



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 278 815**

(51) Int. Cl.:

C07F 9/12 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01994833 .0**

(86) Fecha de presentación : **28.12.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1351965**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2003**

(54) Título: **Agentes protectores contra la llama, que contienen fósforo y masas de moldeo termoplásticas ignífugas.**

(30) Prioridad: **09.01.2001 DE 101 00 591**

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.
51368 Leverkusen, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

(72) Inventor/es: **Seidel, Andreas;
Baumann, Käthe;
Eckel, Thomas;
Zobel, Michael;
Stölting, Jörn y
Wittmann, Dieter**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 278 815 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

Agentes protectores contra la llama, que contienen fósforo y masas de moldeo termoplásticas ignífugas.

5 La invención se refiere a nuevos oligofosfatos, que actúan como agentes protectores contra la llama, así como a las composiciones (masas de moldeo) termoplásticas que les contienen con una resistencia mejorada a la deformación por el calor, buen comportamiento a la transformación y a los cuerpos moldeados obtenibles a partir de las mismas.

10 Las masas de moldeo de policarbonato, modificadas a la residencia, acabadas de manera ignífuga, son conocidas. Como agentes protectores contra la llama se emplean, frecuentemente, compuestos que contienen fósforo, a escala industrial especialmente ésteres aromáticos del ácido fosfórico.

15 La publicación US-A 5 061 745 describe mezclas polímeras constituidas por policarbonato aromático, polímero de injerto de ABS y/o copolímero que contiene estireno y ésteres del ácido monofosfórico como aditivo protector contra la llama. Un inconveniente de estos ésteres del ácido monofosfórico consiste en su defecto plastificante, que conduce a una clara disminución de la resistencia a la deformación por el calor de las composiciones polímeras. Además estos compuestos tienen una volatilidad demasiado elevada para muchas aplicaciones así como la capacidad de migración en la composición polímera, lo cual puede conducir, bajo condiciones de transformación desfavorables, durante la colada por inyección, a sangrados del aditivo protector contra la llama y a la formación de ensuciados indeseados de la superficie de los útiles de colada, el fenómeno denominado "Juicing".

20 Mediante el empleo de ésteres oligómeros del ácido fosfórico o mezclas constituidas por ésteres de ácidos oligo- y monofosfóricos como agentes protectores contra la llama en masas de moldeo de PC/ABS, como se describe en la publicación EP-A 0 363 608 y en la publicación EP-A 0 640 655, puede reprimirse ampliamente el fenómeno de Juicing y puede aumentarse ligeramente la resistencia a la deformación por el calor del material. Sin embargo, la resistencia a la deformación por el calor, alcanzada de este modo, es insuficiente para muchas aplicaciones.

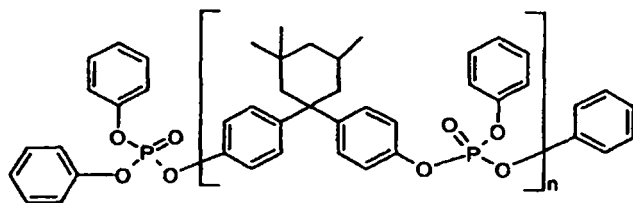
30 En la publicación WO 99/07779 se describe el empleo de oligofosfatos a base de dihidróxido de bifenileno como agente protector contra la llama en masas de moldeo PC/ABS. Este fosfato ejerce sobre la composición polímera un efecto plastificante claramente menor, de manera que pueden realizarse mayores resistencias a la deformación por el calor. Desde luego presentan las masas del moldeo, acabadas con este aditivo, una mala aptitud a la fluencia, que no es suficiente, en muchos casos, para una transformación del material en el procedimiento de colada por inyección.

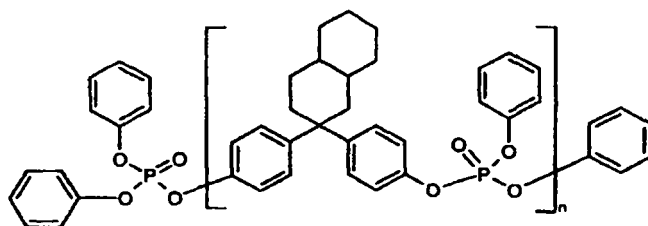
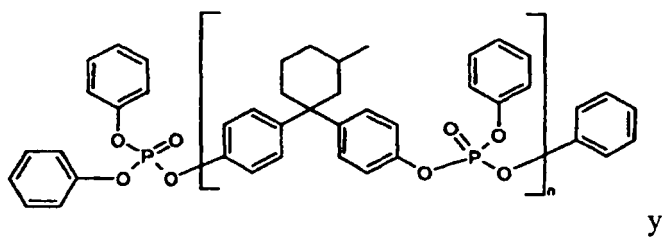
35 En la publicación JP-A 57-55947 se describe el empleo de difosfatos puenteados por el 1,1'-(4,4'-difenil-)ciclohexilideno en composiciones de PVC. En la solicitud de patente, anterior, WO-A 01/34683 se divulgan homopolímeros o copolímeros de fosfonato, que contienen como miembros aglutinantes, también, el bisfenol-A y derivados del mismos.

40 Otros ésteres del ácido oligofosfórico y su empleo como agentes protectores contra la llama en masas de moldeo PC/ABS se describen en la publicación EP-A 0 816 434 (oligofosfatos a base de bisfenol-S), en la publicación EP-A 0 672 717 (oligofosfatos alquil-substituidos de tipo p-hidroquinona), en la publicación US 5 455 292 (oligofosfatos alquil-substituidos a base de bisfenol-A), en la publicación US 5 864 004 (oligofosfatos a base de bisfenol-A), en la publicación US 5 183 905 (oligofosfatos a base de fenoltaleína). Ciertamente, las masas de moldeo de PC/ABS, acabadas de manera ignífuga con estos compuestos, presentan una resistencia a la deformación por el calor mejorada frente a los agentes convencionales protectores contra la llama, pero que, sin embargo, no es todavía insuficiente para muchas aplicaciones, o presentan carencias en cuanto a la aptitud a la fluencia o a la tenacidad.

50 La tarea, en la que está basada la invención, consistía por lo tanto en poner a disposición masas de moldeo de PC/ABS acabadas de manera ignífuga que tuviesen un buen nivel de tenacidad y una excelente aptitud a la fluencia con una resistencia mejorada a la deformación por el calor.

Esta tarea se resuelve por medio de oligofosfatos, elegidos entre el grupo formado por





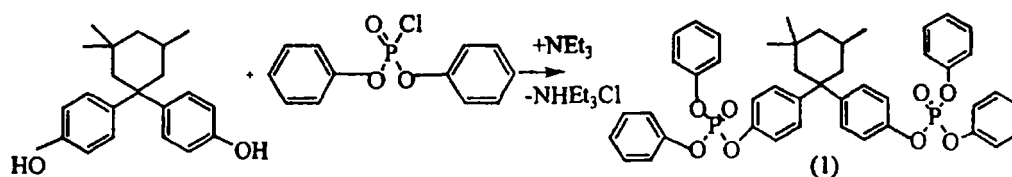
donde n significa, respectivamente, un número entero desde 1 hasta 30.

Además, el objeto de la invención está constituido por composiciones termoplásticas, que contienen los compuestos anteriormente citados como agentes protectores contra la llama, especialmente composiciones de policarbonato, que pueden estar también modificadas a la resiliencia así como a los cuerpos moldeados que contienen estas composiciones termoplásticas.

Los agentes protectores contra la llama, según la invención, posibilitan composiciones termoplásticas o cuerpos moldeados con una resistencia claramente mejorada a la deformación por el calor, buen comportamiento a la afluencia y comportamiento mejorado frente a los disolventes (comportamiento ESC).

Los oligofosfatos según la invención pueden emplearse como agentes protectores contra la llama en las composiciones termoplásticas en cantidades desde un 1 hasta un 40% en peso, preferentemente desde un 2 hasta un 25% en peso, de forma especialmente preferente desde un 3 hasta un 20% en peso, referido al peso de la composición.

La obtención de los oligofosfatos, según la invención puede, llevarse a cabo mediante esterificación de compuestos adecuados, que contengan dos funciones hidroxilo, aromáticas, por ejemplo con halogenuro de fosfato de difenilo en presencia de una base. Un oligofosfato especialmente preferente se obtiene, por ejemplo, mediante esterificación de trimetilcilohexil(TMC)-bisfenol con cloruro de fosfato de difenilo en presencia de trietilamina según el esquema de reacción siguiente:



Las composiciones termoplásticas, según la invención, especialmente las composiciones de policarbonato, pueden contener, además de los agentes protectores contra la llama anteriormente descritos, también otros polímeros termoplásticos, especialmente poliéstercarbonato, poliésteres, polímeros de injerto de ABS y (co)polímeros vinílicos. Estos componentes y otros componentes, empleables en estas composiciones según la invención, se explicará a continuación de manera ejemplificativa.

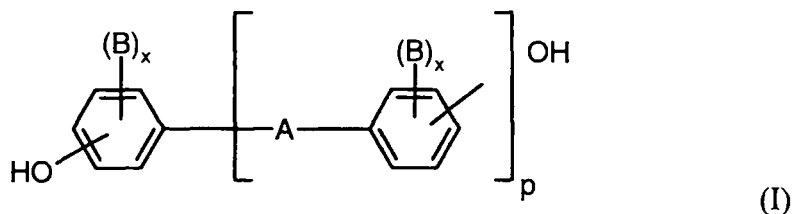
Componente A

Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos, adecuados según la invención, según el componente A, son conocidos por la literatura o pueden prepararse según procedimientos conocidos por la literatura (para la obtención de los policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, la publicación de Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como las publicaciones DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la obtención de los poliéstercarbonatos aromáticos por ejemplo la publicación DE-A 3 077 934).

ES 2 278 815 T3

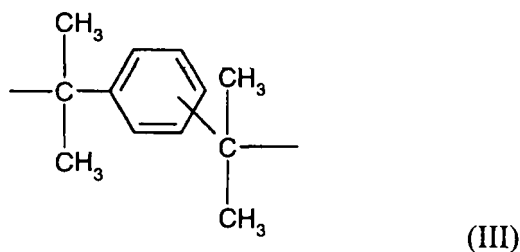
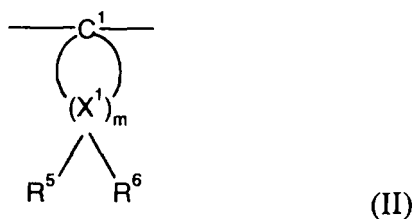
La obtención de los policarbonatos aromáticos se lleva a cabo, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de carbonilo, preferentemente fosgeno y/o con dihalogenuros de dicarbonilo aromáticos, preferentemente dihalogenuros de bencenodicarbonilo, según el procedimiento de las superficies límite entre las fases, en caso dado con empleo de interruptores de las cadenas, por ejemplo monofenoles y, en caso dado, con empleo de ramificadores trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles.

Los difenoles para la obtención de los policarbonatos aromáticos y/o de los poliéstercarbonatos aromáticos son, preferentemente, aquellos de la fórmula (I)



en la que

A significa un enlace sencillo, alquileo con 1 a 5 átomos de carbono, alquilideno con 2 a 5 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno con 6 a 12 átomos de carbono, sobre el que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contengan, en caso dado, heteroátomos, o un resto de la fórmula (II) o (III)



B significa respectivamente alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,

x significa respectivamente, de manera independiente entre sí, 0, 1 o 2,

p significan 1 o 0, y

R⁵ y R⁶ que pueden elegirse individualmente para cada X¹, significan, de manera independiente entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ significa carbono y

m significa un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que R⁵ y R⁶ signifiquen simultáneamente alquilo al menos en uno de los átomos X¹.

Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos con 1 a 5 átomos de carbono, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos con 5 a 6 átomos de carbono, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

ES 2 278 815 T3

Los difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol-A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados tales como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Es especialmente preferente el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A).

Los difenoles pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas arbitrarias. Los difenoles son conocidos por la literatura o pueden prepararse según los procedimientos conocidos por la literatura.

Los interruptores de las cadenas, adecuados para la obtención de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc.-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, así como también alquilfenoles de cadena larga, tal como el 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según la publicación DE-A 2 842 005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con un total de 8 hasta 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc.-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc.-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de las cadenas empleados asciende, en general, entre 0,5% en moles y 10% en moles, referido a la suma en moles de los difenoles empleados en cada caso.

Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, tienen pesos moleculares medios en peso (M_w , medidos por ejemplo por ultracentrifugación o por medida de la difracción de la luz) desde 10.000 hasta 200.000, preferentemente desde 15.000 hasta 80.000.

Los policarbonatos termoplásticos, aromáticos pueden estar ramificados de manera conocida, y concretamente, de manera preferente, mediante la incorporación de un 0,05 hasta un 2,0% en moles, referido a la suma de los difenoles empleados, de compuestos trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres, por ejemplo aquellos con tres y más de tres grupos fenólicos.

Son adecuados tanto homopolicarbonatos como también copolicarbonatos. Para la obtención de los copolicarbonatos según la invención según el componente A puede emplearse también desde un 1 hasta un 25% en peso, preferentemente desde un 2,5 hasta un 25% en peso, referido a la cantidad total de los difenoles empleados, de polidiórganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Éstos son conocidos (US 3 419 634) o bien pueden obtenerse según procedimientos conocidos por la literatura. La obtención de los copolicarbonatos, que contienen polidiórganosiloxano, se describe en la publicación DE-A 3 334 782.

Los policarbonatos preferentes son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta un 15% en moles, referido a la suma en moles de los difenoles, de otros difenoles diferentes de los que se han citado como preferentes o bien como especialmente preferentes, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihalogenuros de dicarbonilo aromáticos, para la obtención de los poliéstercarbonatos aromáticos, son, preferentemente, los dicloruros de diacilo del ácido isoftálico, del ácido tereftálico, del ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalin-2,6-dicarboxílico.

Son especialmente preferentes mezclas de los dicloruros de diacilo del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la proporción comprendida entre 1:20 y 20:1.

En la obtención de los poliéstercarbonatos se utiliza concomitantemente, además, un halogenuro de carbonilo, preferentemente fosgeno a modo de derivado de ácido bifuncional.

Para la obtención de los poliéstercarbonatos aromáticos entran en consideración como interruptores de las cadenas, además de los monofenoles, ya citados, también sus ésteres de los ácidos clorocarboxílicos así como los cloruros de acilo de los ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar substituidos, en caso dado, por grupos alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono o por átomos de halógeno, así como los cloruros de los ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 hasta 22 átomos de carbono.

La cantidad de los interruptores de las cadenas asciende, respectivamente, desde 0,1 hasta 10% en moles, referido, en el caso de los interruptores de las cadenas fenólicos, a los moles de difenoles y, en el caso del interruptor de las cadenas constituido por el cloruro de monocarbonilo, a los moles de los dicloruros de dicarbonilo.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados, también, ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como estar ramificados de manera conocida (a este respecto véanse las publicaciones DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

Como agentes ramificadores pueden emplearse, por ejemplo, cloruros de carbonilo trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres, tales como tricloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',-4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 hasta 1,0% en moles, (referido a los dicloruros de dicarbonilo empleados)

ES 2 278 815 T3

o fenoles trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres, tales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2,4,4-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[(4,4'-dihidroxitri-fenil)-metil]-benceno, en cantidades desde 0,01 hasta 1,0% en moles, referido a los difenoles empleados. Los agentes ramificadores fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agentes ramificadores de cloruro de acilo pueden incorporarse junto con los dicloruros de acilo.

La proporción de unidades estructurales de carbonato puede variar arbitrariamente en los poliéstercarbonatos termoplásticos, aromáticos. Preferentemente, la proporción de grupos carbonato asciende hasta un 100% en moles, especialmente hasta un 80% en moles, de forma especialmente preferente hasta un 50% en moles, referido a la suma de los grupos éster y de los grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como también la proporción de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede encontrarse en el policondensado en forma de bloques o distribuida de manera estadística.

La viscosidad relativa en solución (η_{rel}) de los policarbonatos aromáticos y de los poliéstercarbonatos se encuentra en el intervalo de 1,18 hasta 1,4, preferentemente desde 1,20 hasta 1,32 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o de poliéstercarbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25°C).

Los policarbonatos y los poliéstercarbonatos termoplásticos, aromáticos pueden emplearse solos o en mezclas arbitrarias.

El componente A puede estar contenido, en las composiciones según la invención, en una cantidad preferente desde 5 hasta 95% en peso, de forma especialmente preferente desde 10 hasta 90% en peso y, en la forma más preferente, desde 20 hasta 80% en peso, referido a la masa de la composición.

Componente B

El componente B abarca uno o varios polímeros de injerto de

- B.1 desde 5 hasta 95, preferentemente desde 30 hasta 90% en peso, al menos de un monómero vinílico sobre
- B.2 desde 95 hasta 5, preferentemente desde 70 hasta 10% en peso de una o varias bases para injerto, con temperaturas de transición vítrea $< 10^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0^{\circ}\text{C}$, de forma especialmente preferente $< -20^{\circ}\text{C}$.

La base para el injerto B.2 tiene, en general, un tamaño medio de partículas (valor d_{50}) desde 0,05 hasta 10 μm , preferentemente desde 0,1 hasta 5 μm , de forma especialmente preferente de 0,2 hasta 1 μm .

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas constituidas por

- B.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de vinilaromatos y/o de vinilaromatos substituidos en el núcleo (tales como por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) del ácido metacrílico (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y
- B.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) del ácido (met)acrílico (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo) y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleinimida).

Los monómeros B.1.1 preferentes se eligen al menos entre uno de los monómeros constituidos por estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B.1.2 preferentes se eligen al menos entre uno de los monómeros constituidos por acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

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

Las bases para injerto B.2, adecuadas para los polímeros de injerto B, son por ejemplo cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, es decir aquellos a base de etileno/propileno y, en caso dado, dieno, cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo.

Las bases para injerto B.2 preferentes son cauchos diénicos (por ejemplo a base de butadieno, isopreno) o mezclas de cauchos diénicos o de copolímeros de cauchos diénicos o de sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo según B.1.1 y B.1.2) con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 se encuentre por debajo de $< 10^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0^{\circ}\text{C}$, de forma especialmente preferente $< -10^{\circ}\text{C}$.

ES 2 278 815 T3

Es especialmente preferente el caucho de polibutadieno puro.

Los polímeros B, especialmente preferentes, son, por ejemplo, polímeros ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), como los que se han descrito por ejemplo en la publicación DE-A 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en la publicación DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o bien en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 19 (1980) página 280 y siguientes. El contenido en gel de la base para el injerto B.2 asciende al 30% en peso como mínimo, preferentemente al 40% en peso como mínimo (medido en tolueno).

Los polímeros de injerto B se preparan mediante polimerización por medio de radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

Los cauchos de injerto especialmente adecuados son también polímeros ABS, que se preparan mediante iniciación por Redox con un sistema iniciador constituido por hidroperóxido orgánico y por ácido ascórbico según la US-P 4 937 285.

Puesto que, como se sabe, no tienen que injertarse obligatoriamente por completo en la reacción de injerto, los monómeros de injerto sobre la base para el injerto, se entenderán por polímeros de injerto B, según la invención, también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base para el injerto y que se forman concomitantemente durante la elaboración.

Los cauchos de acrilato adecuados según B.2 de los polímeros B son preferentemente polímeros constituidos por ésteres de alquilo del ácido acrílico, en caso dado con hasta un 40% en peso, referido a B.2, de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres del ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo ésteres de metilo, de etilo, de butilo, de n-octilo y de 2-etilhexilo; ésteres de halógenoalquilo, preferentemente ésteres de halógeno-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, tal como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 hasta 8 átomos de carbono y alcoholes monovalentes insaturados con 3 hasta 12 átomos de carbono, o polioles saturados con 2 hasta 4 grupos OH y 2 hasta 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tales como por ejemplo cianurato de trivinilo y cianurato de trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; así como también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Los monómeros reticulantes, preferentes, son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presenten al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

Los monómeros reticulantes, especialmente preferentes, son los monómeros cíclicos constituidos por el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo, la triacriloilhexahidro-s-triazina, los trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulantes asciende preferentemente desde 0,02 hasta 5, especialmente de 0,05 hasta 2% en peso, referido a la base para el injerto B.2.

En el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso que la cantidad se limite a un valor situado por debajo del 1% en peso de la base para el injerto B.2.

Los "otros" monómeros preferentes polimerizables, etilénicamente insaturados, que pueden servir, además de los ésteres del ácido acrílico, en caso dado para la obtención de la base para el injerto B.2, son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamida, vinil-alquiléteres con 1 a 6 átomos de carbono, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base para el injerto B.2 son polímeros de emulsión, que presentan un contenido en gel de al menos un 60% en peso.

Otras bases para el injerto adecuadas, según B.2, son cauchos de silicona con puntos con actividad de injerto, como los que se han descrito en las publicaciones DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 y DE-A 3 631 539.

El contenido en gel de la base para el injerto B.2 se determina a 25°C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H.Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

El tamaño medio de las partículas d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se presenta respectivamente el 50% en peso de las partículas. Este puede determinarse con ayuda de medida por ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

El componente B puede estar contenido, preferentemente, en las composiciones según la invención en una cantidad desde 1 hasta 60% en peso, de forma especialmente preferente desde 1 hasta 40% en peso y en la forma más preferente desde 2 hasta 30% en peso, referido a la masa de la composición.

ES 2 278 815 T3

Componente C

El componente C abarca uno o varios (co)polímeros vinílicos termoplásticos C.1 y/o tereftalatos de polialquileno C.2.

Como (co)polímeros vinílicos C.1 son adecuados polímeros de al menos un monómero del grupo formado por vinilaromatos, cianuro de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) del ácido (met) metacrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente adecuados los (co)polímeros constituidos por

C.1.1 desde 50 hasta 99, preferentemente desde 60 hasta 80 partes en peso de vinilaromatos y/o de vinilaromatos substituidos en el núcleo (tales como por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) del ácido metacrílico, (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

C.1.2 desde 1 hasta 50, preferentemente desde 20 hasta 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) del ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo) y/o ácidos carboxílicos insaturados (tal como el ácido maleico) y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleinimida).

Los (co)polímeros vinílicos C.1 son de tipo resinosos, termoplásticos y están exentos de caucho.

De forma especialmente preferente el copolímero está constituido por C.1.1 estireno y por C.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros según C.1 son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización con radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros tienen preferentemente pesos moleculares medios M_w (promedio en peso, determinado mediante dispersión de la luz o mediante sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

Los tereftalatos de polialquileno del componente C.2 son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados reactivos, tales como ésteres de dimetilo o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos así como mezclas de estos productos de reacción.

Los tereftalatos de polialquileno preferentes contienen al menos un 80% en peso, preferentemente al menos un 90% en peso, referido a los componentes de ácidos dicarboxílicos, de restos de ácido tereftálico y al menos un 80% en peso, preferentemente al menos un 90% en moles, referido a los componentes diol, de restos de etilenglicol y/o de restos de butanodiol-1,4.

Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de restos del ácido tereftálico, hasta un 20% en moles, preferentemente hasta un 10% en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de carbono o de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de carbono, tales como por ejemplo restos del ácido ftálico, del ácido isoftálico, del ácido naftalín-2,6-dicarboxílico, del ácido 4,4'-difenildicarboxílico, del ácido succínico, del ácido adípico, del ácido sebáico, del ácido azelaico, del ácido ciclohexanodiacético.

Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener además de restos de etilenglicol o bien de butanodiol-1,4 hasta un 20% en moles, preferentemente hasta un 10% en moles, de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de carbono o de dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de carbono, por ejemplo restos de propanodiol-1,3, de 2-etilpropanodiol-1,3, de neopentilglicol, de pentanodiol-1,5, de hexanodiol-1,6, de ciclohexano-dimetanol-1,4, de 3-etilpentanodiol-2,4, de 2-metilpentanodiol-2,4, de 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, de 2-etilhexanodiol-1,3, de 2,2-dietilpropanodiol-1,3, de hexanodiol-2,5, de 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, de 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, de 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, de 2,2-bis-(4- β -hidroxietoxi-fenil)-propano y de 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Los tereftalatos de polialquileno pueden ramificarse mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri o tetravalentes o de ácidos carboxílicos tri o tetrabásicos, por ejemplo según la publicación DE-A 1 900 270 y la publicación US-PS 3 692 744. Ejemplos preferentes de agentes de ramificado son el ácido trimesínico, el ácido trimelítico, el trimetiloetano y -propano y la pentaeritritol.

Son especialmente preferentes los tereftalatos de polialquileno que hayan sido preparados solamente a partir de ácido tereftálico y de sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno.

Las mezclas de los tereftalatos de polialquileno contienen desde 1 hasta 50% en peso, preferentemente desde 1 hasta 30% en peso, de tereftalato de polietileno y desde 50 hasta 99% en peso, preferentemente desde 70 hasta 99% en peso, de tereftalato de polibutileno.

ES 2 278 815 T3

Los tereftalatos de polialquileno preferentemente empleados tienen, en general, una viscosidad límite desde 0,4 hasta 1,5 dl/g, preferentemente desde 0,5 hasta 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C en el viscosímetro de Ubbelohde.

5 Los tereftalatos de polialquileno pueden prepararse según métodos conocidos (véase por ejemplo *Kunststoff-Handbuch*, tomo VIII, página 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

El componente C puede estar contenido, preferentemente, en las composiciones según la invención en una cantidad desde 0 hasta 50% en peso, de forma especialmente preferentemente hasta un 30% en peso y, en la forma más
10 preferentemente, hasta un 20% en peso, referido a la masa de la composición.

Componente D

15 El componente D abarca polvos inorgánicos finamente divididos.

Los polvos inorgánicos D, finamente divididos, que se emplean según la invención, están constituidos, preferentemente, por uno o varios de los metales de los grupos principales 1 a 5 o de los grupos secundarios 1 a 8 del Sistema Periódico de los Elementos, preferentemente de los grupos principales 2 a 5 o de los grupos secundarios 4 a 8, de forma especialmente preferente de los grupos principales 3 a 5 o de los grupos secundarios 4 a 8, o son compuestos de
20 silicio.

Los compuestos preferentes son por ejemplo óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, sulfatos, sulfitos, sulfuros, carbonatos, carburos, nitratos, nitritos, nitruros, boratos, silicatos, fosfatos, hidruros, fosfitos o fosfonatos.

25 Los polvos inorgánicos, finamente divididos, preferentes están constituidos por óxidos, fosfatos, hidróxidos, preferentemente por TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , bohemita, ZrO_2 , Al_2O_3 , fosfatos de aluminio, óxidos de hierro, además TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Sb_2O_3 , NaSO_4 , óxidos de vanadio, borato de cinc, silicatos tales como silicatos de Al, silicatos de Mg, silicatos mono-, di-, tridimensionales. Igualmente pueden emplearse mezclas y compuestos dopados.

30 Además, estas partículas de escala nanométrica pueden estar modificadas superficialmente por moléculas orgánicas, para conseguir una mejor compatibilidad con los polímeros. De este modo pueden formarse superficies hidrófobas o hidrófilas.

35 Son especialmente preferentes los óxidos de aluminio hidratados tales como bohemita o TiO_2 .

El tamaño medio de las nanopartículas es menor o igual que 1.000 nm, preferentemente menor o igual que 500 nm, especialmente desde 1 hasta 100 nm.

40 El tamaño de las partículas y el diámetro de las partículas significa siempre el diámetro medio de las partículas d_{50} , determinado con ayuda de medidas por ultracentrifugación según W. Scholtan *et al.* *Kolloid-Z.* y *Z. Polymere* 250 (1972), páginas 782-796.

El polvo inorgánico se incorpora en las masas de moldeo termoplásticas en cantidades desde 0 hasta 40, preferentemente desde 0 hasta 25, de forma especialmente preferente desde 0,1 hasta 15% en peso, referido al material termoplástico.

50 Los compuestos inorgánicos pueden presentarse en forma de polvo, de pastas, de soles, de dispersiones o de suspensiones. Mediante precipitación pueden obtenerse polvos a partir de las dispersiones, de los soles o de las suspensiones.

Los polvos pueden incorporarse en las masas de moldeo termoplásticas según los procedimientos usuales, por ejemplo mediante amasado directo o extrusión de las masas de moldeo y de los polvos inorgánicos finamente divididos.

55 Componente E

El agente protector contra la llama según la invención puede emplearse en combinación con los denominados agentes antigoteo, que reducen la tendencia del material a desprender gotas en combustión en caso de incendio. De manera ejemplificativa pueden citarse en este caso compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como de las fibras de aramida. Éstos pueden emplearse también en las composiciones según la invención. Preferentemente se emplearán poliolefinas fluoradas como agentes antigoteo.

65 Las poliolefinas fluoradas son conocidas y se han descrito, por ejemplo en la publicación EP-A 640 655. Éstas se comercializan bajo la marca Teflon® 30 N de la firma DuPont.

Las poliolefinas fluoradas pueden emplearse también en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de poliolefinas fluoradas con emulsiones de polímeros de injerto (componente B) o de una emulsión de un copolímero

ES 2 278 815 T3

preferentemente a base de estireno/acrilonitrilo, mezclándose la poliolefina fluorada a modo de emulsión con una emulsión del polímero de injerto o bien del copolímero y coagulándose a continuación.

5 Además, las poliolefinas fluoradas pueden emplearse a modo de premezcla madre con el polímero de injerto (componente B) o de un copolímero a base preferentemente de estireno/acrilonitrilo. Las poliolefinas fluoradas se mezclan, en forma de polvo, con un polvo o granulado del polímero de injerto o bien del copolímero y se amasan en fusión en general a temperaturas de 200 hasta 330°C en dispositivos usuales tales como amasadores internos, extrusoras o husillos de doble árbol.

10 Las poliolefinas fluoradas pueden emplearse, también, en forma de una mezcla madre que se prepara mediante polimerización en emulsión al menos de un monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Los componentes monómeros preferentes son estireno, acrilonitrilo y mezclas de los mismos. El polímero se emplea en forma de polvo esparcible tras precipitación ácida y subsiguiente secado.

15 Los coagulados, las premezclas madre o bien las mezclas madres tienen usualmente contenidos en materia sólida de poliolefina fluorada del 5 al 95% en peso, preferentemente del 7 al 60% en peso. Las poliolefinas fluoradas pueden estar contenidas en las composiciones en cantidades desde 0 hasta 4% en peso, preferentemente hasta el 2% en peso y, de forma especialmente preferente, desde un 0,1 hasta un 0,5% en peso, referido a la masa de la composición.

20 F. Otros aditivos

Las masas de moldeo según la invención pueden contener además, al menos otro aditivo de los usuales, tales agentes como lubricantes y agentes para el desmoldeo, por ejemplo tetraestearato de pentaeritrita, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizantes, cargas y materiales de refuerzo, tales como fibras de vidrio o de carbono, talco, wollastonita, mica, caolín, CaCO_3 y escamas de vidrio así como colorantes y pigmentos.

Las masas de moldeo (composiciones) según la invención pueden contener hasta un 35% en peso, referido a la masa de moldeo, de otro agente protector contra la llama, en caso dado de acción sinérgica. De manera ejemplificativa se citarán a modo de otros agentes protectores contra la llama otros compuestos que contienen fósforo tales como organofosfatos, organofosfonatos, fosfonataminas o fosfacenos, compuestos halogenados orgánicos tales como decabromobisfeniléter, tetrabromobisfenol, compuestos halogenados inorgánicos tales como bromuro de amonio, compuestos nitrogenados, tales como melamina, resinas de melamina-formaldehído, hidroxi-compuestos inorgánicos tales como hidróxido de Mg, hidróxido de Al, compuestos inorgánicos tales como óxidos de antimonio, metaborato de bario, hidroxiantimonato, óxido de circonio, hidróxido de circonio, óxido de molibdeno, molibdato de amonio, borato de cinc, borato de amonio, metaborato de bario, talco, silicato, silicato de aluminio, óxido de silicio y óxido de estaño así como compuestos de siloxano.

Preferentemente se emplean como sinérgicos para la protección contra la llama (FR), además de los polvos inorgánicos, finamente divididos, citados como componente D, también talco. Por talco se entenderá un talco de origen natural o fabricado de manera sintética, en caso dado talco calcinado.

El talco puro tiene una composición química $3 \text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y, por lo tanto, tiene un contenido en MgO del 31,9% en peso, un contenido en SiO_2 del 63,4% en peso y un contenido en agua, químicamente enlazada, del 4,8% en peso. Se trata de un silicato con estructura estratificada.

Los materiales de talco, de origen natural, no tienen, en general, la composición ideal anteriormente indicada puesto que están impurificados mediante el intercambio parcial del magnesio por otros elementos, mediante el intercambio parcial de silicio, por ejemplo por aluminio y/o debido a la interpenetración con otros materiales tales como, por ejemplo, dolomita, magnesita y clorita.

Preferentemente, se emplean tipos de talco de pureza especialmente elevada, caracterizados un contenido en MgO del 28 hasta el 35% en peso, preferentemente del 30 hasta el 33% en peso, de forma especialmente preferente del 30,5 hasta el 32% en peso y un contenido en SiO_2 del 55 hasta el 65% en peso, preferentemente del 58 hasta el 64% en peso, de forma especialmente preferente del 60 hasta el 62,5% en peso. Los tipos de talco, especialmente preferentes, se caracterizan además por un contenido en Al_2O_3 menor que 5% en peso, de forma especialmente preferente menor que 1% en peso, en particular menor que 0,7% en peso.

Es especialmente ventajoso el empleo del talco según la invención en forma de tipos finamente molidos, en caso dado modificados superficialmente (silanizados) con un tamaño medio de las partículas máximo d_{50} de $< 20 \mu\text{m}$, preferentemente $< 10 \mu\text{m}$, de forma especialmente preferente $< 5 \mu\text{m}$, de forma muy especialmente preferente $\leq 2,5 \mu\text{m}$.

Las masas de moldeo, según la invención, se preparan por mezcla de los componentes correspondientes de manera conocida y por amasado en fusión o por extrusión en fusión a temperaturas de 200°C hasta 300°C en dispositivos usuales, tales como amasadores internos, extrusoras y husillos de doble árbol.

La mezcla de los componentes individuales puede llevarse a cabo de manera conocida, tanto de forma sucesiva como simultánea y concretamente tanto a 20°C aproximadamente (temperatura ambiente) como también a temperatura más elevada.

Las masas de moldeo termoplásticas, según la invención, son adecuadas para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Estos pueden fabricarse mediante colada por inyección, por extrusión y según los procedimientos de moldeo por soplado. Otra forma de transformación consiste en la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición de placas o de láminas fabricadas previamente.

Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, piezas para carcasas de cualquier tipo, por ejemplo para aparatos domésticos tales como exprimidores de jugos, máquinas de café, mezclares; para máquinas de oficina tales como monitores, impresoras, copiadoras; placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones en el exterior) así como piezas para el sector eléctrico y electrónico tales como conmutadores, enchufes y cajas para toma de corriente.

En particular las masas de moldeo según la invención pueden emplearse, por ejemplo, también para la fabricación de los cuerpos moldeados y de las piezas moldeadas siguientes:

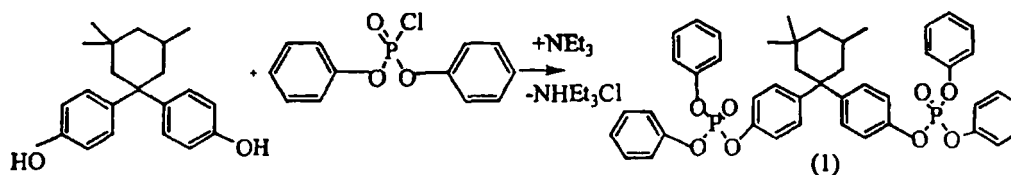
piezas para la construcción de interiores en vehículos ferroviarios, barcos, aeronaves, autobuses y otros vehículos automóviles, piezas externas para la construcción de carrocerías en el sector del automóvil, carcasas de aparatos eléctricos que contengan pequeños transformadores, carcasas para aparatos para el tratamiento y la transmisión de informaciones, carcasas y revestimientos para aparatos de aplicación en medicina, aparatos para masaje y carcasas para los mismos, vehículos de juguete para niños, elementos planos para paredes, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes térmicamente aislados para el transporte, dispositivo para el mantenimiento y el cuidado de pequeños animales, piezas moldeadas para instalaciones sanitarias y de baño, rejillas de cobertura para aberturas de ventilación, piezas moldeadas para casetas de jardín y para aparatos, carcasas para aparatos de jardinería.

Los ejemplos siguientes sirven para explicar aún más la invención.

Ejemplo 1

Los ejemplos 1 a 4 muestran la obtención de los agentes protectores contra las llamas, según la invención

Se obtienen un compuesto que contiene fósforo, según la invención, según la reacción siguiente:

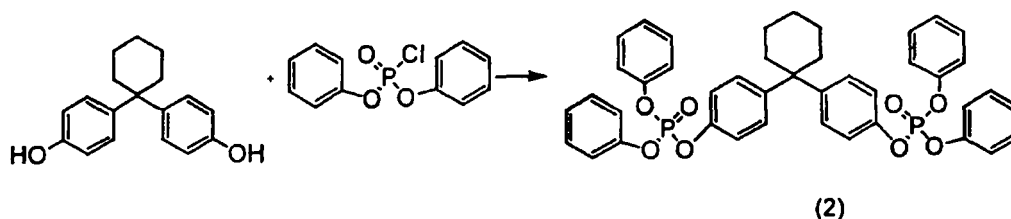


Se disponen 1,1 kg de 3,3,5-trimetilciclohexilo(TMC)-bisfenol y 1,0 l de trietilamina, a 5°C en 2,0 l de tetrahydrofurano. Al mismo tiempo se añaden, gota a gota, 2,0 kg de cloruro de fosfato de bifenilo, de manera homogénea, durante un periodo de tiempo de 2,5 horas, a 5 hasta 9°C. A continuación se continúa agitando durante 18 horas a temperatura ambiente. Las sales se separan mediante filtración por succión y se lavan con terc.-butilmetiléter (3 x 400 ml). Las fases orgánicas reunidas se lavan con solución de hidróxido de sodio 1N (3 x 500 ml) y agua (500 ml), se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran por evaporación. El residuo se disuelve en diclorometano (1.000 ml) y se extrae de nuevo con solución de hidróxido de sodio 1N (3 x 1.000 ml), a continuación se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra por evaporación. De este modo se obtienen 2,0 kg del compuesto final (1) blanco, sólido, con una pureza del 99%, lo que corresponde a un 73% de la teoría. Para esta sustancia se obtuvieron los resultados analíticos siguientes:

HPLC-MS:	pureza > 99% de la superficie
MS (ES ⁺):	775 (24) [MH ⁺], 792 (100) [M ⁺ + H ₂ O]
Análisis elemental de P:	7,9% (valor teórico 8,0%)
Índice de acidez según DIN:	0,25
Punto de fusión:	89°C

Ejemplo 2

Se obtiene un compuesto que contiene fósforo, según la invención, según la reacción siguiente:



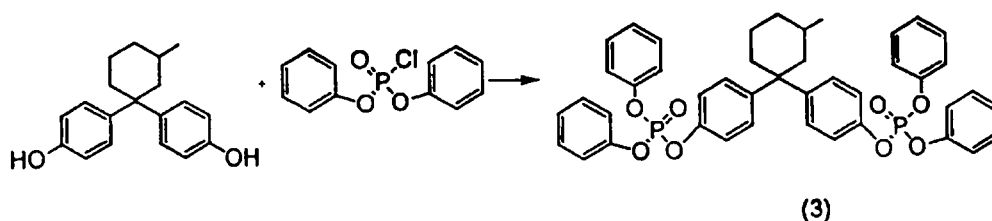
ES 2 278 815 T3

Se disponen 0,5 kg de ciclohexil-1,1-bis(4-fenol) y 0,40 kg de trietilamina, a 0°C en 1,5 l de tetrahidrofurano. Se añaden, gota a gota, 1,05 kg de cloruro de fosfato de difenilo, de manera homogénea, durante un periodo de tiempo de 3,5 horas, a -5 hasta 12°C. A continuación se continúa agitando durante 18 horas a temperatura ambiente. Las sales se separan mediante filtración por succión y se lavan con terc.-butilmetiléter (4 x 1.000 ml). Las fases orgánicas reunidas se lavan con solución de hidróxido de sodio 1N (5 x 500 ml) y con agua (500 ml), se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran por evaporación. De este modo se obtienen 1,25 kg (2) con una pureza del 100%, que corresponde a un 91% de la teoría. Para esta substancia se obtuvieron los resultados analíticos siguientes:

HPLC:	pureza 100% de la superficie
MS(ES ⁺):	733 (100) [MH ⁺]
Análisis elemental de P:	8,0% (valor teórico 8,4%)
Índice de acidez según DIN:	0,76

Ejemplo 3

Se obtiene un compuesto que contiene fósforo, según la invención, según la reacción siguiente:

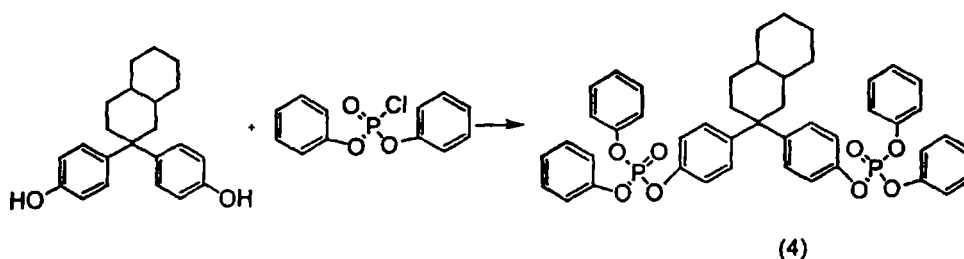


Se dispone 0,5 kg de 3-metilciclohexil-1,1-bis(4-fenol) y 0,38 kg de trietilamina, a 0°C en 1,5 l de tetrahidrofurano. Se añade, gota a gota, 1,00 kg de cloruro de fosfato de difenilo, de manera homogénea durante un periodo de tiempo de 4,3 horas, a -8 hasta 13°C. A continuación se continúa agitando durante 18 horas a temperatura ambiente. Las sales se separan mediante filtración por succión y se lavan con THF (1.500 ml) y con terc.-butilmetiléter (2 x 1.000 ml). Las fases orgánicas reunidas se lavan con solución de hidróxido de sodio 1N (5 x 500 ml) y con agua (500 ml), se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran por evaporación. De este modo se obtienen 1,27 kg (3) con una pureza del 100%, lo que corresponde a un 96% de la teoría. Para esta substancia se obtienen los resultados analíticos siguientes:

HPLC:	pureza 100% de la superficie
MS(ES ⁺):	747 (100) [MH ⁺]
Análisis elemental de P:	8,0% (valor teórico 8,3%)
Índice de acidez según DIN:	0,54

Ejemplo 4

Se obtiene un compuesto que contiene fósforo, según la invención, según la reacción siguiente:



Se dispone 0,15 kg de decahidronaftil-2,2-bis(4-fenol) y 0,10 kg de trietilamina, a 0°C en 1,0 l de tetrahidrofurano. Se añaden, gota a gota, 0,26 kg de cloruro de fosfato de difenilo, de manera homogénea durante un periodo de tiempo de 2,5 horas, a -2 hasta 18°C. A continuación se continúa agitando durante 18 horas a temperatura ambiente. Las sales se separan mediante filtración por succión y se lavan con terc.-butilmetiléter (3 x 700 ml). Las fases orgánicas reunidas se lavan con solución de hidróxido de sodio 1N (5 x 500 ml) y con agua (500 ml), se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran por evaporación. De este modo se obtienen 0,36 kg (4) con una pureza del 67% (resto: fosfato de trifenilo), lo que corresponde a un 66% de la teoría. Para esta substancia se obtienen los resultados analíticos siguientes:

ES 2 278 815 T3

HPLC:	pureza 67% de la superficie
MS(ES ⁺):	787 (100) [MH ⁺]
Análisis elemental de P:	7,9% (valor teórico 7,9%)
Índice de acidez según DIN:	0,27

Métodos generales de análisis

HPLC - Las medidas por HPLC de la sustancia en el ejemplo 1 se llevaron a cabo en un cromatógrafo Agilent 1100 con el inyector HTS PAL de CTC Analytics. Las separaciones se consiguieron sobre una fase estacionaria Inertsil ODS-3 (longitud: 250 mm, diámetro interno 2,1 mm, tamaño de las partículas 5 µm) a 40°C con una velocidad de flujo de 0,2 ml/min. La fase líquida estaba constituida por un gradiente de A (agua + 0,01% de ácido fórmico) y B (acetonitrilo + 0,05% de ácido fórmico) con la composición 5% de B a 0 minutos y con un gradiente de hasta 100% de B a 20 minutos, a continuación 100% de B a 30 minutos. Las medidas por UV se llevaron a cabo a $\lambda = 214$ nm.

Las medidas por HPLC de las sustancias de los ejemplos 2 hasta 4 se llevaron a cabo en un cromatógrafo Agilent 1100 con un inyector HTS PAL de CTC Analytics. Las separaciones se consiguieron sobre una fase estacionaria Phase Nucleosil C₁₈ (longitud: 50 mm, diámetro interno 2 mm, tamaño de las partículas 3 µm) a 35°C con una velocidad de flujo de 0,5 ml/min. La fase líquida está constituida por un gradiente de A (aguas + 0,05% de ácido fórmico) y B (acetonitrilo + 0,05% de ácido fórmico) con la composición de un 5% de B a 0 minutos y un gradiente hasta 100% de B a 12 minutos, a continuación 100% de B a 15 minutos. Las medidas por UV se llevaron a cabo a $\lambda = 210$ hasta 500 nm.

MS - Los espectros de masa de la sustancia del ejemplo 1 se midieron con un espectrofotómetro Finnigan TSQ 700 con (+)-electrospray en el intervalo m/z de 200 hasta 1.500.

Los espectros de masa de las sustancias de los ejemplos 2 a 4 se midieron en un espectro fotómetro Waters ZMD 2000 con (+)-electrospray con el intervalo m/z 110 hasta 1.500.

Índice de acidez - El índice de acidez se determinó, como mínimo, dos veces según DIN 53 402. Se ha indicado el valor medio. Se pesa aproximadamente 1 g de muestra con una aproximación de 0,001 g en el recipiente para la valoración y se disuelve en 50 ml de una mezcla constituida por 2 partes en volumen de tolueno y 1 parte en volumen de etanol (95% partes en volumen). En el caso de sustancias difícilmente solubles puede aumentarse la cantidad del disolvente hasta tres veces mayor, o pueden añadirse hasta 25 ml de acetona. La solución se valora rápidamente tras adición de 2 a 3 gotas de solución de fenolftaleína, a temperatura ambiente, con KOH alcohólico (preparado mediante disolución de 5,611 g de KOH en etanol, 95% partes en volumen), hasta que permanezca al menos durante 10 segundos la coloración de rojo formada (consumo a). Durante la valoración debe tenerse en cuenta que no se presenten precipitaciones. En caso dado éstas deben disolverse de nuevo mediante adición de un poco de disolvente. De la misma manera, sin embargo sin muestra, se lleva a cabo un ensayo en blanco (consumo b).

El índice de acidez en mg de KOH/g se calcula según la ecuación siguiente:

$$\text{para } c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l: índice de acidez} = \frac{(a - b) \times 5,61}{E}$$

En ese caso significa:

a consumo en ml de solución de KOH durante la valoración de la muestra

b consumo en ml de solución de KOH durante el ensayo en blanco

E pesada en g

5,61 factor para la conversión de los ml de solución de KOH, $c(\text{KOH}) = 0,1$ mol/l, en mg de KOH.

Fabricación y ensayo de las masas de moldeo según la invención y de masas de moldeo comparativas

Se fabricaron las masas de moldeo de policarbonato termoplásticas 1 hasta 5 (según la invención) y V1 y V2 (comparativas) mediante el empleo de los oligofosfatos de los ejemplos 1 a 4 y de oligofosfatos conocidos. La composición de la masa de moldeo se ha indicado en la tabla 1.

Los componentes indicados en la tabla 1, y explicados brevemente a continuación, se amasan en una amasadora interna de 3 l o en una ZSK-25 a 240°C. Los cuerpos moldeados se fabrican en una máquina de colada por inyección tipo Arburg 270 E a 240°.

ES 2 278 815 T3

Componente A.1

Polycarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad relativa, en solución, de 1,24, medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente A.2

Polycarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad relativa, en solución, de 1,25, medida en CH_2Cl_2 como disolvente, a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente B.1

Polímero de injerto de 40 partes en peso de un copolímero constituido por estireno y acrilonitrilo en la proporción de 73:27 sobre 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado, en forma de partículas (diámetro medio de las partículas $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$), fabricado mediante polimerización por emulsión.

Componente B.2

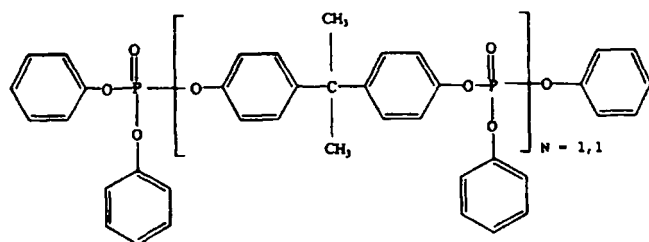
Polímero de injerto de 84 partes en peso de un copolímero constituido por estireno y acrilonitrilo en la proporción de 73:27 sobre 16 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado, fabricado mediante polimerización en masa.

Componente C

Copolímero de estireno/acrilonitrilo con una proporción en peso de estireno/acrilonitrilo de 72:28 y con una viscosidad límite de 0,55 dl/g (medida en dimetilformamida a 20°C).

Componente D.1

Oligofosfato basado en bisfenol-A



Componente D.2

Difosfato de TMC-bisfenol del ejemplo 1.

Componente D.3

Difosfato de metilciclohexil-bisfenol del ejemplo 3.

Componente D.4

Difosfato de ciclohexil-bisfenol del ejemplo comparativo 2.

Componente E.1

Talco: Naintsch[®] A3 (Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Austria) con un diámetro medio de las partículas de $1,2 \mu\text{m}$.

Componente E.2

Pural[®] 200, un hidróxido de aluminio a nanoescala [$\text{AlO}(\text{OH})$], con un tamaño medio de las partículas de aproximadamente 500 nm (firma Condea, Hamburgo, Alemania).

Componente F.1

Polímero de tetrafluoretileno como mezcla coagulada constituida por emulsión de polímero de injerto-SAN según el componente B anteriormente citado en agua y una emulsión en agua de polímero de tetrafluoretileno. La proporción

ES 2 278 815 T3

en peso entre polímero de injerto B y polímero de tetrafluoretileno E en la mezcla es de 90% en peso, con respecto al 10% en peso. La emulsión del polímero de tetrafluoretileno tiene un contenido en materia sólida del 60% en peso, el diámetro medio de las partículas está comprendido entre 0,05 y 0,5 μm . La emulsión del polímero de injerto-SAN tiene un contenido en materia sólida del 34% en peso y un diámetro medio de las partículas de látex de $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$.

La emulsión del polímero de tetrafluoretileno (Teflon® 30N) se mezcla con la emulsión del polímero de injerto B-SAN y se estabiliza con un 1,8% en peso, referido al producto sólido del polímero, de antioxidantes fenólicos. La mezcla se coagula a 85 hasta 95°C con una solución acuosa de MgSO_4 (sal amarga) y ácido acético a pH 4 hasta 5, se filtra y se lava hasta prácticamente ausencia de electrolitos, a continuación se libera de la cantidad principal del agua mediante centrifugación y seguidamente se seca a 100°C para dar un polvo.

Componente F.2

Blendex® 449: preparado PTFE de la firma General Electric Plastics constituido por un 50% en peso de PTFE y un 50% en peso de copolímero SAN.

Componente G.1

Estabilizante de fosfito.

Componente G.2

Tetraestearato de pentaeritrita (PETS) como agente para el desmoldeo.

Ensayo de las masas de moldeo según la invención

La determinación de la resistencia a la deformación por el calor según Vicat B y HDT/A, se llevo a cabo según DIN 53 460 (ISO 306) o bien ISO 75 en barretas con unas dimensiones de 80 mm x 10 mm x 4 mm.

La determinación de la resiliencia con entalla a_k se lleva a cabo según ISO 180/1 A.

El comportamiento a la combustión de las muestras se midió según UL 94 V en barretas con espesores de 1,6 y 3,2 mm.

El ensayo UL 94 V se lleva a cabo de la manera siguiente:

Se moldean las muestras de la substancia en forma de barretas con unas dimensiones de 127 mm x 12,7 mm x 1,6 (3,2) mm. Las barretas se montan verticalmente de tal manera que el lado inferior de la probeta se encuentre a 305 mm por encima de una tina de gasa para vendas. Cada barreta de muestra se enciende individualmente por medio de dos acciones sucesivas de encendido de 10 segundos de duración, se observan las propiedades de combustión después de cada proceso de encendido y a continuación se evalúan las muestras. Para el encendido de las muestras se utiliza un quemador Bunsen con una llama de gas natural, azul, con una altura de 10 mm (3,8 pulgadas) con una unidad térmica de $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT per cubic foot).

La clasificación UL 94 V-O abarca las propiedades descritas a continuación de los materiales, que se ensayan según la rutina UL 94 V. Las masas de moldeo en esta clase no contienen muestras que ardan más allá de 10 segundos después de cada acción de la llama de ensayo; no muestran tiempos totales de propagación de la combustión más allá de 50 segundos el caso de dos aplicaciones de la llama sobre cada substancia de muestra constituida por cinco barretas; no contienen muestras que ardan completamente hasta la pinza de sujeción fijada sobre el extremo superior de la muestra; no presentan muestras que provoquen la combustión del algodón dispuesto debajo de la muestra, como consecuencia de gotas o de partículas en combustión; tampoco tienen muestras que permanezcan incandescente más allá de 30 segundos una vez retirada la llama de ensayo.

Otras clasificaciones UL 94 designan muestras que son menos ignífugas o que son menos autoextinguibles, debido a que desprenden gotas a partículas en combustión y/o a que presentan mayores tiempos de combustión individual/de propagación de la combustión. Estas clasificaciones se designan con UL 94 V-1 y V-2. En este caso NB significa "no superado" y es la clasificación de las muestras, en las que se observan tiempos de propagación de la combustión repetidos de ≥ 30 segundos con ocasión de la primera y/o de la segunda aplicación de la llama, o que el tiempo total de propagación de la combustión de las diez aplicaciones de la llama sobrepasa los 250 segundos.

El comportamiento al desgarre bajo tensión (comportamiento ESC) se ensayó en barretas con unas dimensiones de 80 mm x 10 mm x 4 mm. Como medio de ensayo se empleó una mezcla constituida por 60% en volumen de tolueno y 40% en volumen de isopropanol. Las probetas se sometieron a una dilatación previa por medio de una plantilla en arco de círculo (dilatación previa en porcentaje) y se almacenaron a temperatura ambiente en el medio ensayo. El comportamiento al desgarre bajo tensión se evaluó por medio de la formación de grietas o bien de la rotura en función de la dilatación previa en el medio ensayo.

ES 2 278 815 T3

La viscosidad en fusión se determina a 260°C y a una velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹ según DIN 54811. El MVR (velocidad de fusión en volumen) se determina según ISO 1133 a 240°C con empleo de una carga de compresión de 5 kg.

- 5 En la tabla 1 se ha representado una recopilación de las propiedades de la composición según la invención o de los cuerpos moldeados obtenidos a partir de la misma.

TABLA 1

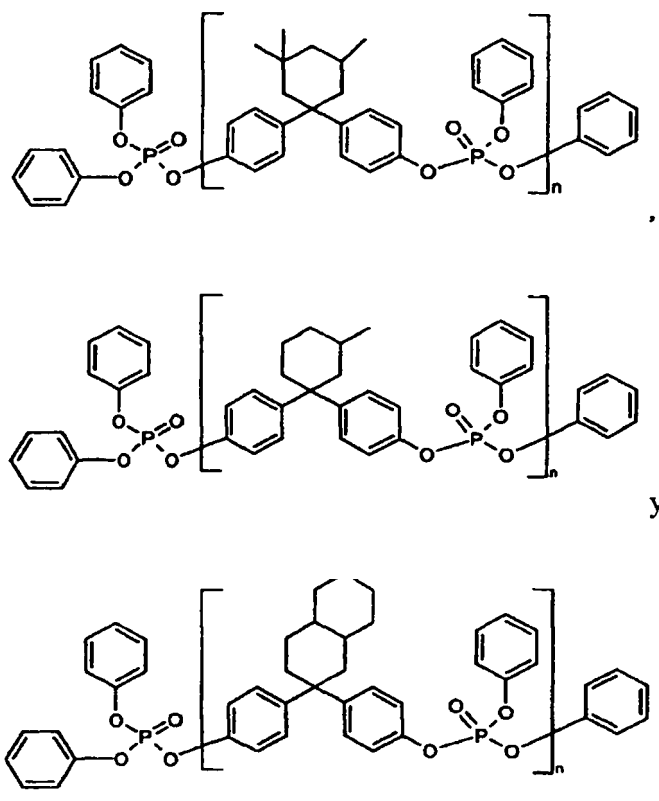
Masas de moldeo / componentes	V1	1	V2	2	3	4	5
A1	65,3	63,9	-	-	-	64,7	64,4
A2	-	-	70,6	70,6	69,4	-	-
B1	7,0	6,8	3,7	3,7	3,6	6,9	6,9
B2	-	-	11,0	11,0	10,8	-	-
C	6,0	5,9	-	-	-	5,9	5,9
D1	14,6	-	12,5	-	-	-	-
D2	-	16,4	-	12,5	14,0	-	-
D3	-	-	-	-	-	-	15,7
D4	-	-	-	-	-	15,4	-
E1	2,0	2,0	-	-	-	2,0	2,0
E2	-	-	0,8	0,8	0,8	-	-
F1	4,6	4,5	-	-	-	4,6	4,6
F2	-	-	0,9	0,9	0,9	-	-
G1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
G2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Amasado:							
ZSK 25	x	x	-	-	-	-	-
Amasadora interna	-	-	x	x	x	x	x
Propiedades:							

ES 2 278 815 T3

HDT/A[°C]	80	85	83	89	87	-	-
Vicat B 120[°C]	96	104	102	110	108	97	99
Compartimento ESC Rotura a ex [%]	2,2	2,4	2,2	2,4	2,4	2,0	2,0
a_k [kJ/m ²]	20	20	42	45	45	17	18
MVR (240°C/5kg) [ml/10 min]	22	23	30	26	27	27	49
Viscosidad en fusión (260°C/1000s ⁻¹)[Pa·s]	143	139	154	168	161	113	104
UL 94 V con 3,2 mm (tiempo total de propagación de la combustión [s])	V-0 (7)	V-0 (6)	V-0 (17)	V-0 (13)	V-0 (13)	V-0 (14)	V-0 (5)
UL 94 V con 1,6 mm (tiempo total de propagación de la combustión [s])	V-0 (21)	V-0 (22)	-	-	-	V-0 (24)	-

REIVINDICACIONES

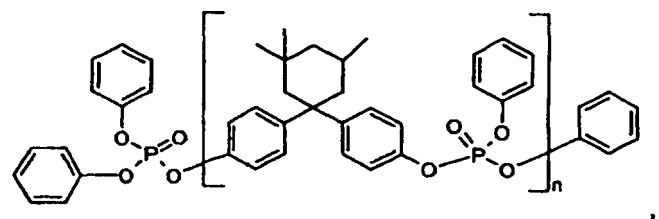
1. Oligofosfatos elegidos del grupo formado por



y

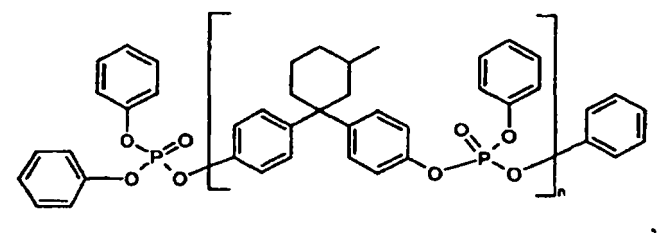
en donde n significa, respectivamente, un número entero desde 1 hasta 30.

2. Oligofosfato, según la reivindicación 1, de la fórmula



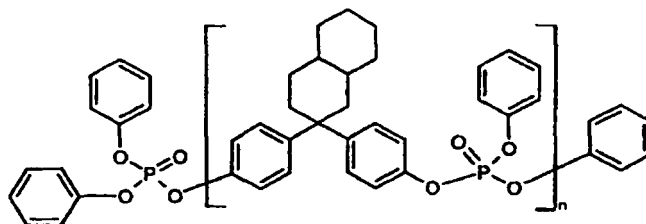
en donde n significa, respectivamente, un número entero desde 1 hasta 30.

3. Oligofosfato, según la reivindicación 1, de la fórmula



en donde n significa, respectivamente, un número entero desde 1 hasta 30.

4. Oligofosfato, según la reivindicación 1, de la fórmula



en donde n significa, respectivamente, un número entero desde 1 hasta 30.

5. Empleo de los oligofosfatos según una de las reivindicaciones 1 a 4 como agentes protectores contra la llama.

6. Composición termoplástica, que contiene al menos una resina termoplástica y un oligofosfato según una de las reivindicaciones 1 a 4.

7. Composición termoplástica según la reivindicación 6, en la que la resina termoplástica se elige entre policarbonato, poliéstercarbonato, óxido de polifenileno, poliéster, poliamida, poliésteramida, (co)polímeros vinílicos y copolímeros de acilo/butadieno/estireno(ABS).

8. Composición termoplástica según las reivindicaciones 6 ó 7 con un policarbonato, en la que, referido al peso de la composición, está contenido hasta un 50% en peso de un polímero de injerto, formado por un 5 hasta un 95% en peso, al menos, de un monómero vinílico sobre un 95 hasta un 5% en peso, al menos, de una base para el injerto, con una temperatura de transición vítrea menor que 10°C aproximadamente.

9. Composición termoplástica según la reivindicación 8, en la que el polímero de injerto está constituido a base de cauchos de dieno, de EP(D)M, de acrilato o de silicona.

10. Composición termoplástica según una de las reivindicaciones 8 ó 9, en la que está contenido, como polímero de injerto, un ABS en emulsión o en masa o sus mezclas.

11. Composición termoplástica según una de las reivindicaciones 6 a 10, en la que está contenida una poliolefina fluorada.

12. Composición termoplástica según una de las reivindicaciones 6 a 11, en la que está contenido un material inorgánico o talco, a nanoescala.

13. Cuerpos moldeados, que contienen una composición termoplástica según una de las reivindicaciones 6 a 12.

14. Cuerpos moldeados según la reivindicación 13 en forma de una lámina, de un perfil, de una pieza para la construcción interna para un vehículo ferroviario, de un barco, de una aeronave o de un vehículo automóvil, en forma de una pieza de carrocería para vehículos automóviles, de una carcasa de un dispositivo eléctrico que contenga un transformador pequeño, de una carcasa para aparatos para el tratamiento de la información y para la transmisión de la información, de una carcasa o de un revestimiento para aparato de aplicación en medicina, de un vehículo de juguete para niños, de un elemento plano para paredes, de una carcasa para un dispositivo de seguridad, de un recipiente de transporte térmicamente aislado, de un dispositivo para el mantenimiento o el cuidado de pequeños animales, de una pieza moldeada para equipamientos sanitarios y de baño, de una rejilla de cobertura para aberturas de ventilación, de una placa, de un tubo, de un canal para las instalaciones eléctricas en la construcción interna y para aplicaciones en el exterior, de una pieza moldeada para casetas de jardín y de aparatos o de una carcasa para aparatos de jardinería.