MVR.

60

Los resultados de los Ejemplos, en los que se empleó la mezcla de agentes ignifugantes de acuerdo con el invento, se enumeran en la Tabla 3. Todas las proporciones se indican como % en peso y se refieren a la masa de moldeo de material sintético incluyendo a la combinación de agentes ignifugantes y de materiales aditivos.

65

## ES 2 296 018 T3

TABLA 3

*Combinación conforme al invento (B1-B4) de fósforo rojo, un polifosfato de melamina, una resina fenólica y un nanomaterial de relleno en poliamida 66 GF*

5

10

15

20

25

	V14	B1*	B2*	B3	B4
Durethan A 30	57	57	55	53	45
Fibras de vidrio Vetotrex EC10 4,5 mm 983	30	30	30	30	30
Exolit RP 689	-	-	10	10	-
Exolit RP 695	12	12	-	-	12
Un polifosfato de melamina	-	10	10	10	10
30 % de Nanofil 9 en PA 6	-	-	-	9	9
UL-94 (0,8 mm)	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0
periodos de tiempo medios de combustión	1/1	1/1	1/3	1/1	1/1
UL-94 (1,6 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
periodos de tiempo medios de combustión	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
GWIT (1,0 mm)	725	775	800	825	825
GWIT (2,0 mm)	750	800	825	850	850

\* Ejemplo comparativo

30

35

40

45

50

55

60

65

Con fósforo rojo a solas (Ejemplo comparativo V14) se alcanza ciertamente la V-0, pero solamente una GWIT de 725-750°C. Mediante la combinación conforme al invento de fósforo rojo y un polifosfato de melamina (B1) se alcanza tanto la V-0 como también una GWIT de 775°C. En el caso de la presencia de una resina fenólica (B2) el resultado de la GWIT se puede mejorar todavía manifiestamente, asimismo mediante la adición de <sup>®</sup>Nanofil 9. La MVR de B1 hasta B4 está situada entre 17 y 23 cm<sup>3</sup>/10 min, por consiguiente las recetas no muestran ninguna descomposición de los polímeros. Las recetas conformes al invento son buenas de elaborar y presentan buenos valores mecánicos y eléctricos (p.ej. CTI 600V).

REIVINDICACIONES

1. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes, **caracterizados** porque ellos contienen  
5 como componente A de 40 a 90% en peso de un polímero,  
como componente B de 0 a 40% en peso de un material de refuerzo,  
10 como componente C de 3 a 15% en peso de fósforo rojo,  
como componente D de 5 a 20% en peso de un agente ignifugante fosforado/nitrogenado,  
como componente E de 0 a 15% en peso de una resina fenólica, y  
15 como componente F de 1 a 10% en peso de nanomateriales compuestos,  
siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.
2. Polímeros ignifugantes resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque ellos contienen el componente A en unas proporciones de 45 a 65% en peso.
3. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizados** porque ellos contienen el componente A en unas proporciones de 50 a 65% en peso.
- 25 4. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque ellos contienen el componente B en unas proporciones de 25 a 35% en peso.
5. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque ellos contienen el componente C en unas proporciones de 5 a 10% en peso.  
30
6. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque ellos contienen el componente C en unas proporciones de 7 a 10% en peso.
- 35 7. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque ellos contienen el componente D en unas proporciones de 5 a 15% en peso.
8. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados** porque ellos contienen el componente D en unas proporciones de 5 a 12% en peso.  
40
9. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque ellos contienen el componente E en unas proporciones de 1 a 10% en peso.
10. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizados** porque ellos contienen el componente E en unas proporciones de 5 a 10% en peso.  
45
11. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizados** porque ellos contienen el componente F en unas proporciones de 1 a 5% en peso.  
50
12. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizados** porque ellos contienen como otro componente C aditivos en unas proporciones de 0,05 a 10% en peso.
- 55 13. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizados** porque ellos contienen el componente G en unas proporciones de 0,1 a 5% en peso.
- 60 14. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizados** porque en el caso de los polímeros se trata de poliamidas.
15. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizados** porque en el caso de los polímeros se trata de poliamidas reforzadas.
- 65 16. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizados** porque ellos contienen, como materiales de refuerzo, fibras de vidrio y/o materiales de carga minerales.

## ES 2 296 018 T3

17. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizados** porque ellos contienen, como fósforo rojo, un fósforo rojo estabilizado.

5 18. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizados** porque el fósforo rojo está estabilizado con magnesio, estaño, aluminio, plata o con combinaciones de ellos.

10 19. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizados** porque el fósforo rojo tiene un tamaño de partículas  $< 200 \mu\text{m}$ .

20. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizados** porque el fósforo rojo se emplea como un concentrado en una resina fenólica.

15 21. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizados** porque en el caso del agente ignifugante fosforado - nitrogenado se trata de productos de reacción de melamina con un ácido polifosfórico y/o de unos productos de reacción de productos de condensación de la melamina con un ácido polifosfórico o mezclas de tales ácidos.

20 22. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizados** porque en el caso de los productos de reacción se trata del pirofosfato de dimelamina, de un polifosfato de melamina, de un polifosfato de melam, de un polifosfato de melon y/o de polisales mixtas de este tipo.

25 23. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con la reivindicación 21 o 22, **caracterizados** porque en el caso de los productos de reacción se trata de un polifosfato de melamina.

30 24. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizados** porque en el caso de los nanomateriales compuestos se trata de silicatos estratificados en los que se han intercalado radicales orgánicos, óxidos nanoesféricos o nanotubos de carbono.

35 25. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizados** porque en el caso de los silicatos estratificados en los que se han intercalado radicales orgánicos se trata de unos materiales, cuyos materiales de partida son esmectitas capaces de hincharse, tales como montmorillonita, hectorita, saponita o beidellita.

26. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con las reivindicaciones 24 o 25, **caracterizados** porque los silicatos estratificados tienen intercalados compuestos de amonio cuaternarios, aminas protonadas, iones de fosfonio orgánicos y/o ácidos amino-carboxílicos.

40 27. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 26, **caracterizados** porque en el caso de los materiales de refuerzo se trata de fibras de vidrio, esferas de vidrio o materiales de refuerzo minerales.

45 28. Polímeros ininflamables resistentes a los filamentos incandescentes de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 27, **caracterizados** porque en el caso de los aditivos se trata de estabilizadores, agentes coadyuvantes de la elaboración, agentes contra el escurrimiento por goteo, colorantes, pigmentos y/o ceras.

50

55

60

65