

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 229**

(51) Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)**C08L 77/10** (2006.01)**C08K 5/5313** (2006.01)**C08K 7/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04765848 .9**(96) Fecha de presentación : **06.10.2004**(97) Número de publicación de la solicitud: **1670862**(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**(54) Título: **Masas de moldeo de poliamida ignífugas y su uso.**(30) Prioridad: **06.10.2003 DE 103 46 326**(73) Titular/es: **EMS-Chemie AG.**
Reichenauerstrasse
7013 Domat/Ems, CH(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008(72) Inventor/es: **Schneider, Ewald**(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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 de poliamida ignífugas y su uso.

- 5 La invención se refiere a masas de moldeo ignífugas exentas de halógenos basadas en mezclas de poliamidas alifáticas y parcialmente aromáticas que contienen sales de ácidos fosfínicos como agentes ignífugos. Además la invención se refiere al uso de las masas de poliamida conforme a la invención para la fabricación de cuerpos de moldeo, en especial de componentes para la industria eléctrica y electrónica.
- 10 Las masas de moldeo basadas en poliamidas alifáticas se utilizan debido a su sobresaliente perfil de propiedades para la fabricación de cuerpos de moldeo en múltiples campos de aplicación. En especial para componentes de la industria eléctrica y electrónica se suministran masas de moldeo de poliamida con propiedades antiinflamables para garantizar suficiente protección contra el fuego.
- 15 Las poliamidas se ignifugan frecuentemente por adición de compuestos halogenados. Las masas de moldeo de poliamida que contienen halógenos son, además de otros inconvenientes, toxicológicamente nocivas, pues en la eliminación por combustión liberan substancias halogenadas. Por este motivo se desarrollaron algunos sistemas ignífugos sin halógenos para poliamidas.
- 20 El documento DE 1 931 387 describe la adición de fósforo rojo a poliamidas. Tales masas de moldeo poseen un color propio oscuro lo que limita notablemente las posibilidades de coloración. Además de esto, en la preparación y procesamiento de masas de moldeo de poliamida con fósforo rojo como agente ignífugo son necesarias considerables medidas de seguridad por la formación de fosfina tóxica.
- 25 Por el documento DE 195 25 873 es conocido el uso de agentes ignífugos inorgánicos, como p.ej. hidróxido de magnesio. Para una suficiente ignifugidad son precisas elevadas cantidades de adición, lo que conduce a masas de moldeo con resistencia reducida y elevada fragilidad.
- 30 Agentes ignífugos que contienen nitrógeno, como p.ej. cianurato de melamina, están descritos entre otros en el documento EP 0 614 933. En poliamidas, en especial en formulaciones reforzadas con fibras de vidrio, poseen una eficacia limitada.
- 35 Para masas de moldeo de poliamida reforzadas con fibras de vidrio se proponen entre otros en el documento EP 0 782 599 sistemas ignífugos que contienen fósforo/nitrógeno, como p.ej. melamina-polifosfato. Para una clasificación de inflamabilidad de V0 conforme a UL94 son necesarias composiciones de al menos 25% en peso, lo que proporciona masas de moldeo con alargamiento de rotura bajo y no suficiente para cualquier aplicación.
- 40 Como otro grupo de agentes ignífugos exentos de halógenos se proponen compuestos de fósforo. Así, en el documento EP 0 792 912 se describe el uso de sales de calcio y aluminio de los ácidos fosfínicos y difosfínicos como agentes ignífugos para poliamidas. Como poliamidas especialmente adecuadas se mencionan poliamida 6 y poliamida 66. Las masas de moldeo preparadas a partir de ellas alcanzan con una cantidad de adición de 30% en peso la clase de inflamabilidad V0 conforme a UL94 con un grosor de probeta de 1,2 mm. La necesidad de dosificaciones elevadas de estos fosfinatos se señala también en el documento EP 1 024 167 A1. Como puede apreciarse en la Tabla 1 del documento EP 1 024 167, para la poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio es preciso más de 20% en peso, para la poliamida 66 reforzada con fibra de vidrio más de 30% en peso, de fosfato de aluminio para conseguir una clasificación de V0 conforme a UL94. Tales elevadas cantidades de adición actúan negativamente sobre las propiedades mecánicas. Si las masas de moldeo son frágiles a consecuencia de su bajo alargamiento de rotura, esto puede conducir, por ejemplo en componentes con conexiones rápidas, como las que se fabrican con frecuencia en la industria eléctrica, a problemas. Los componentes van habitualmente poco tiempo después de la fabricación por fundición inyectada, es decir sin acondicionamiento, al montaje, donde se producen considerables trastornos si estas conexiones rápidas se rompen por la fragilidad del material. Para excluir esto, para estas aplicaciones se exigen masas de moldeo con un alargamiento de rotura en estado recién inyectado de al menos el 2%.
- 50 Partiendo de esto el objetivo de la presente invención es presentar una nueva masa de moldeo de poliamida que está claramente mejorada en sus propiedades mecánicas, en especial en su alargamiento de rotura, frente al estado de la técnica, en especial frente a las masas de moldeo de poliamida del documento EP 1 024 167. La masa de poliamida debe cumplir además los requisitos de la clase de inflamabilidad V0 conforme a UL94 con un grosor de probeta de 0,8 mm como máximo.
- 60 Este objetivo se consigue con las características de la reivindicación 1.

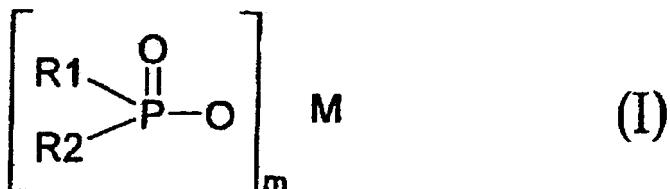
Se ha encontrado ahora sorprendentemente que las masas de moldeo definidas en la reivindicación 1 posibilitan la fabricación de cuerpos de moldeo con propiedades mecánicas mejoradas, en especial con un alargamiento de rotura en estado recién inyectado de al menos al 2%. Las masas de moldeo conforme a la invención se caracterizan además porque frente al estado de la técnica pueden utilizarse cantidades de adición de sales de ácido fosfínico como agentes ignífugos claramente más bajas y porque a pesar de ello se consigue una clasificación de inflamabilidad V0 conforme a UL94. Conforme a la invención este efecto se consigue ostensiblemente porque en las masas de moldeo de la invención

ES 2 308 229 T3

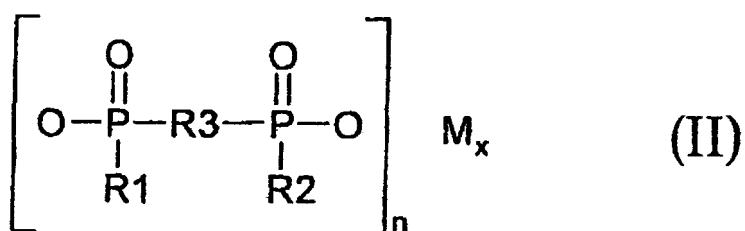
basadas en poliamidas alifáticas se substituye una parte de la poliamina alifática por una poliamida parcialmente aromática. Es por consiguiente objeto de la invención una masa de moldeo de poliamida ignífuga compuesta de

- a) 20 - 80% en peso de una o varias poliamidas alifáticas
- 5 b) 1 - 40% en peso de una o varias poliamidas parcialmente aromáticas
- c) 1 - 18% en peso de un agente ignífugo compuesto por una sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o sus polímeros

10



20



en las que

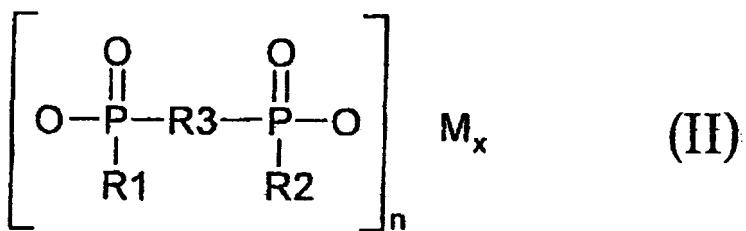
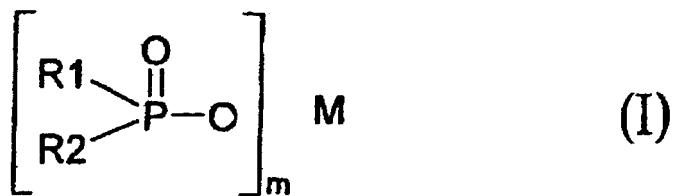
- 35 R^1, R^2 son iguales o distintas y significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado y/o arilo,
- 36 R^3 alquileno $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, lineal o ramificado, arileno, alquilarileno o arilalquileno $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
- 40 M ion metálico de los grupos II ó III a ó b del sistema periódico,
- 41 m 2 ó 3,
- 42 n 1 ó 3,
- 43 x 1 ó 2.
- 44 d) 5 - 60% en peso de una carga en forma de fibras o partículas o sus mezclas
- 45 e) 0,05 - 10% en peso de aditivos habituales compuestos por estabilizadores, coadyuvantes de procesamiento, agentes antigoteo, colorantes, pigmentos.
- 50

Como poliamidas alifáticas conforme a la invención (a) pueden utilizarse homopoliamidas y copoliamidas cuyas unidades recurrentes derivan de aminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos o de aminoácidos, pudiendo utilizarse también estos aminoácidos en forma de sus lactamas. Son representantes típicos poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 66, poliamida 66/6, poliamida 46.

Como poliamidas parcialmente aromáticas conforme a la invención b) pueden utilizarse o bien homopoliamidas o copoliamidas cuyas unidades recurrentes están derivadas de ácidos dicarboxílicos y diaminas así como de aminoácidos o de las correspondientes lactamas. Son ácidos dicarboxílicos adecuados ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos como por ejemplo ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adipíco, ácido azelaíco, ácido sebálico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Son diaminas adecuadas diaminas alifáticas y ciclolifáticas como por ejemplo hexametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, di-(4-diaminociclohexil)-metano, di-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano, así como diaminas con grupos aromáticos como m-xililendiamina y p-xililendiamina. Son aminoácidos adecuados ácido aminocaproico, ácido aminoundecanoico y ácido aminoláurico. Son representantes típicos poliamida 61, poliamida 6T/6I, poliamida 6T/66, poliamida 6T/6I/66, poliamida 9T, poliamida 10T, poliamida 12T, poliamida 6T/12, poliamida MXD6.

ES 2 308 229 T3

En el caso de los agentes ignífugos (c) conforme a la invención se trata de sales de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o de ácido difosfínico de fórmula (II)



25 en las que

R^1, R^2 son iguales o distintas y significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado y/o arilo,

30 R^3 alquíleno $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, lineal o ramificado, arileno, alquilarileno o arilalquíleno $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,

M ion metálico de los grupos II ó III a ó b del sistema periódico,

m 2 ó 3,

35 n 1 ó 3,

x 1 ó 2

y/o sus polímeros.

40 Son ácidos fosfínicos adecuados para la preparación de las sales de ácido fosfínico conforme a la invención por ejemplo ácido dimetilfosfínico, ácido etil-metilfosfínico; ácido dietilfosfínico, ácido metil-n-propilfosfínico, ácido metano-di(metilfosfínico), ácido etano-1,2-di(metilfosfínico), ácido hexano-1,6-di(metilfosfínico), ácido benceno-1,4-di(metilfosfínico), ácido metil-fenil-fosfínico, ácido difenilfosfínico.

45 Las sales de ácido fosfínico conforme a la invención pueden prepararse conforme a procedimientos conocidos, como los descritos por ejemplo en el documento EP-0 699 708. Los ácidos fosfínicos se hacen reaccionar a este respecto en solución acuosa con carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos u óxidos metálicos, formándose substancialmente sales de ácido fosfínico monómeras, según las condiciones de reacción en determinadas circunstancias también 50 polímeras.

Las sales de ácido fosfínico conforme a las fórmulas (I) y (II) pueden contener iones de metales del grupo II ó III a ó b del sistema periódico, preferiblemente las sales de calcio y aluminio de los ácidos fosfínicos. Estas sales de ácido fosfínico pueden utilizarse también en forma de sus mezclas. Se utilizan preferiblemente en forma de polvo para conseguir en la incorporación al polímero una buena dispersión.

55 Las masas de moldeo conforme a la invención contienen como componente c) 1 - 12, preferiblemente 5 - 15% en peso de la sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o sus polímeros.

60 Como componente d) las masas de moldeo conforme a la invención pueden contener 5 - 60% en peso de cargas en forma de fibras o partículas o sus mezclas. Como ejemplos de cargas en forma de fibras son de mencionar agentes de refuerzo en forma de fibras como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, triquitas de titanato de potasio, prefiriéndose las fibras de vidrio. La incorporación de las fibras de vidrio en las masas de moldeo puede realizarse o bien en forma de filamentos ("rovings") o bien en forma cortada (fibras de vidrio cortas). Para la mejora de la 65 compatibilidad con las poliamidas las fibras de vidrio utilizadas pueden proveerse de un encolante y un adhesivo. El diámetro de las fibras de vidrio utilizadas habitualmente se encuentra en el intervalo de 6 - 20 μm .

ES 2 308 229 T3

Como cargas en forma de partículas son adecuadas entre otras bolas de vidrio, creta, cuarzo pulverizado, talco, wollastonita, caolín, mica.

Son aditivos habituales como componente e) por ejemplo agentes calorífugos, antioxidantes, agentes fotoprotectoras, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, pigmentos, colorantes, agentes antigoteo.

Las masas de moldeo ignífugas conforme a la invención pueden prepararse conforme a procedimientos conocidos de por sí. Para ello se homogenizan los componentes en un equipo de composición, p.ej. una extrusora de doble husillo. Un proceder habitual consiste en que los componentes a) a e) se introducen en el equipo de composición individualmente o mezclados previamente a través de instalaciones de dosificación separadas. La homogeneización en la masa fundida polimérica se realiza a temperaturas que, según el punto de fusión de la poliamida parcialmente aromática, se encuentran en 200 - 350°C. La masa fundida se extrae habitualmente como cordón, se enfriá y se granula.

Las masas de moldeo conforme a la invención son adecuadas para la fabricación de cuerpos de moldeo conforme al procedimiento de fundición inyectada.

En los ejemplos se utilizaron las siguientes substancias de partida para la preparación de masas de moldeo conforme a la invención:

20 Componente a)

Poliamida a1: Poliamida 6, viscosidad relativa (1% en H₂SO₄) = 2,75

25 Poliamida a2: Poliamida 66, viscosidad relativa (1% en H₂SO₄) = 2,67.

Componente b)

30 Poliamida b1: Poliamida 6I/6T con una relación de ácido isoftálico a ácido tereftálico de 67:33, viscosidad relativa (0,5% en m-cresol) = 1,72

35 Poliamida b2: Poliamida 6T/66 con una relación de ácido tereftálico a ácido adípico de 55:45, viscosidad relativa (0,5% en m-cresol) = 1,69.

Poliamida b3: Poliamida 6T/6I con una relación de ácido isoftálico a ácido tereftálico de 70:30, viscosidad relativa (0,5% en m-cresol) = 1,135

40 Poliamida b4: Poliamida MXD6, viscosidad relativa (0,5% en m-cresol) = 1,85.

Componente c)

Dietilfosfinato de aluminio

45 Metil-propilfosfinato de calcio.

Componente d)

50 Fibra de vidrio estándar para poliamidas, longitud de fibra 4,5 mm, diámetro 10 µm.

Componente e)

55 Irganox 10.98 (Ciba Specialities)

Esterato de Ca.

60 Ejemplos

Las substancias de partida se combinaron en las cantidades expuestas en la Tabla 1, que están respectivamente indicadas en % en peso, mediante una extrusora de doble husillo ZSK30 de Werner & Pfleiderer, dando las correspondientes masas de moldeo. Los componentes a), b) y e) se mezclaron previamente y así se alimentó como el componente c) mediante básculas dosificadoras en la zona de entrada de la extrusora. Las fibras de vidrio se alimentaron mediante un alimentador lateral. La homogeneización de los componentes se realizó a temperaturas de 260 - 310°C.

ES 2 308 229 T3

Las masas de moldeo se descargaron como cordón, se enfriaron en un baño de agua y a continuación se granularon. El granulado se secó a un contenido de humedad inferior a 0,08% y se procesó en una máquina de fundición inyectada dando probetas. Con ellas se realizaron los siguientes ensayos:

- 5 • Ensayo de inflamabilidad conforme a UL-94 en probetas con un espesor de 0,4, 0,8 ó 1,6 mm tras acondicionamiento habitual
- 10 • Módulo de elasticidad conforme a ISO 527, recién inyectadas
- 15 • Alargamiento de rotura conforme a ISO 527, recién inyectadas
- Tensión de rotura conforme a ISO 527, recién inyectadas
- Resiliencia a 23°C conforme a ISO 179/1eU, recién inyectadas

TABLA 1

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
20	Composición % en peso			
25	Poliamida a1	39,4	43,0	47,4
30	Poliamida a2		14,4	
35	Poliamida b1			8
40	Poliamida b2			
45	Poliamida b3			
50	Poliamida b4			
55	Dietilfosfinato de Al	30	12	14
60	Metil-propilfosfinato de Ca			
	Fibra de vidrio	30	30	30
	Irganox 1098	0,25	0,25	0,25
	Estearato de Ca	0,35	0,35	0,35
	Ensayos			
	Ensayo de combustión UL-94	Clasificación		
	0,4 mm		V-0	
	0,8 mm	n.c.	V-0	V-0
	1,6 mm	V-2		V-0
	Módulo de elasticidad	MPa	10600	10900
	Tensión de rotura	MPa	130	147
	Alargamiento de rotura	%	1,7	3,1
	Resiliencia	kJ/m²	49	52
				48

ES 2 308 229 T3

TABLA 2

		Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
5	Composición % en peso			
10	Poliamida a1	39,4	40,0	18,7
15	Poliamida a2			18,7
20	Poliamida b1			
25	Poliamida b2		10	
30	Poliamida b3			
35	Poliamida b4			12
40	Dietilfosfinato de Al			
45	Metil-propilfosfinato de Ca	25	14	15
50	Fibra de vidrio	35	35	35
55	Irganox 1098	0,25	0,25	0,25
60	Estearato de Ca	0,35	0,35	0,35
65	Ensayos			
70	Ensayo de combustión UL-94	Clasificación		
75	0,4 mm		V-0	
80	0,8 mm	n.c.	V-0	V-0
85	1,6 mm	V-1		V-0
90	Módulo de elasticidad	MPa	11000	10900
95	Tensión de rotura	MPa	140	152
100	Alargamiento de rotura	%	1,8	2,9
105	Resiliencia	kJ/m ²	50	52
110				58

50

55

60

65

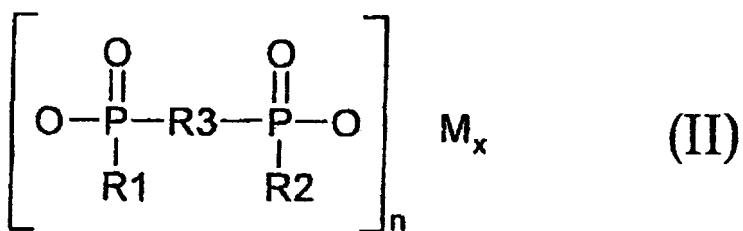
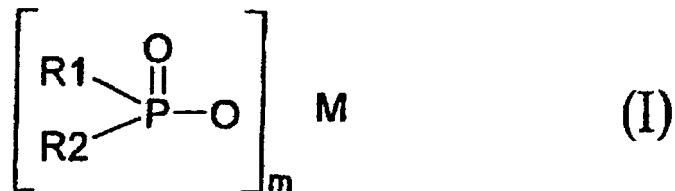
REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo de poliamida ignífugas compuestas de

a) 20 - 80% en peso de una o varias poliamidas alifáticas

b) 1 - 40% en peso de una o varias poliamidas parcialmente aromáticas

c) 1 - 18% en peso de un agente ignífugo compuesto por una sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o sus polímeros



35 en las que

R^1, R^2 son iguales o distintas y significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado y/o arilo,

R^3 alquíleno $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, lineal o ramificado, arileno, alquilarileno o arilalquileno $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,

M ion metálico de los grupos II ó III a ó b del sistema periódico,

m 2 ó 3,

n 1 ó 3,

x 1 ó 2.

d) 5 - 60% en peso de una carga en forma de fibras o partículas o sus mezclas

e) 0,05 - 10% en peso de aditivos seleccionados entre estabilizadores, coadyuvantes de procesamiento, agentes antigoteo, colorantes y/o pigmentos,

resultando la suma de las partes de a) a e) 100% en peso.

55 2. Masa de moldeo de poliamida ignífuga conforme a la reivindicación 1, **caracterizada** porque contiene 5 - 15% en peso del agente ignífugo.

60 3. Masa de moldeo de poliamida ignífuga conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque las poliamidas alifáticas a) están seleccionadas del grupo formado por homo- y copoliamidas cuyas unidades recurrentes derivan de aminas alifáticas, ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aminoácidos alifáticos, pudiendo utilizarse también los aminoácidos en forma de sus lactamas.

65 4. Masa de moldeo de poliamida ignífuga conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque las poliamidas parcialmente aromáticas b) están seleccionadas del grupo formado por poliamidas cuyas unidades recurrentes derivan de al menos un ácido dicarboxílico aromático, dado el caso de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos y una o más diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas.

ES 2 308 229 T3

5. Masa de moldeo de poliamida ignífuga conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque las poliamidas parcialmente aromáticas b) están seleccionadas del grupo formado por poliamidas cuyas unidades recurrentes derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático, dado el caso de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos y p-xililendiamina y/o m-xililendiamina.

6. Masa de moldeo de poliamida ignífuga conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque las poliamidas parcialmente aromáticas b) están seleccionadas del grupo formado por poliamidas cuyas unidades recurrentes derivan de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y dado el caso ácido adípico así como hexametilendiamina.

10 7. Masa de moldeo de poliamida ignífuga conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque como agente ignífugo c) se utiliza una sal de ácido fosfínico de fórmula (I) y/o una sal de ácido difosfínico de fórmula (II) y/o sus polímeros, en las que M representa iones calcio o aluminio.

15 8. Uso de las masas de moldeo ignífugas conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de cuerpos de moldeo.

20 9. Uso de las masas de moldeo ignífugas conforme a la reivindicación 8 para la fabricación de cuerpos de moldeo que cumplen la exigencia de la clase de inflamabilidad V0 conforme a UL94 con un grosor de probeta de 0,8 mm como máximo.

25

30

35

40

45

50

55

60

65