

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 809**

51 Int. Cl.:

C09K 21/04 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2014 E 18215824 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.09.2021 EP 3495451**

54 Título: **Composición de agente ignífugo**

30 Prioridad:

13.02.2013 DE 102013202351

11.06.2013 DE 102013210902

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

01.03.2022

73 Titular/es:

**J.M. HUBER CORPORATION (100.0%)
3100 Cumberland Boulevard, Suite 600
Atlanta, GA 30339, US**

72 Inventor/es:

**LEISTNER, MARCUS;
PFAENDNER, RUDOLF;
DAVE, TRUPTI;
KÖSTLER, HANS-GÜNTER;
WEHNER, WOLFGANG y
BOURGEOIS, YANN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 809 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

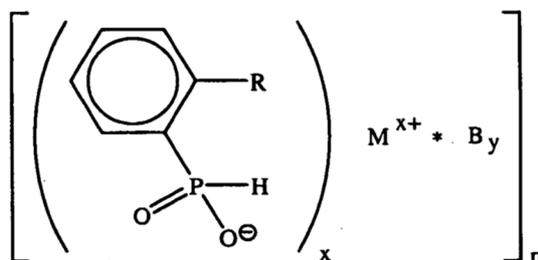
Composición de agente ignífugo

La invención se refiere a agentes ignífugos para materiales sintéticos, tales como, por ejemplo, polímeros sintéticos y composiciones de material sintético, así como a correspondientes procedimientos de producción y usos.

5 Antecedentes de la invención

La mayor parte de materiales sintéticos son combustibles y relativamente muy inflamables. Por lo tanto, para reducir o excluir el riesgo de incendio de materiales sintéticos en determinadas aplicaciones es necesario reducir la inflamabilidad y/o emplear composiciones de material sintético ignífugas. A tal efecto, por regla general se añaden agentes ignífugos al material sintético con el objetivo de impedir la inflamación durante un tiempo determinado, o retardar significativamente la propagación del fuego. Los agentes ignífugos tradicionales se basan en compuestos que contienen cloro y bromo (frecuentemente en combinación con trióxido de antimonio), de compuestos que contienen fósforo y que contienen nitrógeno, y de hidróxidos inorgánicos. Recientemente, por motivos medioambientales son preferentes disoluciones de agentes ignífugos exentas de halógenos.

El documento EP 1 657 972 B1 se refiere a compuestos complejos de fosfinato de los grupos 2, 3, 12 y 13 y a su uso como agentes ignífugos. En especial se describen complejos de fosfinato de la fórmula



donde M significa uno de los metales del segundo, tercer, decimosegundo o decimotercer grupo del sistema periódico de los elementos;

x significa el número 2 o 3;

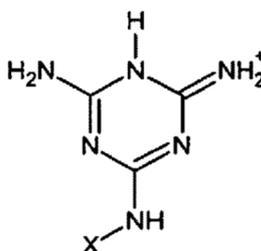
20 R significa un átomo de hidrógeno o un resto 2-hidroxifenilo;

B significa una base de Lewis;

y significa el número 1 o 2; y

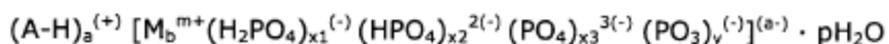
n significa un número entero de 1 a 100.

El documento EP 2 183 314 B1 se refiere a compuestos de triazina que contienen fósforo como agentes ignífugos. En especial se dan a conocer compuestos de la fórmula $[(\text{A}-\text{H})^+]_m [\text{M}^{m+}(\text{HPO}_4^{2-})_m]$ y de la fórmula $[(\text{A}-\text{H})^+]_m [\text{M}^{m+}(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})_{m/2}]$, siendo $(\text{A}-\text{H})^+$ un resto de la fórmula

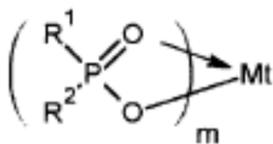


y siendo X H, CN, C(NH)NH₂, C(O)NH₂, C(NH)NHCN o su producto de condensación, siendo M, independientemente entre sí, Ca, Mg, Zn o Al, y m 2 o 3.

30 Por el documento WO 2012/025362 es conocida una composición de agente ignífugo que presenta al menos un fosfato metálico intercalado con triazina de la fórmula



Y al menos otro componente del agente ignífugo. En este caso, cada M es, independientemente entre sí, Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, TiO, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce o Sn. El otro componente del agente ignífugo puede ser un fosfinato metálico de la fórmula



5 Siendo R¹ y R² hidrógeno o un resto C₁-C₆-alquilo de cadena lineal o ramificado, o un resto fenilo, y siendo Mt = Ca, Mg, Zn o Al y m = 2 o 3.

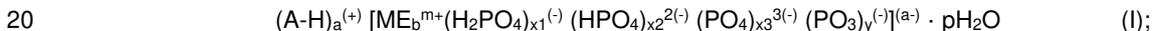
10 En el documento WO 2010/057851 A1 que trata de fenilfosfinatos de melamina se describen otros agentes ignífugos, y en el documento WO 2014/060003 A1, que trata de azinafosfatos metálicos y composiciones que contienen azinafosfatos metálicos, se divulga un componente adicional que contiene metal y un componente opcional que no contiene metal.

Resumen de la invención

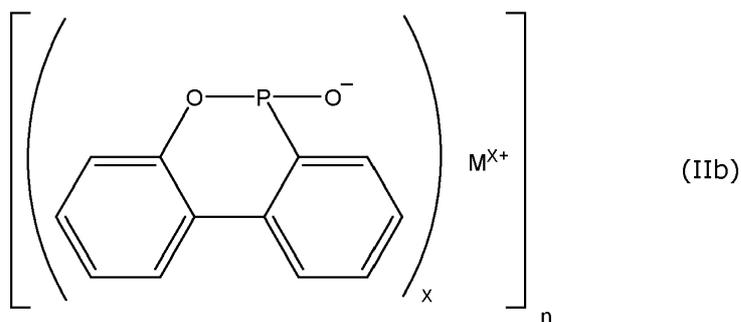
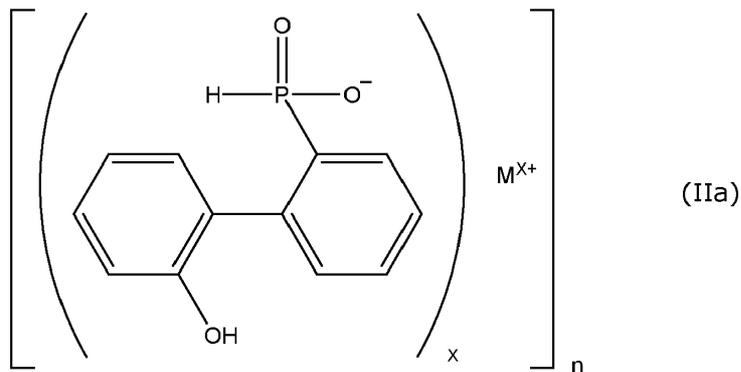
15 Aunque son conocidos diversos agentes ignífugos, tales como los ejemplos indicados anteriormente, sigue existiendo una demanda de agentes ignífugos convenientemente elaborables con los respectivos materiales sintéticos, que son eficaces en concentraciones relativamente reducidas, y además son económicos.

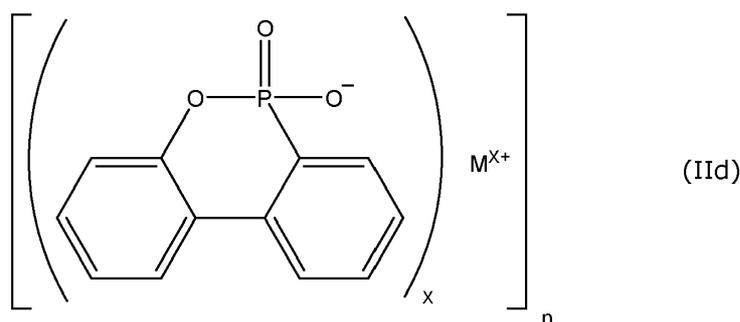
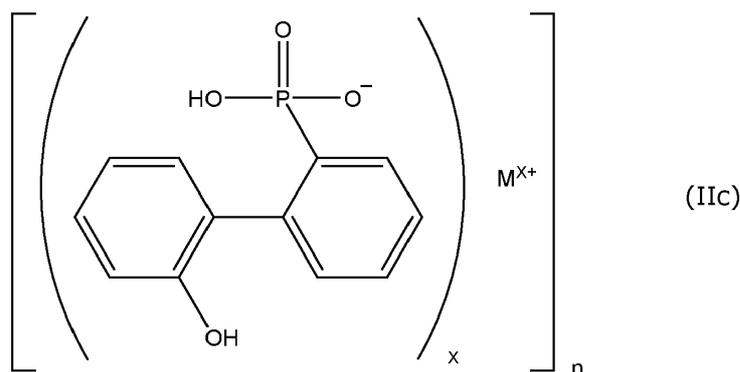
Este requerimiento se tiene en cuenta por los objetos de las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes se describen formas ventajosas de realización de la presente invención.

Según una forma de realización de un primer aspecto de los objetos dados a conocer en este caso se pone a disposición una composición de agente ignífugo, que contiene un compuesto de Fórmula I:



y un derivado (por ejemplo una sal) de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o complejos poliméricos de estos derivados, según al menos una de las fórmulas IIa, IIb, IIc y IId:

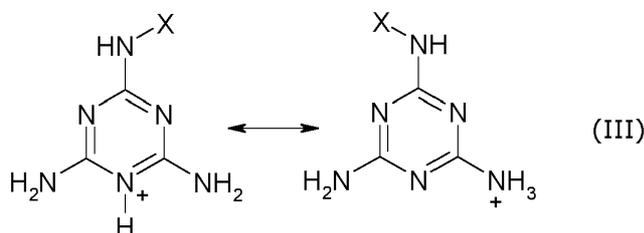




en donde cada ME es independientemente uno de Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, TiO, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce o Sn y cada M es independientemente uno de un metal del segundo, tercero, duodécimo o decimotercer grupo de la tabla periódica; donde $x = 2$ o 3 ; y donde $n \geq 1$;

5

donde (A-H) (+) es un radical de fórmula III;



en donde X es uno de H, CN, C(NH)NH₂, C(O)NH₂, C(NH)NHCN, o un producto de condensación de uno o más de H, CN, C(NH)NH₂, C(O)NH₂, C(NH)NHCN; donde m es un número entero en el intervalo [1; 4];

10 en donde a es un número entero en el intervalo [1; 6]; en donde b es un número entero en el intervalo [1; 14]; en donde cada uno de x₁, x₂, x₃, y es un número entero en el intervalo [0; 12], en donde al menos uno de x₁, x₂, x₃, y es mayor que cero (> 0); donde p es un número entero en el intervalo [0; 5]; y en donde: $a + m b = x_1 + 2 x_2 + 3 x_3 + y$, en donde el compuesto de fórmula I contiene al menos uno de los siguientes compuestos o consiste en al menos uno de los siguientes compuestos:

15 Melamina(fosfato de aluminio) (Mel-H)₂ (+) [AlP₃O₁₀]²⁻;

Melamina(fosfato de cinc) [(Mel-H)⁺]₂ [ZnP₂O₇]²⁻;

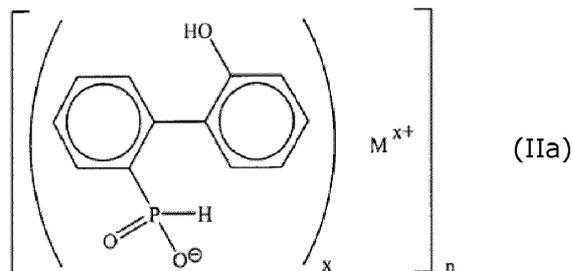
Melamina(fosfato de magnesio) (Mel-H)_x + [Mg²⁺]₂ [PO₃]_(x+1)[PO₄³⁻], situándose x entre 1 y 4, en especial (Mel-H)₂ (+) [Mg₂P₄O₁₃]²⁽⁻⁾;

20 O sus oligómeros o polímeros; en donde la relación en peso entre el compuesto de fórmula I y el derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o su complejo polimérico está entre 1:30 y 30:1. Aquí ME es el metal que está unido al compuesto de fórmula I y M es el metal que está unido a una de las fórmulas IIa, IIb, IIc y IIId.

25 El derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno (a continuación denominado "derivado" de manera abreviada) o los complejos poliméricos del derivado se pueden presentar en forma oxidada (fórmula IIb, IIId) y/o en forma hidratada (fórmula IIa, IIc). En este caso, la forma oxidada está en equilibrio con la correspondiente forma hidratada. En especial, la fórmula IIa está en equilibrio con la fórmula IIb, y la fórmula IIc está en equilibrio con la fórmula IIId. Dependiendo de las presentes condiciones y del historial (por ejemplo de las condiciones de producción),

el equilibrio puede estar desplazado a la forma oxidada o a la forma hidratada, pudiendo estar contenida exclusivamente la forma oxidada, o exclusivamente la forma hidratada, en la composición de agente ignífugo en el caso extremo.

- 5 El derivado puede ser una sal de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o complejos poliméricos de esta sal, según la fórmula IIa;



en donde cada M es independientemente uno de un metal del segundo, tercero, duodécimo o decimotercer grupo de la tabla periódica.

- 10 Según una forma de realización, el derivado contenido en la composición de agente ignífugo (o los complejos poliméricos del derivado) es exclusivamente un derivado o complejo polimérico del derivado según la fórmula IIa/IIb. Según otra forma de realización, el derivado contenido en la composición de agente ignífugo (o los complejos poliméricos del derivado) es exclusivamente un derivado o complejo polimérico del derivado según la fórmula IIc/II d. Nuevamente, según otra forma de realización, el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno contenido en la composición de agente ignífugo (o los complejos poliméricos del derivado), se forma tanto a partir de un derivado o complejo polimérico del derivado según la fórmula IIa/IIb, como también a partir de un derivado o complejo polimérico del derivado según la fórmula IIc/II d. La abreviatura “según la fórmula IIx/IIy” (seleccionándose x e y a partir de a, b, c y d) significa en este caso “según la fórmula IIx y/o la fórmula IIy”, en especial “con un componente derivado según la fórmula IIx y/o un componente derivado según la fórmula IIy”. A modo de ejemplo, un derivado o complejo polimérico según la fórmula IIa/IIb es un derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno con un componente derivado según la fórmula IIa y/o un componente derivado según la fórmula IIb.

Según una forma de realización, el derivado contenido en la composición de agente ignífugo (o los complejos poliméricos del derivado) contiene un derivado o un complejo polimérico del derivado según la fórmula IIa/IIb. Según una forma de realización, el derivado contenido en la composición de agente ignífugo (o los complejos poliméricos del derivado) es un derivado o un complejo polimérico del derivado según la fórmula IIc/II d.

- 25 El primer aspecto de los objetos dados a conocer en este caso se basa en el conocimiento del inventor de que el compuesto según la fórmula I como se define anteriormente, en combinación con el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno o su complejo polimérico, alcanza una acción sinérgica, y la eficacia de la composición de agente ignífugo es más elevada de lo esperado.

- 30 Además se sabe que los agentes ignífugos a base de compuestos de fósforo provocan frecuentemente corrosión en máquinas de elaboración (habituales), como por ejemplo extrusoras o máquinas de moldeo por inyección. Por el contrario, las formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso se distinguen por una pobreza en corrosión en máquinas de elaboración. Con otras palabras, en formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso no son necesarias, o solo son necesarias cantidades reducidas de aditivos para evitar una corrosión en máquinas de elaboración.

- 35 Para reducir costes, existe ciertamente un deseo de mantener lo más reducido posible el número de diferentes agentes ignífugos, por ejemplo para reducir costes de almacenaje. Sin embargo, a este inconveniente se opone el efecto sinérgico de la combinación de agentes ignífugos reivindicada, de modo que el uso de la composición de agente ignífugo reivindicada pueda ser ventajoso en suma.

- 40 Además, una composición de agente sinérgico permite bajas concentraciones de composición de agente ignífugo, lo que puede facilitar la incorporación en el material sintético y conducir a propiedades ventajosas en la aplicación, tales como, por ejemplo, parámetros mecánicos, en comparación con comparaciones más elevadas.

Según una forma de realización, el compuesto de Fórmula I contiene o consiste en melamina(fosfato de aluminio) $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{AlP}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. Este agente ignífugo se puede producir, por ejemplo, según el documento DE102007036465A1.

- 45 Según otra forma de realización, el compuesto de Fórmula I contiene o consiste en melamina(fosfato de cinc) $[(\text{Mel-H})^+]_2 [\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2-}$.

Según otra forma de realización, el compuesto de fórmula I contiene melamina(fosfato de magnesio) de fórmula general $(\text{Mel-H})_x^+ [\text{Mg}^{2+}]_2 [\text{PO}_3]_{(x+1)} [\text{PO}_4^{3-}]$, donde x está entre 1 y 4, o consta de esto. Por ejemplo, según otra

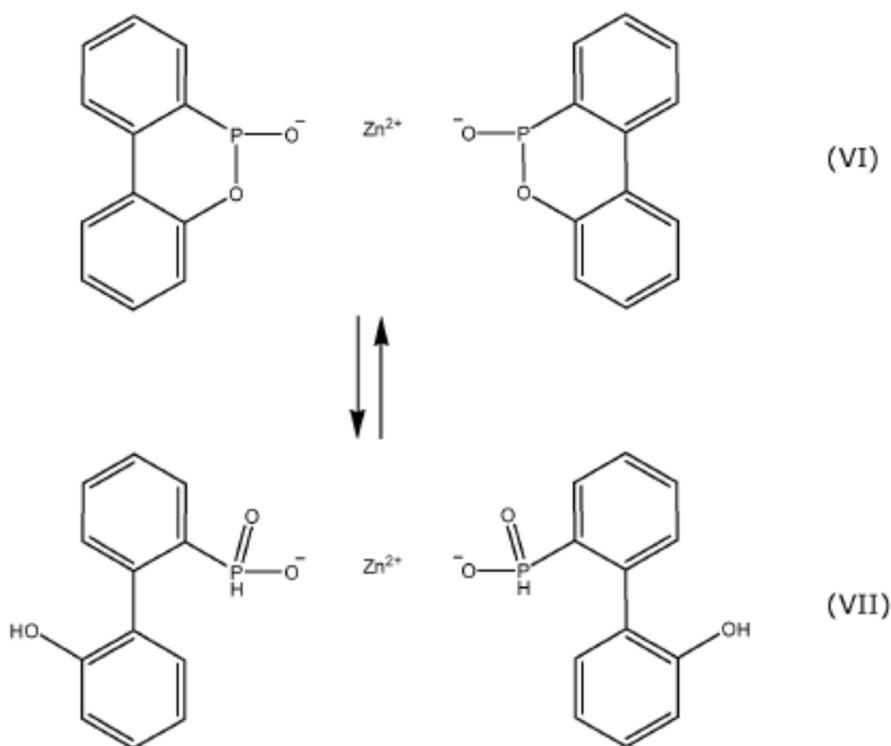
realización, el compuesto de fórmula V (para $x = 2$) contiene o consiste en melamina(fosfato de magnesio) de fórmula $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{13}]^{2(-)}$.

- 5 Al calentar los compuestos melamina(fosfato de aluminio), melamina(fosfato de zinc) y melamina(fosfato de magnesio) a temperaturas superiores a 240 °C, se forman pirofosfatometalatos oligoméricos y poliméricos. Por ejemplo, el compuesto según la fórmula I, por ejemplo el compuesto según la fórmula IV o V, puede procesarse según la descripción de los documentos EP 2 183 314 B1 y/o WO 2012/025362 A1.

Según una realización, los compuestos según la fórmula I descritos en este documento incluyen compuestos de melamina(fosfato de aluminio), melamina(fosfato de zinc) y melamina(fosfato de magnesio) o sus oligómeros o polímeros, sintetizado de acuerdo con uno de los métodos especificados en DE 102007036465 A1.

- 10 En una realización, el metal en el derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido es Zn, Mg o Al. Según una realización preferida, el metal del derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido es Zn.

Según una forma de realización, el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno, que también es conocido bajo la abreviatura "DOPO", es bis(2'-hidroxibifenil-2-fosfinato)-cinc según la fórmula VII (Zn-DOPO).



- 15 En este caso, el Zn-DOPO de la fórmula VII está en equilibrio con el compuesto según la fórmula VI, y se transforma en este compuesto bajo eliminación de agua. Evidentemente, el Zn-DOPO de la fórmula VI se basa en la fórmula IIb, y el Zn-DOPO de la fórmula VII se basa en la fórmula IIa. Análogamente, según otra forma de realización, el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno, o su complejo polimérico, es un Zn-DOPO que se basa en la fórmula IIc y la fórmula IId. Según otra forma de realización, el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno, o su complejo polimérico, es un Zn-DOPO que se basa en las fórmulas IIa, IIb, IIc y IId, estando en equilibrio la forma oxidada con la forma hidratada, como se explica anteriormente.
- 20

- Según otra forma de realización, la composición de agente ignífugo contiene al menos otro agente ignífugo, que es diferente al compuesto de Fórmula I como se define y que es diferente al derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno, o su complejo polimérico. Según una forma de realización, al menos uno de los agentes ignífugos
- 25 posteriores, al menos uno, es un agente ignífugo inorgánico, un agente ignífugo que contiene nitrógeno, un agente ignífugo que contiene fósforo, un compuesto que contiene cloro y/o bromo, un borato, o un agente antideslizante.

Los agentes ignífugos inorgánicos pueden ser, por ejemplo, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, hidrotalcita, filosilicatos, tales como, por ejemplo, montmorillonita, no modificada o con modificación orgánica, sales dobles, tales como, por ejemplo, silicatos de Mg-Al o compuestos de POSS-

(silsesquioxanos oligómeros poliédricos), o contener tales compuestos.

5 Los agentes ignífugos que contienen nitrógeno pueden ser, por ejemplo, melamina, melem, melam, melón, derivados de melamina, productos de condensación de melamina o sales de melamina, benzoguanamina, poliisocianuratos, alantoína, fosfacenos, en especial cianurato de melamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, fosfato de dimelamina, polifosfato de melamina, polifosfato amónico, borato de melamina, hidrobromuro de melamina, ortofosfato de etilendiamina, polifosfato de piperazina, pirofosfato de piperazina, ortofosfato de piperazina, o contener tales compuestos.

10 Los agentes ignífugos que contienen fósforo pueden ser, por ejemplo, fósforo rojo, fosfatos, tales como, por ejemplo, difosfato de resorcina, difosfato de bisfenol-A y sus oligómeros, fosfato de trifenilo, fosfinatos, tales como, por ejemplo, sales de ácido hipofosforoso y sus derivados, tales como fosfinato de dietilaluminio, fosfinato de dietilcinc o fosfinato de aluminio, ésteres de fosfonato, derivados oligoméricos y poliméricos de ácido metanofosfónico, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno (DOPO), y compuestos sustituidos, o contener tales compuestos.

15 Un agente ignífugo en forma de un compuesto que contiene cloro y/o bromo es o contiene, por ejemplo, uno o varios de los siguientes compuestos: óxidos de difenilo polibromados, fosfato de tris(3-bromo-2,2-bis(bromometil)propilo, etilen-bis(tetrabromoftalimida), tetrabromo-bisfenol A, poliestireno bromado, polibutadieno bromado o copolímeros en bloque constituidos por poliestireno y polibutadieno bromado.

Un agente ignífugo en forma de un borato es o contiene, por ejemplo, borato de cinc o borato de calcio.

Un agente ignífugo en forma de un agente antideslizante es o contiene, por ejemplo, politetrafluoretileno.

20 Según una forma de realización de un segundo aspecto de los objetos dados a conocer en este caso se pone a disposición una composición de material sintético, que contiene un material sintético y una composición de agente ignífugo según una o varias de las formas de realización dadas a conocer en este caso, en especial según una o varias formas de realización del primer aspecto, siendo el material sintético un material sintético termoplástico, un material sintético elastómero o un material sintético duroplástico.

25 A modo de ejemplo, la composición de material sintético según una forma de realización contiene un componente de material sintético que presenta al menos un material sintético, siendo al menos uno de los materiales sintéticos, al menos uno, un material sintético termoplástico, un material sintético elastómero o un material sintético duroplástico. Según una forma de realización, cada material sintético de la composición de materiales sintéticos es un material sintético termoplástico, un material sintético elastómero o un material sintético duroplástico. Según una forma de realización, la composición de materiales sintéticos contiene el componente de material sintético y la composición de agente ignífugo y, opcionalmente, un componente ulterior, por ejemplo un componente ulterior dado a conocer en este caso. Según una forma de realización, la composición de material sintético está constituida por el componente de material sintético y la composición de agente ignífugo y, opcionalmente, un componente ulterior dado a conocer en este caso.

30 Según una forma de realización, el material sintético es un material que contiene macromoléculas con grupos orgánicos, por ejemplo un polímero sintético. En especial son polímeros apropiados:

35 a) Polímeros de olefinas o diolefinas, tales como, por ejemplo, polietileno (LDPE, LLDPE, VLDPE, MDPE, HDPE), polipropileno, poliisobutileno, poli-4-metil-1-penteno, polibutadieno, poliisopreno, policicloocteno, así como copolímeros en forma de estructuras estadísticas o en bloques, como por ejemplo polipropileno-polietileno (EP), EPM o EPDM, acetato de etileno-vinilo (EVA), acrilato de etileno.

40 b) Poliestireno, polimetilestireno, estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno, estireno-butadieno-acrilonitrilo (ABS), acrilato de estireno-acrilonitrilo (ASA), polímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, incluyendo los correspondientes copolímeros de injerto, tales como, por ejemplo, estireno sobre butadieno o anhídrido de ácido maleico sobre SBS.

c) Polímeros que contienen halógeno, tales como, por ejemplo, cloruro de polivinilo y cloruro de polivinilideno.

d) Polímeros de ésteres insaturados, tales como, por ejemplo, poliacrilatos y polimetacrilatos, tales como PMMA, poliacrilonitrilo.

45 e) Polímeros de alcoholes insaturados y derivados, tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polivinilbutiral.

f) Poliacetales, tales como, por ejemplo, polioximetileno.

g) Óxidos de polifenileno y mezclas con estireno.

h) Poliuretanos, en especial poliuretanos lineales.

50 i) Poliamidas, tales como, por ejemplo, poliamida-6, 6.6, 6.10.4.6, 6.12, 12.12., poliamida 11, poliamida 12, así como poliamidas (parcialmente) aromáticas, tales como, por ejemplo, poliftalamidas.

- j) Poliimidas, poliamidoimidas, polieterimidas, policetonas, polisulfonas, polietersulfonas, sulfuro de polifenileno.
- k) Poliésteres, tales como, por ejemplo, tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, ácido poliláctico.
- l) Policarbonato.
- m) Derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, nitrato de celulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa.

5 n) Así como mezclas, combinaciones o mixturas de dos o más de los compuestos citados previamente.

Según una forma de realización, el material sintético contiene o el material sintético está constituido por al menos uno de los siguientes compuestos: poliamida, copoliamida, por ejemplo producida a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, tales como, por ejemplo, poliamida-4, poliamida-6, poliamida-6.6, poliamida-6.10, poliamida-6.9, poliamida-6.12, poliamida-4.6, poliamida-4.10, poliamida-12.12, poliamida-11, poliamida-12, poliamida (parcialmente) aromática, en especial producida a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o ácido tereftálico, poliamida o mezclas de copoliamida con ABS.

10 Según una forma de realización preferente, la composición de material sintético contiene poliamida-6.6, poliamida-6.10, poliamida-4.6 y/o poliamidas (parcialmente) aromáticas, siendo muy especialmente preferente poliamida-6.6 y poliamidas (parcialmente) aromáticas. Resulta evidente que el concepto "poliamidas (parcialmente aromáticas)" comprende tanto poliamidas aromáticas como también poliamidas parcialmente aromáticas.

15 Según una forma de realización, la composición de material sintético contiene además una sustancia de refuerzo y/o una carga, por ejemplo fibras de vidrio.

Según otra forma de realización, la composición de material sintético contiene además uno o varios capturadores de ácido, uno o varios estabilizadores y/o uno o varios agentes dispersantes.

20 Según una forma de realización, la composición de material sintético contiene (o la composición de material sintético está constituida por) un componente básico constituido por:

- (A) 40-95 % en peso de al menos un material sintético, por ejemplo poliamida,
- (B) 1-30 % en peso de compuestos de triazina que contienen fósforo según la fórmula I como se ha definido,
- (C) 1-30 % en peso del derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno o su complejo polimérico,
- 25 (D) 0-20 % en peso de otro agente ignífugo ulterior (uno o varios agentes ignífugos que son diferentes a (B) y (C)),
- (E) 0-40 % en peso de sustancia de refuerzo y/o carga,

De modo que los componentes (A) a (E) ascienden en total a un 100 % en peso.

Una forma de realización preferente comprende:

- (A) 40-95 % en peso de al menos un material sintético, por ejemplo poliamida,
- 30 (B) 2-20 % en peso de compuestos de triazina que contienen fósforo según la fórmula I como se ha definido,
- (C) 2-20 % en peso del derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno o su complejo polimérico,
- (D) 0-20 % en peso de otro agente ignífugo ulterior (uno o varios agentes ignífugos que son diferentes a (B) y (C)),
- (E) 0-40 % en peso de sustancia de refuerzo y/o carga,

De modo que los componentes (A) a (E) ascienden en total a un 100 % en peso.

35 En tanto no se indique lo contrario, los datos porcentuales indicados en este caso son porcentajes en peso (% en peso).

Según una forma de realización, la proporción ponderal entre el compuesto de la fórmula I y el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno o su complejo polimérico se sitúa entre 1:30 y 30:1, o, según otra forma de realización entre 1:10 y 10:1, como es el caso, por ejemplo, también en las formas de realización de composiciones de material sintético indicadas anteriormente.

40 La sustancia de refuerzo y/o carga comprende al menos una carga, tal como, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, volastonita, dolomita y/o al menos una sustancia de refuerzo, tal como, por ejemplo fibras de vidrio y/o fibras de carbono. Son preferentes fibras de vidrio.

Según una forma de realización, el 40-95 % en peso de al menos un material sintético es, por ejemplo, 40-95 % en peso de un componente de material sintético como se describe anteriormente.

Por ejemplo, la composición de material sintético está constituida exclusivamente por el componente básico. Según otra forma de realización, la composición de material sintético contiene, además del componente básico, al menos un componente ulterior, por ejemplo uno o varios de los aditivos citados a continuación.

5 Según otra forma de realización, además del componente básico, la composición de material sintético puede contener, otros aditivos, por ejemplo del grupo de filtros UV, de estabilizadores lumínicos, de estabilizadores, de hidroxilaminas, de benzofuranonas, de agentes de nucleación, rectificadores de tenacidad al impacto, plastificantes, agentes deslizantes, modificadores de reología, adyuvantes de elaboración, pigmentos, colorantes, aclaradores ópticos, productos activos antimicrobianos, antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de copulación, compatibilizadores, agentes dispersantes, capturadores de oxígeno, capturadores de ácido, agentes de
10 marcaje o agentes antiniebla. En una forma de realización preferente, además del componente básico, la composición de material sintético contiene especialmente capturadores de ácido, por ejemplo a base de sales de ácidos de cadena larga, tales como, por ejemplo, estearato de calcio o estearato de cinc, o de hidrotalcitas y/o estabilizadores del grupo de antioxidantes fenólicos y de fosfitos, o bien metales, tales como Cu o Fe y sus sales que contienen halógeno, como estabilizadores de poliamida.

15 En una forma de realización preferente, la composición de material sintético contiene adicionalmente un agente dispersante de base polimérica. Un agente dispersante polimérico apropiado está constituido por una cadena polimérica y por grupos de anclaje. La cadena polimérica establece la compatibilidad con el material sintético a ignífugo, los grupos de anclaje presentan una interacción con el agente ignífugo. Son agentes dispersantes poliméricos apropiados, por ejemplo, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, poliéteres alifáticos con
20 grupos carboxilo terminales, y copolímeros de (met)acrilato con grupos ácido (met)acrílico o ionómeros de metacrilato.

Los aditivos ulteriores preferentes de la clase de capturadores de ácido, de estabilizadores y de agentes dispersantes se añaden preferentemente en concentraciones entre 0,05 % en peso y 3 % en peso, referido al peso de la composición de material sintético.

25 Resulta evidente que en el componente básico de la composición de material sintético definido según (A) a (E) no modifica la proporción de componentes (A) a (E) entre sí en el caso de adición de otros aditivos.

Según un tercer aspecto de los objetos dados a conocer en este caso se ofrece un uso de una composición ignífuga según una o varias de las formas de realización dadas a conocer en este caso como agente ignífugo para un material sintético.

30 Según un cuarto aspecto de los objetos dados a conocer en este caso se pone a disposición un procedimiento para la producción de una composición de material sintético, que presenta al menos un material sintético y una composición de agente ignífugo según una o varias de las formas de realización dadas a conocer en este caso, conteniendo el procedimiento: mezclado del compuesto de fórmula I con al menos un material sintético; mezclado del derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno o su complejo polimérico con al menos un material sintético. La mezcla se puede presentar igualmente en forma compactada o granulada para posibilitar un trabajo exento de polvo
35 en la elaboración.

Según una forma de realización, el procedimiento contiene además: (i) puesta a disposición de la composición de agente ignífugo según la reivindicación 1; (ii) a continuación mezclado de la composición de agente ignífugo con al menos un material sintético. De este modo se puede producir y distribuir la composición de agente ignífugo según
40 formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso por separado de al menos un material sintético. Mediante mezclado de la composición de agente ignífugo con al menos un material sintético se forma entonces una composición de material sintético según formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso.

Según una forma de realización, el compuesto de fórmula I y el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno o su complejo polimérico se alimenta por separado al material sintético, al menos uno. De este modo se realiza primeramente la composición de agente ignífugo según la invención en la composición de material sintético
45 producida con este procedimiento.

Según una forma de realización, el procedimiento (según una o varias de las formas de realización dadas a conocer en este caso) comprende además una homogeneización de la composición de material sintético, a modo de ejemplo una homogeneización en la fusión de material sintético.

A modo de ejemplo, la incorporación del agente ignífugo en el material sintético (al menos uno) se puede efectuar mediante procedimientos de elaboración de materiales sintéticos conocidos por el especialista, fundiéndose el material sintético en presencia del agente ignífugo, y en caso dado de otros aditivos y otras adiciones, y homogeneizándose la composición de material sintético. El proceso de fusión se efectúa convenientemente por encima de la temperatura de transición vítrea, preferentemente al menos 50°C por encima de la temperatura de transición vítrea en el caso de polímeros amorfos, o encima de la temperatura de fusión, preferentemente al menos 20°C por encima de la
55 temperatura de fusión en el caso de materiales sintéticos (parcialmente) cristalinos. Esto se efectúa preferentemente mediante extrusión, por ejemplo en una extrusora de doble husillo.

A continuación se describen formas de realización ejemplares de los objetos dados a conocer en este caso,

haciéndose referencia, por ejemplo, a un procedimiento para la producción de una composición de material sintético y a una composición de agente ignífugo. Se debía destacar que, naturalmente, es posible cualquier combinación de características de diferentes aspectos, formas de realización y ejemplos. En especial se describen algunas formas de realización con respecto a un procedimiento, mientras que se describen otras formas de realización con respecto a una composición de agente ignífugo. A su vez se describen otras formas de realización con respecto a una composición de material sintético. No obstante, de la anterior y siguiente descripción el especialista extraerá que, en tanto no se indique lo contrario, características de diferentes aspectos, formas de realización y ejemplos son combinables a voluntad. A modo de ejemplo, incluso una característica que se refiere a un procedimiento es combinable con una característica que se refiere a una composición de agente ignífugo o una composición de material sintético. En lugar de un único material sintético, según una forma de realización también se pueden utilizar dos o más materiales sintéticos.

Otras ventajas y características de la presente invención resultan de la siguiente descripción ejemplar de formas de realización preferentes actualmente, a las que la invención, no obstante, no está limitada.

Ejemplos de realización:

Los ejemplos según la invención y los ejemplos comparativos contenidos en la tabla situada más abajo se elaboraron según la composición indicada con 25 % en peso de fibras de vidrio como agente de refuerzo, y respectivamente con la adición de 0,2 % en peso de Irganox 1098 (antioxidante fenólico, fabricante BASF SE) y 0,2 % en peso de Irgafos 168 (fosfito, fabricante BASF SE) para la estabilización, y 0,2 % de estearato de calcio como capturador de ácido/agente deslizante.

En el caso de los agentes ignífugos empleados de manera ejemplar FSM-1, FSM-2 y FSM-3 (anterior grupo (B), es decir, el compuesto de triazina que contiene fósforo según la fórmula I empleado de manera ejemplar), se trata de compuestos que se sintetizaron según las normas del documento DE102007036465A1. El DOPO-Zn (anterior grupo (C), es decir, el derivado de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosforilfenantreno, o su complejo polimérico empleado de manera ejemplar) se produjo según el documento EP 1657972. En el caso de los agentes ignífugos se trata de los siguientes compuestos:

FSM-1: Melamina-poli(fosfato de aluminio, por ejemplo $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{AlP}_3\text{O}_{10}]^{2(-)}$)

FSM-2: Melamina-poli(fosfato de cinc), por ejemplo $[(\text{Mel-H})^+]_2 [\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2-}$

FSM-3: Melamina-poli(fosfato de magnesio), por ejemplo $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{13}]^{2(-)}$

DOPO-Zn: Bis(2'-hidroxibifenil-2-fosfinato)-cinc

En los ejemplos de realización indicados a continuación se empleó poliamida (PA) 6.6 como material sintético. La elaboración de la PA 6.6 (Durethan A30S, fabricante: Lanxess) con los citados agentes ignífugos, fibras de vidrio y adiciones se efectuó en una extrusora de doble husillo sincrónica de 27 mm Leistritz, con la longitud de husillo 44D, carga lateral, desgasificación de vacío y tobera de doble orificio de 3 mm. Se cargaron directamente en la entrada granulado de poliamida, así como la mezcla de aditivos producida previamente y homogeneizada en el mezclador de palas. La adición de fibras de vidrio se efectuó a través de la carga lateral. La mezcla se elaboró a una temperatura de masa de 280°C y un índice de revoluciones de 300 rpm. Las barras de material sintético generadas de este modo se enfriaron a aproximadamente 40°C en el baño de agua, y a continuación se peletizaron por extrusión. El granulado generado se secó a 85°C durante 12 h en el secador de aire caliente antes del moldeo por inyección.

Se produjeron cuerpos de ensayo según la norma DIN EN 60695-11-10 con un grosor de 1,6 mm por medio de un procedimiento de moldeo por inyección. A tal efecto se utilizó un Klöckner Ferromatik Desma FX 75-2F con una temperatura de elaboración de 290°C.

Los cuerpos de ensayo producidos se analizaron respecto a su inflamabilidad según la norma DIN EN 60695-11-10. A tal efecto, el cuerpo de ensayo en forma de vara se sujeta verticalmente y se expone dos veces a una llama de 50 W durante un tiempo de 10 s en el extremo inferior. Se determinaron los tiempos de combustión retardada de cinco cuerpos de ensayo iguales, y se efectuó una clasificación según la norma.

Ejemplo	Composición de agente ignífugo	Comportamiento de elaboración	Clasificación según la norma DIN EN 60695-11-10
Ejemplo comparativo 1	25 % en peso de FSM-1	-	n.b.
Ejemplo comparativo 2	25 % en peso de FSM-2	-	n.b.
Ejemplo comparativo 3	25 % en peso de DOPO-Zn	+	n.b.
Ejemplo comparativo 4	25 % en peso de FSM-3	-	n.b.
Ejemplo según la invención 1	15 % en peso de FSM-1 10 % en peso de DOPO-Zn	++	V-0

ES 2 719 809 T3

Ejemplo según la invención 2	12,5 % en peso de FSM-1 12,5 % en peso de DOPO-Zn	++	V-0
Ejemplo según la invención 3	16,7 % en peso de FSM-1 8,3 % en peso de DOPO-Zn	++	V-0
Ejemplo según la invención 4	11,25 % en peso de FSM-1 11,25 % en peso de DOPO-Zn	++	V-0
Ejemplo según la invención 5	11,25 % en peso de FSM-1 11,25 % en peso de DOPO-Zn	++	V-0
n.b. = no se obtuvo clasificación			

Comportamiento de elaboración: ++ barra lisa muy convenientemente homogénea, + barra convenientemente homogénea con pocos defectos, - barra con defectos, roturas de barra frecuentes

5 En contrapartida a los ejemplos comparativos, que contienen en cada caso 25 % en peso de los componentes individuales (B) o (C), y no obteniéndose una clasificación de ignifugación, con las composiciones según la invención se obtiene la clasificación V-0, y con ella un claro efecto sinérgico. Los ejemplos según la invención se distinguen además por una elevada pobreza de corrosión en máquinas de elaboración, es decir, no son necesarias, o solo son necesarias cantidades reducidas de aditivos que reducen o impiden una corrosión de las máquinas de elaboración para la composición de material sintético según la invención.

10 Además, las composiciones según la invención presentan un comportamiento de elaboración ventajoso.

15 Análogamente a los Ejemplos 1-3 según la invención se llevaron a cabo ensayos con las composiciones según la invención en una poliamida 6/6T parcialmente aromática (Ultramid T KR 4350, fabricante: BASF SE) con 25 % de fibras de vidrio y las composiciones indicadas. La extrusión se efectúa a una temperatura máxima de 310°C, la producción de los cuerpos de ensayo se efectúa a una temperatura de 315°C. En contrapartida a los ejemplos comparativos, con las composiciones según la invención se obtiene igualmente una clasificación según V-0.

Ejemplo	Composición de agente ignífugo	Clasificación según la norma DIN EN 60695-11-10
Ejemplo comparativo 5	25 % en peso de FSM-3	n.b.
Ejemplo comparativo 6	25 % en peso de DOPO-Zn	n.b.
Ejemplo según la invención 6	15 % en peso de FSM-3 10 % en peso de DOPO-Zn	V-0
Ejemplo según la invención 7	12,5 % en peso de FSM-3 12,5 % en peso de DOPO-Zn	V-0

20 Según formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso, se propone una composición de agente ignífugo para materiales sintéticos, y en especial para poliamidas, que representa una alternativa atractiva a composiciones conocidas y utilizadas actualmente desde el punto de vista de efecto, procedimiento de elaboración y proporción precio/rendimiento. Mediante la pobreza en corrosión de la composición de agente ignífugo dada a conocer en este caso se pueden ahorrar además o reducir en su cantidad los aditivos inhibidores de corrosión.

25 Las formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso ofrecen composiciones de material sintético ignifugadas, por ejemplo a base de poliamida. Tales composiciones de material sintético se aplican, por ejemplo, en forma de piezas moldeadas por inyección, láminas, revestimientos, espumas, fibras, cables y tubos en la industria eléctrica/electrónica, en el sector de transporte y construcción, en la industria de envasado, en aparatos domésticos, artículos de consumo, muebles y aplicaciones textiles. Según una forma de realización, las composiciones de material sintético ignifugadas se pueden utilizar en especial en forma de revestimientos. Por ejemplo se puede ignifugar cualquier pieza de trabajo apropiada mediante revestimiento con una composición de material sintético según formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso.

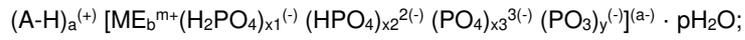
30 Cabe señalar que las realizaciones aquí descritas representan sólo una selección limitada de posibles variantes de realización de la invención. Por tanto, es posible combinar las características de formas de realización individuales entre sí de una manera adecuada, de modo que para un experto en la técnica con las variantes de forma de realización aquí mostradas explícitamente, un gran número de formas de realización diferentes deben verse como evidentemente descritas. Además se debía mencionar que el uso del singular, por ejemplo a través de conceptos como "un" o "de un", no excluye una pluralidad. Por ejemplo, la referencia a "un" material sintético o "el" material sintético no excluye que en lugar del material sintético se puedan utilizar dos o más materiales sintéticos. Por ejemplo, el dato "mezclado de la composición de agente ignífugo con un material sintético" no excluye que la composición de agente ignífugo se

mezcle con dos o más materiales sintéticos, por ejemplo todos los materiales sintéticos que están contenidos en la composición de material sintético generada con el procedimiento. Conceptos como “que contiene” o “que presenta” no excluyen otras características o pasos de procedimiento. Además, el concepto “contienen”, o bien “contiene”, empleado en este caso, comprende en especial el concepto “presentan” (además de otros componentes), y el concepto “están constituidos por”. Por lo tanto, en el ámbito de los objetos dados a conocer en este caso, ambos significados (“presentan” y “están constituidos por”) se considerarán divulgados a través de “contienen”.

Además, el concepto “según la invención” o “basado en la invención” en el ámbito de esta solicitud significa “según formas de realización de los objetos dados a conocer en este caso”. En especial, la invención no está limitada a las formas de realización y ejemplos descritos “según la invención”; más bien, mediante la referencia a la invención se indica únicamente que estas formas de realización y estos ejemplos están incluidos en el alcance de la invención.

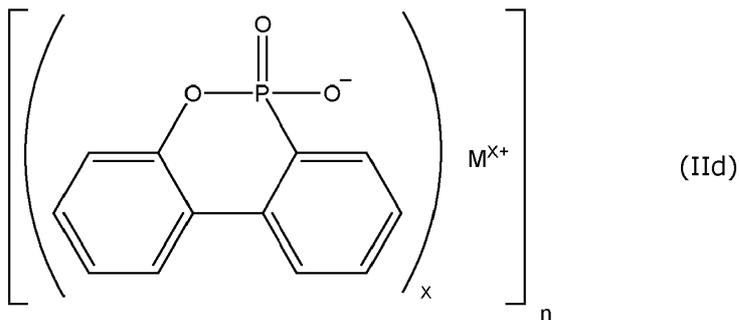
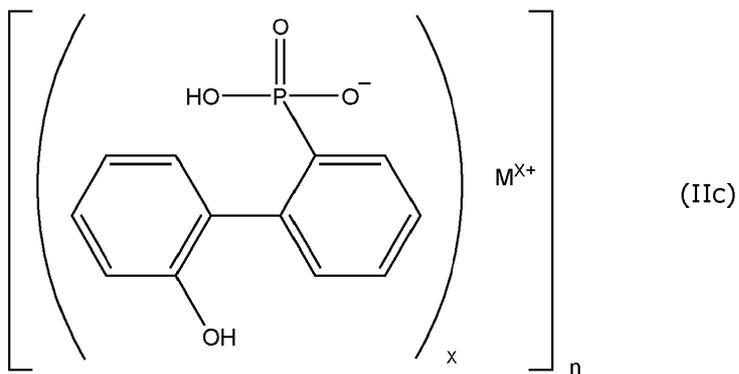
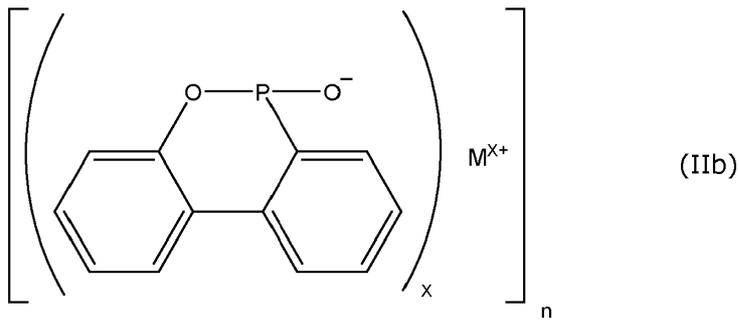
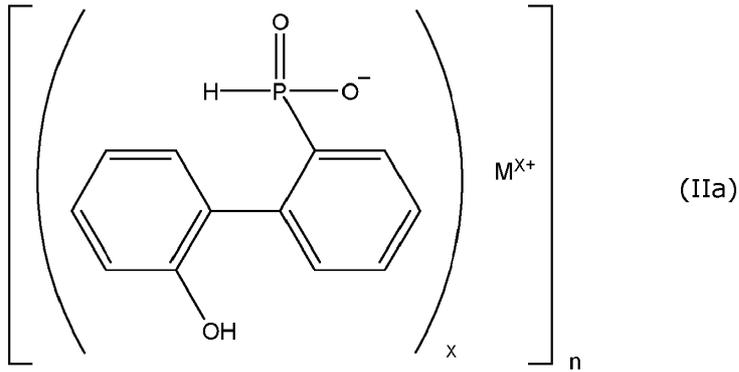
REIVINDICACIONES

1. Composición de agente ignífugo que contiene un compuesto de Fórmula I



y

5 un derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o complejos poliméricos de este derivado, según al menos una de las fórmulas IIa, IIb, IIc y IId:



10

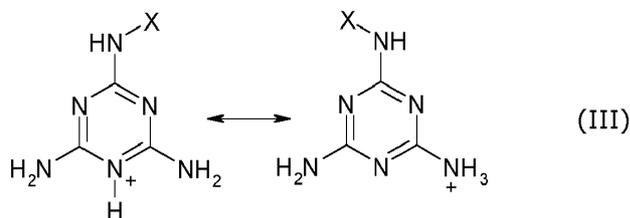
donde cada ME es independientemente uno de Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, TiO, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce o Sn y cada M independientemente es uno de un metal del segundo, tercero, duodécimo o decimotercer grupo de

la tabla periódica;

donde $x = 2$ o 3 ;

donde $n \geq 1$;

donde $(A-H)^{(+)}$ es un radical de Fórmula III;



donde X es uno de H, CN, C(NH)NH₂, C(O)NH₂, C(NH)NHCN, o un producto de condensación de uno o más de H, CN, C(NH)NH₂, C(O)NH₂, C(NH)NHCN;

donde m es un número entero en el intervalo [1; 4];

donde a es un número entero en el intervalo [1; 6];

10 donde b es un número entero en el intervalo [1; 14];

donde cada uno de x_1 , x_2 , x_3 , y es un número entero en el intervalo [0; 12]

en donde al menos uno de x_1 , x_2 , x_3 , $y > 0$;

donde p es un número entero en el intervalo [0; 5];

donde: $a + m b = x_1 + 2 x_2 + 3 x_3 + y$;

15 donde el compuesto de Fórmula I contiene al menos uno de los siguientes compuestos o consiste en al menos uno de los siguientes compuestos:

Melamina(fosfato de aluminio) $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{AlP}_3\text{O}_{10}]^{2(-)}$;

Melamina(fosfato de zinc) $[(\text{Mel-H})^+]_2 [\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2(-)}$;

Melamina(fosfato de magnesio) $(\text{Mel-H})_x^+ [\text{Mg}^{2+}]_2 [\text{PO}_3]_{(x+1)} [\text{PO}_4^{3-}]$,

20 donde x está entre 1 y 4, en particular $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{13}]^{2(-)}$;

o sus oligómeros o polímeros,

siendo la relación en peso entre el compuesto de Fórmula I y el derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o su complejo polimérico entre 1:30 y 30:1.

25 2. Composición de agente ignífugo según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos otro agente ignífugo que es diferente del compuesto de Fórmula I y que es diferente del derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o su complejo polimérico.

3. Composición plástica que contiene al menos un plástico y una composición de agente ignífugo según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el plástico es un termoplástico, un plástico elastomérico o un plástico termoendurecible.

30 4. Composición plástica según la reivindicación 3, en la que uno del al menos un plástico es una poliamida o contiene una poliamida, siendo la poliamida preferiblemente una poliamida aromática o una poliamida parcialmente aromática.

5. Composición plástica según una de las reivindicaciones 3 a 4, que contiene además un material de refuerzo y/o una carga, por ejemplo fibras de vidrio, y que contiene opcionalmente uno o más captadores de ácido, uno o más estabilizadores y/o uno o más dispersantes.

35 6. Composición plástica según una de las reivindicaciones 3 a 5, conteniendo la composición plástica un componente básico constituido por:

(A) 40-95% en peso del al menos un plástico;

(B) 1-30% en peso, preferiblemente 2-20% en peso, del compuesto de triazina que contiene fósforo de acuerdo con

la Fórmula I;

(C) 1-30% en peso, preferiblemente 2-20% en peso, del derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o su complejo polimérico;

(D) 0-20% en peso de otros retardadores de llama (uno o más retardadores de llama que son diferentes de (B) y (C));

5 (E) 0-40% en peso de material de refuerzo y/o relleno;

de modo que los componentes (A) a (E) sumen 100% en peso; y

opcionalmente, al menos un componente adicional.

7. Uso de la composición retardante de llama según una de las reivindicaciones 1 a 3 como retardante de llama para plástico.

10 8. Un método para producir una composición plástica que comprende al menos un plástico y una composición de agente ignífugo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo el método:

Mezclar el compuesto de fórmula I con el al menos un plástico;

Mezclar el derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o sus complejos poliméricos con el al menos un plástico.

15 9. El método de la reivindicación 8, que comprende además:

proporcionar la composición de agente ignífugo de la reivindicación 1;

luego mezclando la composición de agente ignífugo con el al menos un plástico.

10. El método de la reivindicación 8 o 9, en el que

20 el compuesto de fórmula I y el derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno-10-óxido o sus complejos poliméricos se alimentan por separado a al menos un plástico.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende además:

homogeneizar la mezcla del al menos un plástico y la composición retardante de llama en el plástico fundido.

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la composición plástica es una composición plástica ignífuga.

25 13. Uso de una composición plástica ignífuga según una de las reivindicaciones 3 a 6 en forma de piezas, láminas, revestimientos, espumas, fibras, cables y tuberías moldeadas por inyección, estando la composición plástica ignífuga preferiblemente en forma de un revestimiento.