



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 351 774**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 77/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08013823 .3**

(96) Fecha de presentación : **01.08.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2025710**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

(54) Título: **Mezcla de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos así como polímeros ininflamables.**

(30) Prioridad: **06.08.2007 DE 10 2007 037 019**

(73) Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2011

(72) Inventor/es: **Horold, Sebastian y**
Wanzke, Wolfgang

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2011

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

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

Mezcla de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos así como polímeros ininflamables.

5 El presente invento se refiere a una mezcla de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos, así como a unos polímeros ininflamables.

Como agentes ignifugantes para poliamidas parcialmente aromáticas y parcialmente cristalinas, que pertenecen a los polímeros termoplásticos, se emplean preferiblemente ciertos compuestos halogenados o el fósforo rojo, ya que éstos presentan una estabilidad térmica todavía suficiente a unas temperaturas situadas por encima de 300°C, tal como son necesarias para la producción y la elaboración de tales masas de moldeo. No obstante, las poliamidas ignifugadas que contienen halógenos, junto a otras desventajas, son toxicológicamente peligrosas, ya que al realizar su evacuación por combustión ellas liberan sustancias que contienen halógenos. Las poliamidas que contienen fósforo rojo, poseen un color propio oscuro, con lo cual están restringidas las posibilidades para la tinción. Además de esto, en el caso de la 10 producción y la elaboración de poliamidas parcialmente aromáticas con fósforo rojo como agente ignifugante, debido a las altas temperaturas necesarias y a la formación de fosfinas tóxicas, son necesarias unas considerables medidas de seguridad.

Por estos motivos, se proponen unas mezclas de agentes ignifugantes, que no poseen las desventajas antes mencionadas.

20 Las sales de ácidos fosfínicos (los fosfinatos) se han acreditado como unos eficaces aditivos retardadores de la llama para polímeros termoplásticos (véanse los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A-2 252 258 y DE-A-2 447 727). Los fosfinatos de calcio y aluminio han sido descritos como especialmente eficaces en poliésteres y perjudican a las propiedades materiales de las masas moldeadas poliméricas en menor grado que, por ejemplo, las sales de metales alcalinos (véase el documento de solicitud de patente europea EP-A-0 699 708). En el documento DE-A-196 07 635 se describen unos fosfinatos de calcio y aluminio como agentes ignifugantes especialmente eficaces para poliamidas. Por el concepto de poliamidas se entienden unos polímeros que, contienen unas unidades recurrentes a través de un grupo amido en la cadena polimérica. Como poliamidas especialmente adecuadas se mencionan la 25 poliamida 6 y la poliamida 66. Las masas de moldeo producidas a partir de éstas alcanzan la clase de incendio V0 según la clasificación UL 94 en el caso de un espesor de las probetas de 1,2 mm.

Además de esto, se encontraron unas combinaciones sinérgicas de fosfinatos con determinados compuestos nitrogenados, que actúan, como agentes ignifugantes en toda una serie de polímeros, más eficazmente que los fosfinatos a solas (véanse el documento de patente internacional WO97/39053 así como los documentos DE-A-197 34 437 y DE-A-197 37 727).

Entre otros, la melamina y ciertos compuestos de melamina han sido descritos como eficaces agentes sinérgicos, por ejemplo el cianurato de melamina y el fosfato de melamina, que tienen por sí mismos también un cierto efecto ignifugante en determinados materiales termoplásticos, pero que en combinación con fosfinatos son manifiestamente 40 más eficaces.

También se han descrito como agentes ignifugantes unos derivados de la melamina de más alto peso molecular, tales como los productos de condensación melam, melem y melon, así como unos correspondientes productos de reacción de estos compuestos con ácido fosfórico, tales como el pirofosfato de dimelamina y los polifosfatos de melamina. Las cantidades añadidas requeridas en materiales sintéticos termoplásticos son, no obstante, relativamente 45 altas, en particular en el caso de los materiales reforzados con fibras de vidrio.

El documento DE-A-103 16 873 describe unas masas de moldeo de poliamidas ignifugadas, que se componen de 50 30-80% en peso de una poliamida parcialmente aromática y parcialmente cristalina, y de 1-30% en peso de una sal de un ácido fosfínico o difosfínico como agente ignifugante. En las poliamidas parcialmente aromáticas se describe una mejor actividad de las sales de ácidos fosfínicos que en las poliamidas alifáticas.

Puesto que, debido a la miniaturización, en particular en la industria electrónica, se producen unos componentes 55 de paredes muy delgadas, para las masas de moldeo empleadas para esto se exige una clasificación de incendio de acuerdo con la UL94 de V0 en el caso de 0,4 mm. Además de esto, es importante una buena capacidad para fluir (fluidez) de las poliamidas destinadas a aplicaciones de paredes delgadas.

En el caso de las adiciones descritas de agentes ignifugantes, el retroceso de la capacidad para fluir en comparación 60 con la de la poliamida no ignifugada resulta desventajoso debido a la porción de materiales sólidos no fusibles.

Por lo tanto, fue una misión del presente invento poner a disposición una mezcla de agentes ignifugantes así como unos polímeros que sean bien fluyentes, los cuales, con una ignifugación exenta de halógenos, alcancen una UL 94 de V-0 en el caso de un espesor de las paredes de 0,4 mm, y en su capacidad para fluir alcancen unos valores similares a 65 los de los polímeros no ignifugados.

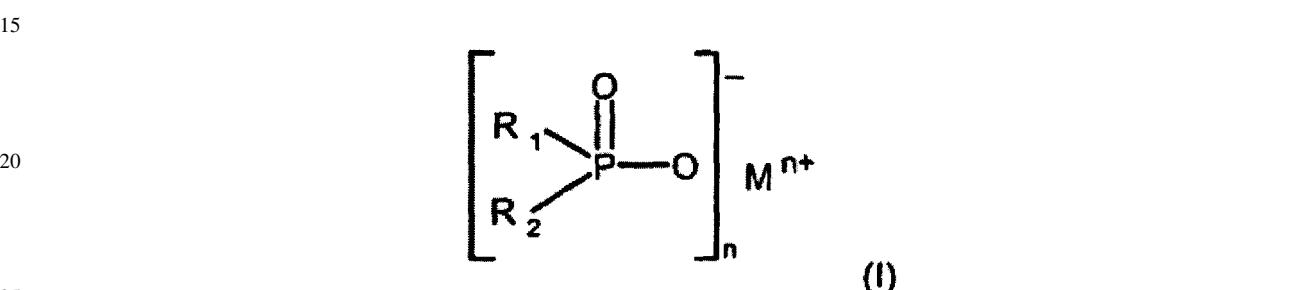
Por fin, se encontró, sorprendentemente, que unas mezclas de fosfinatos de aluminio y de zinc constituyen unos agentes ignifugantes más eficaces en determinados polímeros que los fosfinatos de aluminio o de zinc a solas, y que

ES 2 351 774 T3

además se pueden alcanzar unas más altas capacidades para fluir que en el caso de la utilización de fosfinatos de aluminio. Además, se encontró sorprendentemente que la alta estabilidad térmica de los polímeros, en particular de las poliamidas, permanece ampliamente conservada después de una adición de los fosfinatos, y que las mezclas de fosfinatos y polímeros se pueden elaborar a altas temperaturas, sin que se llegue a una degradación de los polímeros ni a unas descoloraciones.

A causa de su estabilidad de forma a altas temperaturas y del favorable comportamiento en incendios, estos polímeros, en particular las poliamidas, se adecuan muy bien para la producción de cuerpos moldeados de paredes delgadas para la industria eléctrica y electrónica.

El invento se refiere, por lo tanto, a una mezcla de agentes ignífugantes para polímeros termoplásticos, que contiene una sal de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con $M = Al$ (componente A) y una sal fusible de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con $M = Zn$ (componente B),



en que

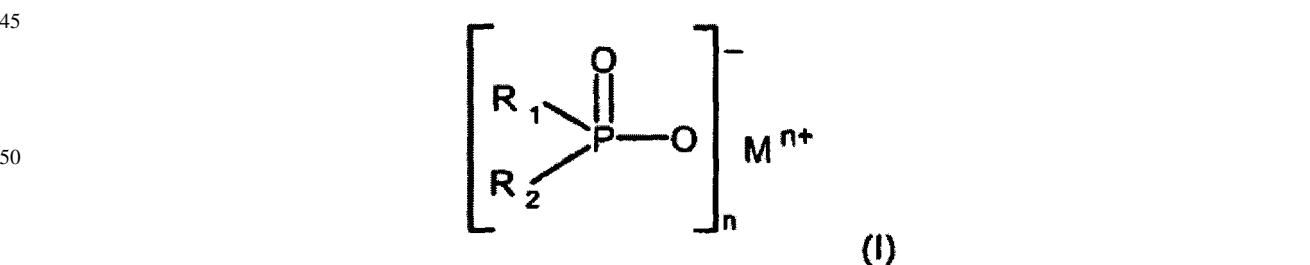
R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan alquilo de C_1-C_6 , lineal o ramificado y/o arilo;

n significa 1 hasta 3;

estando contenidos el componente A en un 5-95% en peso y el componente B en un 5-95% en peso, y realizándose que en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas, que como ácidos dicarboxílicos aromáticos contienen ácido tereftálico o ácido isoftálico.

De manera preferida, el componente A está contenido en un 50-95% en peso y el componente B está contenido en un 5-50% en peso.

El invento se refiere asimismo a unos polímeros ininflamables, que como agente ignífugante contienen una mezcla de una sal de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con $M = Al$ (componente A) y de una sal fusible de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con $M = Zn$ (componente B),



55

en que

R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan alquilo de C_1-C_6 , lineal o ramificado y/o arilo;

n significa 1 hasta 3;

y realizándose que en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas, que como ácidos dicarboxílicos aromáticos contienen ácido tereftálico o ácido isoftálico.

65 De manera preferida, R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

ES 2 351 774 T3

De manera preferida -cuando en el caso de los polímeros se trata de poliamidas- se trata de las poliamidas, que como ácidos dicarboxílicos aromáticos contienen ácido tereftálico o ácido isoftálico.

5 De manera preferida, los polímeros ininflamables conformes al invento contienen como otro componente C adicional un compuesto de nitrógeno, de fósforo, o de fósforo y nitrógeno.

De manera preferida, en el caso del componente C se trata de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melem y/o polifosfatos de melon.

10 De manera preferida, en el caso del componente C se trata de productos de condensación de melamina, tales como melam, melem y/o melon.

15 De manera preferida, el polímero ininflamable conforme al invento contiene como componente C unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicol-urilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida, guanidina y/o carbodiimidas.

20 Se prefieren especialmente el polifosfato de melamina o el cianurato de melamina.

25 De manera preferida, el polímero ininflamable conforme al invento contiene como componente D un compuesto inorgánico sintético y/o un producto mineral.

30 De manera preferida, en el caso del componente D se trata de un compuesto oxigenado del silicio, de compuestos de magnesio, de carbonatos metálicos de metales del segundo grupo principal del sistema periódico de los elementos, de fósforo rojo o de compuestos de zinc o aluminio.

35 De manera preferida, en el caso de los compuestos oxigenados del silicio se trata de sales y ésteres del ácido ortosilícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos, de polvos de vidrio, de un material vitrocerámico o de un material cerámico; en el caso de los compuestos de magnesio se trata de hidróxido de magnesio, hidrotalcitas, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio y calcio; en el caso de los compuestos de zinc se trata de óxido, estannato, hidroxiestannato, fosfato, borato o sulfuros de zinc; en el caso de los compuestos de aluminio se trata de óxido, hidróxido o fosfato de aluminio o de boehmita.

40 Se prefieren especialmente el borato de zinc y la boehmita.

De manera preferida, el polímero ininflamable conforme al invento contiene de 60 a 97% en peso del polímero, de 2 a 30% en peso del componente A y de 1 a 10% en peso del componente B.

45 De manera preferida, el polímero ininflamable conforme al invento contiene también de 43 a 93% en peso del polímero, de 5 a 15% en peso del componente A, de 2 a 10% en peso del componente B, de 0 a 10% en peso del componente C y de 0 a 5% en peso del componente D.

Unos preferidos polímeros del invento son poliamidas.

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

55 Como poliamidas parcialmente aromáticas y parcialmente cristalinas, adecuadas conforme al invento, se pueden emplear o bien unas homopoliamidas o copoliamidas, cuyas unidades recurrentes se derivan de ácidos dicarboxílicos y de diaminas así como de ácidos aminocarboxílicos o respectivamente de las correspondientes lactamas. Unos adecuados ácidos dicarboxílicos son ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos, tales como, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebálico, ácido dodecano-dicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico. Unas diaminas adecuadas son diaminas alifáticas y cicloalifáticas tales como, por ejemplo, hexametilen-diamina, nonametilen-diamina, decametilen-diamina, dodecametilen-diamina, 2-metil-pentametilen-diamina, 1,4-ciclohexano-diamina, di-(4-diamino-ciclohexil)-metano o di-(3-metil-4-amino-ciclohexil)-metano. Unos adecuados ácidos aminocarboxílicos son los ácidos amino-caproico y amino-láurico, que también se pueden emplear en forma de las correspondientes lactamas caprolactama y laurolactama.

60 Los puntos de fusión de estas poliamidas parcialmente aromáticas se sitúan entre 280 y 340°C, de manera preferida entre 295 y 325°C.

65 En el caso de las poliamidas se prefieren especialmente las que se han formado a partir de ácido tereftálico (TPS), ácido isoftálico (IPS) y hexametilen-diamina o de ácido tereftálico, ácido adipico y hexametilen-diamina. Como relaciones favorables se han acreditado en este caso las de TPS: IPS de aproximadamente 70:30 o respectivamente de TPS: ácido adipico de 55:45. Las superiores propiedades son realizadas en particular por estas dos poliamidas especiales.

ES 2 351 774 T3

- Las copoliamidas son los productos que se preparan a partir de más de un monómero que forma poliamidas. Mediante la elección de los monómeros y de la relación de mezcladura, se pueden hacer variar las propiedades de las poliamidas dentro de un intervalo muy amplio. En comparación con las copoliamidas alifáticas, unas determinadas copoliamidas con monómeros aromáticos constituyen unos interesantes productos técnicos. Ellas se distinguen por una más alta temperatura de transición vítreo y por un más alto punto de fusión de las zonas parcialmente cristalinas, y por consiguiente, por una alta estabilidad de forma en caliente, que es suficiente para la utilización práctica. Así, partiendo del ácido tereftálico y/o del ácido isoftálico y de unas poliaminas tales como hexametilen-diamina, se pueden preparar unas poliamidas parcialmente cristalinas con una alta estabilidad de forma en caliente.
- Unas copoliamidas parcialmente aromáticas adecuadas conforme al invento, se describen a modo de ejemplo en la obra de Becker/Braun Kunststoff Handbuch (Manual de los materiales sintéticos) 3/4, Polyamide (Poliamidas), compilado por L. Bottenbruch y R. Binsack, capítulo 6, Teilaromatische und aromatische Polyamide (Poliamidas parcialmente aromáticas y aromáticas), páginas 803-845, a la cual se ha referencia expresa por la presente.
- Unas copoliamidas parcialmente aromáticas adecuadas conforme al invento, pueden ser también ciertos copolímeros de bloques de las poliamidas antes mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros, o elastómeros unidos químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como p. ej. con un poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) o poli(tetrametilenglicol). Además, se trata de poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como de poliamidas condensadas durante la elaboración (“sistemas de poliamidas IM”).
- En lo sucesivo, el concepto de “sal de ácido fosfínico” comprende sales de los ácidos fosfínicos y difosfínicos y sus polímeros.
- Las sales de ácidos fosfínicos, que se preparan en un medio acuoso, son en lo esencial unos compuestos monoméricos. En dependencia de las condiciones de reacción, en determinadas circunstancias se pueden formar también sales de ácidos fosfínicos poliméricos.
- Adecuados ácidos fosfínicos como parte componente de las sales de ácidos fosfínicos son, por ejemplo:
- ácido dimetil-fosfínico, ácido etil-metil-fosfínico, ácido dietil-fosfínico, ácido metil-n-propil-fosfínico, ácido metil-fenil-fosfínico y ácido difenil-fosfínico.
- En el presente invento se emplean DEPAI (la sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico) y DEPZn (la sal de zinc del ácido dietil-fosfínico) en la relación de 7:1 hasta 1:1, de manera preferida en la relación de 5:1 hasta 2:1 y de manera especialmente preferida en la relación de 5:1 hasta 4:1.
- Las sales de los ácidos fosfínicos de acuerdo con el invento se pueden preparar según unos métodos conocidos, tal como se describen más detalladamente por ejemplo en el documento EP-A-0 699 708. Los ácidos fosfínicos se hacen reaccionar en este caso, por ejemplo, en una solución acuosa con carbonatos de metales, hidróxidos de metales u óxidos de metales.
- La proporción de la mezcla de sales de ácidos fosfínicos, que se debe de añadir a los polímeros, puede variar dentro de amplios límites. Por lo general, se utiliza de 1 a 50% en peso, referido a la masa de moldeo del material sintético. La proporción óptima depende de la naturaleza del polímero y del tipo de los componentes C y D. Se prefiere de 3 a 40% en peso, en particular de 5 a 30% en peso, referido a la masa de moldeo del material sintético.
- Las sales de ácidos fosfínicos antes mencionadas se pueden usar para la combinación de agentes ignífugantes conforme al invento, según sean el tipo del polímero utilizado y las propiedades deseadas, en una forma física diferente. Así, las sales de ácidos fosfínicos, por ejemplo para conseguir una mejor dispersión en el polímero, se pueden moler para dar una forma finamente dividida. Las sales de ácidos fosfínicos, tales como se emplean conforme al invento en la combinación de agentes ignífugantes, son térmicamente estables, no descomponen a los polímeros al realizar la elaboración ni influyen sobre el proceso de producción de la masa de moldeo del material sintético. Las sales de ácidos fosfínicos no son volátiles en las usuales condiciones de producción y elaboración para polímeros termoplásticos.
- Los componentes A y B retardadores de la llama así como eventualmente los C y D se pueden incorporar en las poliamidas, mezclando previamente por ejemplo todos los componentes en forma de un polvo y/o un granulado en un mezclador y homogeneizando a continuación en un equipo de composición (p. ej. en una extrusora de doble husillo) en la masa fundida polimérica. La masa fundida se retira usualmente como un cordón, se enfriá y se granula. Los componentes A y B así como eventualmente los C y D se pueden introducir también por separado, por medio de una instalación dosificadora, directamente en el equipo de composición.
- Asimismo es posible mezclar los componentes A y B retardadores de la llama así como eventualmente los C y D con un granulado polimérico o respectivamente con un polvo polimérico acabado, y elaborar directamente la mezcla en una máquina de moldeo por inyección para dar piezas moldeadas.
- Como otros componentes adicionales, las poliamidas conformes al invento pueden contener 5-60% en peso de materiales de carga fibrosos o en forma de partículas o de sus mezclas. Como ejemplos de materiales de carga fibrosos se han de mencionar unos agentes reforzadores fibrosos tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de

ES 2 351 774 T3

aramida, cristales filiformes (en inglés “whisker”) de titanato de potasio, prefiriéndose las fibras de vidrio. La incorporación de las fibras de vidrio en las masas de moldeo se puede efectuar o bien en forma de cordones continuos (en inglés “Rovings”) o en una forma cortada (fibras de vidrio cortas). Para realizar el mejoramiento de la compatibilidad con las poliamidas parcialmente aromáticas, las fibras de vidrio utilizadas pueden ser provistas de un apresto y de un agente mediador de adhesión. El diámetro de las fibras de vidrio utilizadas usualmente se sitúa en el intervalo de 6 a 20 µm. Como materiales de carga en forma de partículas se adecuan, entre otros, esferas de vidrio, greda, cuarzo pulverizado, talco, wollastonita, caolín y mica. Unos aditivos usuales son, por ejemplo, agentes de protección térmica, agentes antioxidantes, agentes fotoprotectores, agentes de deslizamiento, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, pigmentos, colorantes y agentes contra el goteo (en inglés “dripping”).

Las poliamidas ininflamables conformes al invento se adecuan para la producción de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión.

La protección contra incendios de equipos eléctricos y electrónicos está establecida en prescripciones y normas para la seguridad de los productos. En los EE.UU., los procedimientos de ensayo y autorización de técnica de protección contra incendios son llevados a cabo por la entidad Underwriters Laboratories (UL). Las prescripciones de UL son aceptadas hoy en día universalmente. Los ensayos de incendio para materiales sintéticos se desarrollaron con el fin de determinar la resistencia de los materiales frente a la inflamación y la propagación de las llamas.

Según sean los requisitos de protección contra incendios, los materiales tienen que superar unos ensayos de combustión horizontales (la clase UL 94 HB) o los más estrictos ensayos verticales (las UL 94 V2, V1 o V-0). Estos ensayos simulan unas fuentes de inflamación de pequeña energía, que se pueden presentar en aparatos electrónicos y que pueden actuar sobre piezas de materiales sintéticos de grupos constructivos eléctricos.

25 Ejemplos

1. Componentes empleados

30 Polímeros usuales en el comercio (granulados):

Poliamida 6.6: Durethan® A 30 (de la entidad Bayer AG, Alemania).

35 Poliamidas parcialmente aromáticas:

Poliamida 6T/66: Zytel® HTN FE 8200 (de la entidad DuPont, EE.UU.): Una poliamida a base de ácido tereftálico, diamino-hexano y 2-metil-diamino-pentano.

40 Fibras de vidrio: Vetrotex EC 10 983, de la entidad Vetrotex, Francia, para poliamidas.

Fibras de vidrio: Vetrotex EC 10 952, de la entidad Vetrotex, Francia, para PBT (poli(tereftalato de butileno)).

45 Componentes agentes ignífugantes (en forma de polvos):

La sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico, en lo sucesivo designada como DEPAI.

La sal de zinc del ácido dietil-fosfínico, en lo sucesivo designada como DEPZn, punto de fusión 200°C.

50 Boehmita: Apyral® AOH 60, de la entidad Nabaltec, Alemania.

Borato de zinc: Firebrake® 500, Borax, EE.UU.

55 Un polifosfato de melamina, en lo sucesivo designado como MPP, Melapur® 200, de la entidad Ciba SC, Suiza.

Cianurato de melamina, en lo sucesivo designado como MC, Melapur® MC 50, de la entidad Ciba SC, Suiza.

60 2. Producción, elaboración y ensayo de unas masas de moldeo retardadoras de la llama a base de materiales sintéticos

Los polímeros se elaboraron en una extrusora de dos husillos (del tipo Leistritz ZSE 25/44) a unas temperaturas de 260 a 280°C (para la PA 6.6-GV) o respectivamente de 300 a 320°C (para las poliamidas parcialmente aromáticas). El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en el baño de agua y a continuación se granuló.

65 Los componentes agentes ignífugantes se mezclaron en las relaciones indicadas en las tablas y se añadieron a la masa fundida polimérica a través de una zona de entrada lateral. Las fibras de vidrio se añadieron asimismo a través de una zona de entrada lateral.

ES 2 351 774 T3

Después de una suficiente desecación, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Arburg 320 C Allrounder) para dar unas probetas, y se comprobaron y clasificaron en cuanto a su ininflamabilidad con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories) y del ensayo con un alambre incandescente según la norma IEC 60695-2. La capacidad para fluir de las masas de moldeo se determinó mediante una inyección de espirales fluyentes. La longitud del camino de fluencia es una medida de la capacidad para fluir en condiciones de moldeo por inyección. Todos los ensayos de la respectiva serie, en caso de que no se hubiesen proporcionado otros datos distintos, se llevaron a cabo, por motivos de comparabilidad, en unas condiciones idénticas (programas de temperaturas, geometrías de los husillos, parámetros del moldeo por inyección, etc.). Siempre y cuando que no indique lo contrario, en el caso de los datos cuantitativos se trata siempre de valores en % en peso.

La Tabla 1 muestra que con DEPAI en una poliamida parcialmente aromática, en una dosificación de 15%, se alcanza una clasificación de V-0, pero no con DEPZn en la misma concentración. La capacidad para fluir de las composiciones es más alta con DEPZn que con DEPAI. Ahora, se ha encontrado, sorprendentemente, que la DEPAI puede ser reemplazada parcialmente por la DEPZn mediando conservación de la clase de incendio, pero con un mejoramiento de la capacidad para fluir. La adición de estearato de calcio para el mejoramiento de la capacidad para fluir, tal como corresponde al estado de la técnica, da lugar, por el contrario, solamente a un mejoramiento comparativamente pequeño de la longitud de fluencia.

TABLA 1

DEPAI y DEPZn como agentes ignifugantes en una PA 6T/66 reforzada con fibras de vidrio (comp. = de comparación, inv. = del invento)

Ejemplos	1 (comp.)	2 (comp.)	3 (inv.)	4 (inv.)	5 (comp.)
Poliamida 6T/66	55	55	55	55	54,65
Fibras de vidrio	30	30	30	30	30
DEPAI	15		13	10	15
DEPZn		15	2	5	
Esterato de calcio					0,35
UL 94 0,8 mm	V-0	n.c.	V-0	V-0	V-0
Longitud de fluencia en cm	37	48	44	48	39

*) n.c. = no clasificable

La Tabla 2 muestra que la combinación de DEPAI y DEPZn proporciona unos buenos valores mecánicos, que son comparables con los de la composición no ignifugada a base de una poliamida. No se observan ninguna descoloración ni ninguna degradación de los polímeros, a pesar de que la temperatura de elaboración de la poliamida 6T/66 es de 300°C.

TABLA 2

DEPAI y DEPZn como agentes ignifugantes en la PA 6T/66 reforzada con fibras de vidrio. Valores mecánicos (comp. = de comparación, inv. = del invento)

Ejemplo	6 (comp.)	7 (comp.)	8 (inv.)	9 (inv.)
PA 6T/66	70	55	55	55
Fibras de vidrio	30	30	30	30
DEPAI		15	13	10
DEPZn			2,0	5,0
UL 94 0,8 mm	n.c.	V-0	V-0	V-0
Longitud de fluencia en cm	47	44,1	50,7	56,3
Módulo E [MPa]*	10.030	10.730	10.560	10.540
Resistencia a la rotura [N/mm²]	199	163	162	166
Alargamiento de rotura [%]*	3,2	3	2,8	2,8
Tenacidad al impacto (de Charpy)	74,8	68,4	63,2	64,8
Resistencia a los golpes con entalladura	10,6	9,6	8,5	8,5

ES 2 351 774 T3

La Tabla 3 muestra que la boehmita y el borato de zinc tienen un efecto sinérgico para el DEPAI, y que una mejorada capacidad para fluir con una simultánea clasificación de V-0 se puede conseguir también en este caso mediante la combinación de DEPAI y DEPZn.

5

TABLA 3

DEPAI y DEPZn con borato de zinc y boehmita como agente sinergista en una PA 6T/66 reforzada con fibras de vidrio

10

Ejemplos	10 (comp.)	11 (comp.)	12 (inv.)	13 (inv.)	14 (inv.)
Poliamida 6T/66	55	55	55	55	55
Fibras de vidrio	30	30	30	30	30
DEPAI	13	13	11	11	10
DEPZn			2	2	3
Borato de zinc	2		2		
Boehmita		2		2	2
UL 94 0,8 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Longitud de fluencia en cm	37	38	44	45	47

25

*) n.c. = no clasificable

30 En unas poliamidas alifáticas, con una combinación de DEPAI con MPP y borato de zinc se puede alcanzar un valor de V-0 (véase el Ejemplo 10). Con DEPZn en una receta comparable (Ejemplo 11) no se alcanza ninguna clase de incendio. Sorprendentemente, también en este caso la combinación de DEPAI y DEPZn da lugar a unas poliamidas ininflamables, bien fluyentes.

35

40

45

50

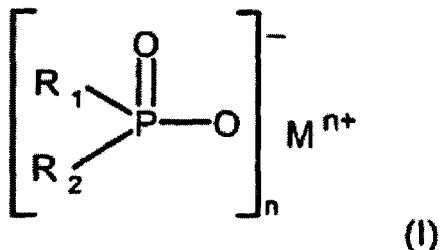
55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Mezcla de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos, que contiene una sal de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con M = Al (el componente A) y una sal fusible de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con M = Zn (el componente B),



20 en que

R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado y/o arilo;

25 n significa 1 hasta 3;

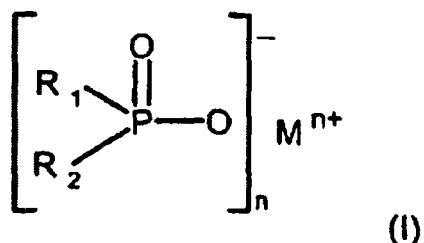
estando contenidos el componente A en un 5-95% en peso y el componente B en un 5-95% en peso, y realizándose que en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas, que como ácidos dicarboxílicos aromáticos contienen ácido tereftálico o ácido isoftálico.

30

2. Mezcla de agentes ignifugantes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el componente A está contenido en un 50-95% en peso y el componente B está contenido en un 5-50% en peso.

35

3. Polímeros ininflamables, que como agentes ignifugantes contienen una mezcla de una sal de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con M = Al (componente A) y de una sal fusible de un ácido fosfínico de la fórmula (I) con M = Zn (componente B),



en que

50 R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado y/o arilo;

n significa 1 hasta 3;

55 y realizándose que en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas, que como ácidos dicarboxílicos aromáticos contienen ácido tereftálico o ácido isoftálico.

60

4. Polímeros ininflamables de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizados** porque R¹ y R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

65

5. Polímeros ininflamables de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, **caracterizados** porque como otro componente C adicional ellos contienen un compuesto de nitrógeno, de fósforo o de fósforo y nitrógeno.

65

6. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 5, **caracterizados** porque en el caso del componente C se trata de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melem, polifosfatos de melem y/o polifosfatos de melon.

ES 2 351 774 T3

7. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 6, **caracterizados** porque en el caso del componente C se trata de productos de condensación de melamina, tales como melam, melem y/o melon.
8. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 6, **caracterizados** porque en el caso del componente C se trata de ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicol-urilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida, guanidina y/o carbodiimidas.
9. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 8, **caracterizados** porque como otro componente D adicional ellos contienen un compuesto inorgánico sintético y/o un producto mineral.
10. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 9, **caracterizados** porque en el caso del componente D se trata de un compuesto oxigenado de silicio, de compuestos de magnesio, de carbonatos metálicos de metales del segundo grupo principal del sistema periódico de los elementos, de fósforo rojo y de compuestos de zinc o aluminio.
11. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 10, **caracterizados** porque en el caso de los compuestos oxigenados del silicio se trata de sales y ésteres del ácido orto-silícico y de sus productos de condensación, de silicatos, zeolitas y ácidos silícicos, de polvos de vidrio, de un material vitro-cerámico o de un material cerámico; en el caso de los compuestos de magnesio se trata de hidróxido de magnesio, hidrotalcitas, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio y calcio; en el caso de los compuestos de zinc se trata de óxido, estannato, hidroxiestannato, estearato, fosfato, borato o sulfuros de zinc; y en el caso de los compuestos de aluminio se trata de óxido, hidróxido o fosfato de aluminio, o de boehmita.
12. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 11, **caracterizados** porque ellos contienen de 60 a 97% en peso del polímero, de 2 a 30% en peso del componente A y de 1 a 10% en peso del componente B.
13. Polímeros ininflamables de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 hasta 11, **caracterizados** porque ellos contienen de 40 a 93% en peso del polímero, de 5 a 15% en peso del componente A, de 2 a 10% en peso del componente B, de 0 a 10% en peso del componente C y de 0 a 5% en peso del componente D.

35

40

45

50

55

60

65