



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 657**

51 Int. Cl.:
C08L 69/00 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03812588 .6**
86 Fecha de presentación : **22.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1570002**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Composiciones de policarbonato ignífugas con compuestos de fósforo-silicio.**

30 Prioridad: **06.12.2002 DE 102 57 081**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

72 Inventor/es: **Seidel, Andreas;**
Wagner, Michael;
Endtner, Jochen;
Ebenbeck, Wolfgang;
Eckel, Thomas y
Wittmann, Dieter

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 300 657 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

Composiciones de policarbonato ignífugas con compuestos de fósforo-silicio.

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato que están dotadas de ignifugidad con compuestos de fósforo-silicio de alta estabilidad térmica y baja volatilidad. Los compuestos de fósforo-silicio preferidos se generan mediante oligomerización térmica a partir de silanos fosforilados.

10 Para cumplir los elevados requisitos de ignifugidad existentes en muchos campos de aplicación de los materiales que se utilizan, los plásticos deben dotarse generalmente con agentes ignífugos. Es conocida una pluralidad de sustancias consideradas como agentes ignífugos y también comercialmente obtenibles. Por ejemplo, se citan compuestos de halógeno, compuestos de fósforo, compuestos de silicio, boratos de cinc e hidróxidos metálicos. Debido a los efectos secundarios de combustión a menudo más ventajosos respecto a la densidad, toxicidad y corrosividad de los humos, así como particularmente a razones ecotoxicológicas, se utilizan preferiblemente sistemas ignífugos exentos de halógeno.

15 Las composiciones de policarbonato ignífugas son básicamente conocidas y se utilizan en distintos campos de aplicación, particularmente en el sector eléctrico y electrónico, en la tecnología de procesamiento de datos, en la construcción y en la aviación y en la automoción ferroviaria. Se describen particularmente como agentes ignífugos exentos de halógeno adecuados compuestos de fósforo, compuestos de fósforo-nitrógeno y compuestos de silicio.

20 Se describe el uso de compuestos de fósforo, particularmente de ésteres de ácido fosfórico monoméricos y oligoméricos, como agentes ignífugos en composiciones de PC/ABS, por ejemplo, en los documentos EP-A 0.345.522, EP-A 0.363.608 y EP-A 0.640.655. Los ésteres de ácido fosfórico muestran, además de su idoneidad como aditivos ignífugos, un efecto plastificante. Mediante la dotación con ignifugidad, se reduce por tanto bastante sustancialmente la termoestabilidad dimensional de las composiciones.

25 Se describe el uso de compuestos de fósforo-nitrógeno, como fosfonatoaminas, fosfazenos y fosforamidados como agentes ignífugos en composiciones de policarbonato, por ejemplo, en los documentos WO 01/18106, EP-A 1.116.772, EP-A 0.728.811, US-A 6.414.060, US-A 5.973.041 y WO 00/12612. Estos compuestos son en general mucho menos plastificantes en comparación con los ésteres del ácido fosfórico anteriormente citados, pero tienden a la descomposición térmica y/o a la degradación del policarbonato a altas temperaturas, como son típicas en la preparación de mezcla y el procesamiento de composiciones de policarbonato.

30 Se describe el uso de compuestos de silicio, particularmente de siliconas especiales, como agentes ignífugos en composiciones de policarbonato, por ejemplo, en los documentos US-A 6.001.921, WO 99/28387, WO 00/39217, WO 00/46299 y WO 00/64976. Las siliconas utilizadas pueden incorporarse al policarbonato sin degradación significativa del peso molecular, son térmicamente estables y no actúan como plastificantes del policarbonato, o sólo insignificamente. Es una desventaja de las siliconas su comparativamente baja eficacia ignífuga, lo que limita su empleo en policarbonato puro, es decir, policarbonato sin modificación de la resistencia a impactos. No es posible una dotación ignífuga de mezclas como mezclas de PC/ABS con siliconas solas, al menos de modo económicamente razonable.

35 Debido a la falta de una eficacia suficiente, se utilizan a menudo las siliconas en combinación con otros agentes ignífugos como, por ejemplo, los compuestos de fósforo anteriormente citados. Por ejemplo, se cita aquí el documento US 2002/0099160 A1, en el que se describe una combinación de una silicona especial y un éster de ácido fosfórico oligomérico como conjunto ignífugo para mezclas de PC/ABS. Mediante la adición de silicona, se puede reducir la cantidad de fosfato necesaria para una dotación ignífuga, y por tanto limitar su efecto plastificante indeseado para algunas aplicaciones a alta temperatura, pero no evitar absolutamente.

40 Se describen en el documento JP-A 2001-247582 poliorganosiloxanos fosforilados como agentes ignífugos poco plastificantes para policarbonato y mezclas de PC/ABS. Los compuestos utilizados aquí como aditivos ignífugos tienden al exudado debido a su baja compatibilidad con el policarbonato y su volatilidad bastante alta a las temperaturas de procesamiento habituales, lo que puede suponer problemas, particularmente en el procesamiento de fundición inyectada, por los tiempos de parada.

45 Era por tanto objetivo de la presente invención desarrollar nuevos compuestos de fósforo-silicio con alta eficacia de FR, alta estabilidad térmica, baja volatilidad y buena compatibilidad con policarbonatos aromáticos, y preparar basándose en ellos composiciones de policarbonato ignífugas con comportamiento de procesamiento mejorado.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones de policarbonato a las que se añaden compuestos de fósforo-silicio especiales presentan el perfil de propiedades deseado.

55 Son por tanto objeto de la presente invención composiciones de policarbonato que contienen compuestos de fósforo-silicio poco volátiles con un contenido de fósforo de 1 a 20% en peso, particularmente de 3 a 17% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso, con especial preferencia de 7 a 13% en peso, y un contenido de silicio de 1 a 20% en peso, particularmente de 3 a 17% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso, con especial preferencia de 7 a 13% en peso, que presentan a 280°C una volatilidad en masa menor de un 30% en peso, preferiblemente menor de un 20% en peso, con especial preferencia menor de un 15% en peso, particularmente menor de un 10% en peso, con muy especial preferencia menor de un 5% en peso (evaluada en un análisis termogravimétrico en atmósfera de gas inerte

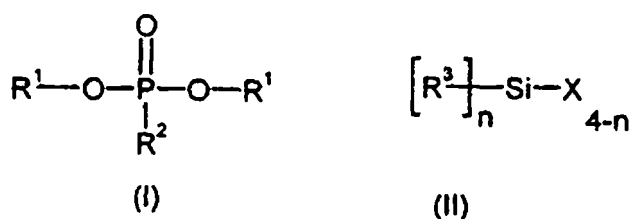
ES 2 300 657 T3

de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 K/min), en las que los datos de peso se refieren respectivamente al compuesto de fósforo-silicio.

Los procedimientos de fabricación de compuestos de fósforo-silicio adecuados para agente ignífugo o sinergista ignífugo según la invención para composiciones de policarbonato son en principio conocidos. Se encuentran ejemplos de procedimientos para la fabricación de dichos compuestos en *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **68** (1992), 107-114, y la bibliografía allí citada. Los procedimientos aquí descritos y los compuestos resultantes de ellos han de entenderse sin embargo sólo como ejemplos, y no limitan en modo alguno el alcance de la presente invención.

Preferiblemente, se utilizan, por ejemplo, aquellos compuestos de fósforo-silicio que pueden obtenerse mediante oligomerización inducida térmicamente de silanos fosforilados.

Los silanos fosforilados se generan, por ejemplo, con liberación de halogenuros de hidrógeno, clorometano o cloroetano en la reacción de ésteres de ácido fosfónico de fórmula general (I) con halogenosilanos de fórmula general (II),



en las que

n representa un número entre 0 y 3, preferiblemente 2,

X representa un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo,

R¹ representa independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente metilo o etilo,

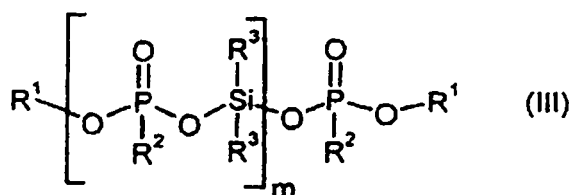
R² representa

- un resto arilo sustituido dado el caso con arilo (por ejemplo fenilo) o alquilo (por ejemplo alquilo C₁-C₄), preferiblemente fenilo o
- un resto alquilo sustituido dado el caso con arilo (por ejemplo fenilo), preferiblemente metilo, etilo, propilo o butilo, o
- un resto ariloxi sustituido dado el caso con arilo (por ejemplo fenilo) o alquilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₄), preferiblemente fenoxi, o
- un resto alcoxi sustituido dado el caso con arilo (por ejemplo, fenilo), preferiblemente metoxi, etoxi o propoxi, o
- hidrógeno, y

R³ representa respectivamente independientemente entre sí restos alquilo iguales o distintos, preferiblemente alquilo C₁-C₈, particularmente metilo, etilo, propilo y butilo; restos arilo o restos arilo sustituidos con alquilo, preferiblemente alquilo C₁-C₄, particularmente fenilo, cresilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo.

Los silanos fosforilados, o como alternativa también mezclas de dichos silanos fosforilados, se oligomerizan térmicamente a temperaturas superiores a 70°C, particularmente superiores a 100°C, preferiblemente superiores a 130°C, separándose de la mezcla de reacción el fosfonato monomérico así generado mediante destilación continua a vacío.

Son ejemplos de compuestos de fósforo-silicio adecuados especialmente preferidos como aditivos ignífugos aquellos de fórmula general (III)



10 en la que

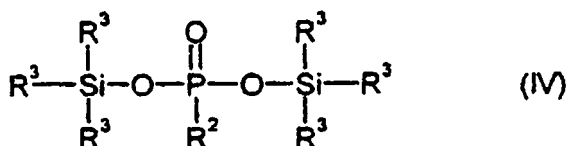
R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado citado anteriormente, y

15 m significa un valor numérico de 2 a 1000, preferiblemente de 2 a 100, particularmente de 2 a 20, preferiblemente de 2 a 10, y

pudiendo variar los restos R^2 y R^3 dentro de la cadena polimérica de unidad monomérica a unidad monomérica.

20 Particularmente, se utilizan aquellos compuestos de fórmula general (III) en los que al menos un 10% en moles, preferiblemente al menos un 20% en moles, particularmente al menos un 30% en moles, con especial preferencia al menos un 40% en moles, con muy especial preferencia al menos un 50% en moles de los sustituyentes R^2 y R^3 son restos arilo o ariloxi, preferiblemente fenilo o fenoxi.

25 Se prefieren además como compuestos de fósforo-silicio que se utilizan como aditivos ignífugos aquellos de fórmula general (IV).



35 en la que

R^2 tiene el significado dado anteriormente, y

R^3 representa restos arilo iguales o distintos, particularmente fenilo, cresilo y xililo.

40 Los silanos fosforilados de fórmula (IV) son igualmente accesibles mediante liberación de halogenuro de hidrógeno, clorometano o cloroetano a partir de la reacción de los correspondientes ésteres de ácidos fosfónicos de fórmula general (I) con los correspondientes halogenosilanos de fórmula general (II).

45 Por supuesto, también es posible utilizar mezclas de distintos compuestos de fósforo-silicio según la invención como agentes ignífugos.

50 Los compuestos de fósforo-silicio se utilizan en la dotación ignífuga de composiciones de policarbonato en cantidades de 0,05 a 30 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso, particularmente de 0,2 a 15 partes en peso, con especial preferencia de 0,3 a 10 partes en peso, con muy especial preferencia de 0,5 a 5 partes en peso, con la mayor preferencia de 1,5 a 8 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de composición de policarbonato. La cantidad óptima para usar de compuestos según la invención depende de la naturaleza de la composición de policarbonato, es decir, de la adición eventual de otros polímeros y/o modificadores de la resistencia a impactos, de la naturaleza de los aditivos utilizados adicionalmente y del tipo de compuesto utilizado según la invención.

55 Las composiciones de policarbonato que pueden dotarse de ignifugidad con los compuestos de fósforo-silicio contienen:

60 A) 60 a 100 partes en peso, preferiblemente 70 a 100 partes en peso, particularmente 80 a 100 partes en peso, con especial preferencia 90 a 100 partes en peso, con muy especial preferencia 93 a 100 partes en peso de policarbonato y/o poliestercarbonato aromáticos,

65 B) 0 a 40 partes en peso, preferiblemente 0 a 30 partes en peso, particularmente 0 a 25 partes en peso, con especial preferencia 0 a 10 partes en peso, con muy especial preferencia 0 a 5 partes en peso de al menos un polímero seleccionado de (co)polimerizados de vinilo, (co)polimerizados de vinilo modificados con caucho y poliésteres aromáticos,

C) 0 a 5 partes en peso, preferiblemente 0 a 2 partes en peso, particularmente 0 a 1 partes en peso, con especial preferencia 0 a 0,5 partes en peso, con muy especial preferencia 0,2 a 0,5 partes en peso de poliolefina fluorada y

D) hasta 20 partes en peso, preferiblemente hasta 15 partes en peso, particularmente hasta 10 partes en peso, con especial preferencia hasta 5 partes en peso, con muy especial preferencia hasta 2 partes en peso de otros polímeros y/o aditivos poliméricos,

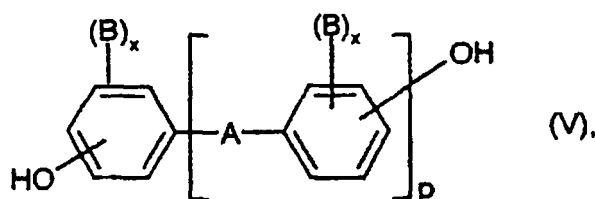
en las que las partes en peso de los componentes A a D suman 100.

Componente A

Los policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos adecuados según la invención según el componente A son conocidos en la bibliografía o fabricables según procedimientos conocidos en la bibliografía como, por ejemplo, el procedimiento de polimerización en interfase o en estado de fusión (para la fabricación de policarbonatos aromáticos véanse, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos 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 fabricación de poliester carbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3.077.934).

La fabricación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carboxílico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácidos bencenodicarboxílicos, según el procedimiento de interfases, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo, monofenoles, y dado el caso usando ramificadores trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles.

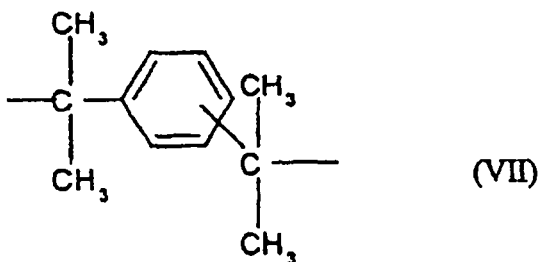
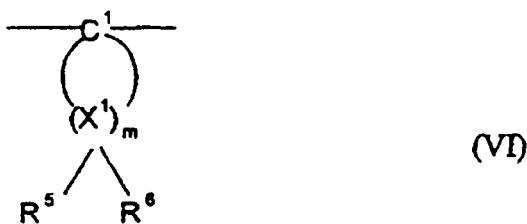
Los difenoles para la fabricación de policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos son preferiblemente aquellos de fórmula (V)



en la que

A representa un enlace sencillo, alquilenos C_1 a C_5 , alquilidenos C_2 a C_5 , cicloalquilidenos C_5 a C_6 , $-\text{O}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, arileno C_6 a C_{12} , al que pueden condensarse otros anillos que contienen heteroátomos aromáticos dado el caso

o representa un resto de fórmula (VI) o (VII)



ES 2 300 657 T3

B es respectivamente alquilo C_1 a C_{12} , preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,

x es respectivamente independientemente entre sí 0, 1 ó 2,

5 p es 1 ó 0, y

R^5 y R^6 significan, para cada X^1 individualmente seleccionable independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 , preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

10 X^1 significa carbono, y

m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que al menos uno del átomo de X^1 , R^5 y R^6 sea a la vez alquilo.

15 Son difenoles preferidos hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenol, bis(hidroxifenil)alcano C_1 - C_5 , bis(hidroxifenil)cicloalcano C_5 - C_6 , bis(hidroxifenil)éter, bis(hidroxifenil)sulfóxido, bis(hidroxifenil)cetona, bis(hidroxifenil)sulfona y α,α -bis(hidroxifenil)diisopropilbenceno, así como derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

20 Son difenoles especialmente preferidos 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, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados 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. Se prefiere particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

25 Pueden utilizarse los difenoles individualmente o en forma de mezcla discrecional. Los difenoles son conocidos en la bibliografía u obtenibles según procedimientos conocidos en la bibliografía.

30 Para la fabricación de policarbonatos aromáticos termoplásticos, son interruptores de cadena adecuados, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-*tert*-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquifenoles de cadena larga como 4-(1,3-tetrametilbutil)fenol según el documento DE-A 2.842.005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles de 8 a 20 átomos de C en total en el sustituyente alquilo, como 3,5-di-*tert*-butilfenol, p-isooctilfenol, p-*tert*-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetilheptil)fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)fenol. La cantidad de interruptores de cadena a utilizar asciende en general a entre 0,5% en moles y 10% en moles, referida a la suma molar de los difenoles utilizados respectivamente.

35 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden ramificarse de modo conocido, es decir, preferiblemente mediante la introducción de 0,05 a 2,0% en moles, referido a la suma de los difenoles utilizados, de compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, aquellos con tres y más grupos fenólicos.

40 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la fabricación de copolicarbonatos según la invención según el componente A, pueden utilizarse también 1 a 25% en peso, preferiblemente 2,5 a 25% en peso (referido a la cantidad total de difenoles a utilizar) de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (por ejemplo, por el documento US-A 3.419.634) o fabricables según procedimientos conocidos en la bibliografía. Se describe la fabricación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano, por ejemplo, en el documento DE-A 3.334.782.

45 Son policarbonatos preferidos, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta 15% en moles, referido a la suma molar de difenoles, de otros difenoles citados como preferidos o especialmente preferidos.

50 Son dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la fabricación de poliester carbonatos aromáticos, preferiblemente, los dicloruros de ácidos dicarboxílicos de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

55 Pueden utilizarse también mezclas de halogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, se prefieren especialmente mezclas de dicloruros de ácidos dicarboxílicos de ácido isoftálico y ácido tereftálico en relación entre 1:20 y 20:1.

En la fabricación de poliester carbonatos, se usa adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado ácido bifuncional.

60 Como interruptor de cadena para la fabricación de poliester carbonatos aromáticos, se tienen en consideración, aparte de los monofenoles ya citados, sus ésteres de ácido clorocarbónico así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar sustituidos dado el caso con grupos alquilo C_1 a C_{22} o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos alifáticos C_2 a C_{22} .

65 La cantidad de interruptores de cadena asciende respectivamente a 0,1 a 10% en moles, referida en el caso de interruptor de cadena fenólico a los moles de difenoles, y en el caso de interruptor de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico, al mol de dicloruro de ácido dicarboxílico.

ES 2 300 657 T3

Los poliestercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliestercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de modo conocido (véanse para ello igualmente los documentos DE-A 2.940.024 y DE-A 3.007.934).

Como agente de ramificación, pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos tri- o multifuncionales como tricloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 a 1,0% en moles (referida a los dicloruros de ácidos dicarboxílicos utilizados) o fenoles tri- o multifuncionales 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-hidroxifenilisopropil)fenol, tetra-(4-hidroxifenil)metano, 2,6-bis-(2-hidroxil-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]fenoxi)metano, 1,4-bis-[4,4'-dihidroxitriphenil]metil]benceno, en cantidades de 0,01 a 1,0% en moles, referidas a los difenoles utilizados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles, pueden incorporarse también agentes de ramificación de cloruro de ácido junto con los dicloruros de ácido.

En los poliestercarbonatos aromáticos termoplásticos, puede variar la proporción de unidades estructurales de carbonato a voluntad. Preferiblemente, la proporción de grupos carbonato asciende hasta 100% en moles, particularmente hasta 80% en moles, con especial preferencia hasta 50% en moles, referida a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como de carbonato de los poliestercarbonatos aromáticos puede disponerse en el policondensado en forma de bloques o distribuida estadísticamente.

Los poli(éster)carbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares de media ponderada (M_w , medidos, por ejemplo, mediante ultracentrifugación, medida de dispersión de luz o cromatografía de exclusión molecular) de 10.000 a 200.000, preferiblemente de 15.000 a 80.000, con especial preferencia de 17.000 a 40.000.

Los policarbonatos y poliestercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden utilizarse solos o en mezcla discrecional.

Componente B

Las composiciones de policarbonato según la invención pueden contener como componente B al menos otro polimerizado seleccionado del grupo de vinil(co)polimerizados, vinil(co)polimerizados modificados con caucho y poliésteres (preferiblemente aromáticos).

Los vinil(co)polimerizados modificados con caucho preferidos son polimerizados de injerto de al menos un monómero vinílico en al menos un caucho con una temperatura de transición vítrea $<10^\circ\text{C}$ como base de injerto, particularmente aquellos polimerizados de injerto de

B.1 5 a 95% en peso, preferiblemente 10 a 90% en peso, particularmente 20 a 70% en peso, de monómeros de una mezcla de

B.1.1 50 a 99% en peso, preferiblemente 50 a 90% en peso, con especial preferencia 55 a 85% en peso, con muy especial preferencia 60 a 80% en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos C_1 - C_8 del ácido metacrílico (como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

B.1.2 1 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 50% en peso, con especial preferencia 15 a 45% en peso, con muy especial preferencia 20 a 40% en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos C_1 - C_8 del ácido (met)acrílico (como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *tert*-butilo) y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido del ácido maleico y *N*-fenilmaleimida)

B.2 95 a 5% en peso, preferiblemente 90 a 10% en peso, particularmente 80 a 30% en peso de uno más cauchos con temperaturas de transición vítrea $<10^\circ\text{C}$, preferiblemente $<0^\circ\text{C}$, con especial preferencia $<-20^\circ\text{C}$ como base de injerto.

La base de injerto tiene en general un tamaño medio de partícula (valor de d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferiblemente 0,1 a 5 μm , con especial preferencia 0,2 a 1 μm .

El tamaño medio de partícula d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente un 50% en peso de las partículas. Puede determinarse mediante medida de ultracentrifugación (W. Schottan, H. Lange, *Kolloid, Z. und Z. Polymere* 250 (1972), 782-1796).

ES 2 300 657 T3

Los monómeros B.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, preferiblemente los monómeros B.1.2 se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

5 Son monómeros especialmente preferidos estireno y acrilonitrilo.

10 Son bases de injerto B.2 adecuadas para polimerizados de injerto, por ejemplo, cauchos diénicos, cauchos de EP (D)M, a saber, aquellos basados en etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo, así como cauchos compuestos, compuestos por dos o más de los sistemas anteriormente citados.

15 Son bases de injerto preferidas los cauchos diénicos. Los cauchos diénicos en el sentido de la presente invención son aquellos, por ejemplo, basados en butadieno, isopreno, etc. o mezclas de cauchos diénicos o copolimerizados de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables como, por ejemplo, copolimerizados de butadieno/estireno, con la condición de que la temperatura de transición vítrea de la base de injerto se encuentre $<10^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $<0^{\circ}\text{C}$, con especial preferencia $<-10^{\circ}\text{C}$.

Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

20 Son polimerizados de injerto especialmente preferidos, por ejemplo, polimerizados de ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión) como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 2.035.390 (=US-PS 3.644.574) o DE-A 2.248.242 (=GB-PS 1.409.275) o en "Ulman's Encyclopädie der Technischen Chemie", vol. 19 (1980), pág. 280 y siguientes. La proporción de gel de la base de injerto asciende preferiblemente al menos a un 30% en peso, particularmente al menos a un 40% en peso.

25 El contenido de gel de la base de injerto se determina a 25°C en tolueno (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, "Polymeranalytik I und II", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977).

30 Los copolimerizados de injerto pueden fabricarse mediante polimerización radicalica, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o masa. Preferiblemente, se fabrican mediante polimerización en emulsión o masa.

35 Son cauchos de injerto especialmente adecuados también los polimerizados de ABS, que se fabrican mediante iniciación redox con un sistema iniciador de hidropéroxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-A 4.937.285.

40 Se prefieren como cauchos de acrilato adecuados como base de injerto polimerizados de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso también copolimerizados con hasta un 40% en peso, referido a la base de injerto, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Pertenecen a los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos ésteres alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_8$ del ácido acrílico, por ejemplo, ésteres metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogenoalquílicos $\text{C}_1\text{-C}_8$ como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

45 Para reticulación, pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Son ejemplos preferidos de monómeros reticulables ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados de 3 a 8 átomos de C y alcoholes insaturados monohidroxílicos de 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados de 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

50 Son monómeros reticulantes preferidos metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

55 Son monómeros reticulantes especialmente preferidos los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómero reticulante asciende preferiblemente a 0,02 a 5, particularmente a 0,05 a 2% en peso, referida a la base de injerto.

60 En los monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a menos de un 1% en peso de la base de injerto.

65 Son "otros" monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferidos que pueden servir, junto con los ésteres de ácido acrílico, dado el caso para la fabricación de la base de injerto, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamida, vinilalquil $\text{C}_1\text{-C}_6$ -éter, metacrilato de metilo, butadieno. Son cauchos de acrilato preferidos como bases de injerto polimerizados de emulsión que presentan un contenido de gel de al menos un 60% en peso.

Son otras bases de injerto adecuadas cauchos de silicona con sitios activos de injerto como se describen en los documentos DE-A 3.704.657, DE-A 3.704.655, DE-A 3.631.540 y DE-A 3.631.539.

ES 2 300 657 T3

Son vinil(co)polimerizados adecuados preferidos aquellos polimerizados de al menos un monómero del grupo de compuestos aromáticos vinílicos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Se prefieren particularmente (co)polimerizados de

5 50 a 99, preferiblemente 60 a 80% en peso, de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos de núcleo sustituido como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido metacrílico como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y

10 1 a 50, preferiblemente 20 a 40% en peso, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres C₁-C₈ del ácido (met)acrílico (como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *tert*-butilo) y/o ácidos carboxílicos insaturados (como ácido maleico) y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido del ácido maleico y *N*-fenilmaleinimida).

15 Los (co)polimerizados son de tipo resina y termoplásticos.

Se prefiere especialmente el copolimerizado de estireno y acrilonitrilo, así como poli(metacrilato de metilo).

20 Los (co)polimerizados son conocidos y pueden fabricarse mediante polimerización radicalica, particularmente mediante polimerización en emulsión, disolución o masa. Los (co)polimerizados poseen preferiblemente pesos moleculares medios Mw (media ponderada, determinada mediante dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

25 Son poliésteres adecuados preferidos polialquilentereftalatos. Se trata de productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, como dimetilésteres o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como mezclas de estos productos de reacción.

30 Los polialquilentereftalatos preferidos contienen al menos un 80% en peso, preferiblemente al menos un 90% en peso referido al componente ácido dicarboxílico, de restos ácido tereftálico, y al menos un 80% en peso, preferiblemente al menos un 90% en moles referido al componente diol, de restos etilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

35 Los polialquilentereftalatos preferidos pueden contener, además de ésteres del ácido tereftálico, hasta un 20% en moles, preferiblemente hasta un 10% en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos de 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos de 4 a 12 átomos de C, como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

40 Los polialquilentereftalatos preferidos pueden contener, además de restos etilenglicol o 1,4-butanodiol, hasta un 20% en moles, preferiblemente hasta un 10% en moles, de otros dioles alifáticos de 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos de 6 a 21 átomos de C, por ejemplo, restos de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-etil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(4- β -hidroxietoxifenil)propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano (documentos DE-A 2.407.674, 2.407.776, 2.715.932).

45 Los polialquilentereftalatos pueden ramificarse mediante la introducción de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrahidroxílicos o ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos, por ejemplo, según los documentos DE-A 1.900.270 y US-PS 3.692.744. Son ejemplos de agentes de ramificación preferidos ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloetano y trimetilolpropano y pentaeritrita.

50 Se prefieren especialmente polialquilentereftalatos que se fabrican sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos polialquilentereftalatos.

55 Las mezclas preferidas de polialquilentereftalatos contienen 0 a 50% en peso, preferiblemente 0 a 30% en peso, de polibutilentereftalato y 50 a 100% en peso, preferiblemente 70 a 100% en peso, de polietilentereftalato. Se prefiere especialmente el polietilentereftalato.

60 Los polialquilentereftalatos usados preferiblemente poseen en general una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente 0,5 a 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (proporción en peso 1:1) a 25°C en viscosímetro Ubbelohde.

65 Los polialquilentereftalatos pueden fabricarse según procedimientos conocidos (por ejemplo, "Kunststoff-Handbuch", vol. VIII, pag. 695, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1973).

ES 2 300 657 T3

Componente C

Como los denominados agentes antigoteo, que reducen la tendencia del material a gotear ardiendo en caso de incendio, se utilizan en las composiciones de policarbonato, dado el caso, poliolefinas fluoradas.

Las poliolefinas fluoradas son conocidas y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0.640.655. Se comercializan, por ejemplo, con la marca Teflon® 30N de DuPont.

Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse tanto en forma pura como en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de poliolefinas fluoradas con emulsiones de polimerizado de injerto o con una emulsión de un copolimerizado (según el componente B), preferiblemente basado en estireno/acrilonitrilo o poli(metacrilato de metilo), en las que la poliolefina fluorada se mezcla en forma de emulsión con una emulsión del polimerizado de injerto o el copolimerizado, y a continuación se coagula.

Además, las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse como precompuesto con el polimerizado de injerto o un copolimerizado, preferiblemente basado en estireno/acrilonitrilo o poli(metacrilato de metilo). Las poliolefinas fluoradas se mezclan en forma de polvo con un polvo o gránulo del polimerizado de injerto o copolimerizado y se prepara la mezcla en estado fundido en general a temperaturas de 200 a 330°C en instalaciones habituales como amasadoras internas, extrusoras o tornillos de doble husillo.

Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse también en forma de una mezcla madre que se fabrica mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero monoetilénico insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Son componentes monoméricos preferidos estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y sus mezclas. El polimerizado se utiliza después de precipitación ácida y posterior secado en forma de polvo fluido.

Los coagulados, precompuestos o mezclas madre poseen habitualmente contenidos de sólidos en la poliolefina fluorada de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 7 a 80% en peso, particularmente de 8 a 60% en peso. Las concentraciones de empleo anteriormente citadas del componente C se refieren a la poliolefina fluorada.

Componente D

Como componente D, las composiciones de policarbonato pueden contener polímeros y/o aditivos poliméricos adicionales.

Son ejemplos de otros polímeros particularmente aquellos que pueden mostrar un efecto sinérgico mediante el apoyo de la formación de una capa de carbono estable en caso de incendio. Se prefieren estos poli(óxidos de fenileno) y poli(sulfuros de fenileno), resinas epóxido y fenol, novolacas y poliéteres.

Como posibles aditivos poliméricos pueden utilizarse estabilizantes térmicos, estabilizantes de la hidrólisis, fotoestabilizantes, coadyuvantes de fluencia y procesamiento, agentes de deslizamiento y desmoldeo, absorbentes de UV, antioxidantes, antiestáticos, conservantes, adhesivos, cargas en forma de fibra o partícula y sustancias reforzantes, colorantes, pigmentos, agentes de nucleación, modificadores de la resistencia a impactos, agentes espumantes, coadyuvantes de procesamiento, otros aditivos ignífugos y agentes para reducir la emisión de gases, así como mezcla de los aditivos citados.

Como otros aditivos ignífugos se tienen en cuenta particular y preferiblemente compuestos que contienen fósforo conocidos como ésteres fosfóricos y fosfónicos monoméricos y oligoméricos, fosfonataminas, fosforamidatos y fosfazenos, siliconas y sales de ácidos alquil- o arilsulfónicos fluorados dado el caso. Dichos compuestos se describen suficientemente en las solicitudes de patente citadas en el estado de la técnica de esta solicitud. Además, son adecuados como sinergistas ignífugos y represores de humos, particularmente de partículas inorgánicas de cualquier tipo a escala nanométrica, minerales de silicatos como talco y wolastonita, boratos inorgánicos como borato de cinc, compuestos de estaño como estannato de cinc e hidroxiestannatos de cinc y fosfato de boro.

Las composiciones según la invención se fabrican mezclando los respectivos componentes A-D con los compuestos de fósforo-silicio de forma conocida y se combinan en estado fundido y se extrusionan en estado fundido a temperaturas de 200°C a 300°C en instalaciones habituales como amasadoras internas, extrusoras y tornillos de doble husillo.

El mezclado de los componentes individuales puede realizarse de modo conocido tanto sucesiva como simultáneamente, a saber, tanto aproximadamente a 20°C (temperatura ambiente) como a mayor temperatura.

Las composiciones según la invención pueden usarse para la fabricación de piezas de moldeo de cualquier tipo. Éstas pueden fabricarse, por ejemplo, mediante fundición inyectada, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de cuerpos de moldeo mediante embutición profunda en placas o láminas anteriormente fabricadas.

ES 2 300 657 T3

Son ejemplos de dichas piezas de moldeo láminas, perfiles, piezas de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo, para electrodomésticos como exprimidores de zumos, máquinas de café, batidoras; para maquinaria de oficina como monitores, impresoras, fotocopadoras; además placas, tubos, conductos de instalación eléctrica, perfiles para el sector de la construcción, acabado interior y aplicaciones exteriores; piezas del campo de la electrotécnica como interruptores y enchufes, así como piezas del interior y exterior de automóviles.

Particularmente, las composiciones según la invención pueden usarse, por ejemplo, para la fabricación de las siguientes piezas de moldeo:

Piezas de acabado interior para vehículos ferroviarios, barcos, aviones, autobuses y automóviles, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas de aparatos para la difusión y transmisión de la información, carcasas y recubrimientos con fines médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, elementos de pared planos, carcasas para dispositivos de seguridad, piezas de moldeo para equipos sanitarios y de baño y carcasas para aparatos de jardín.

Los siguientes ejemplos sirven exclusivamente para la ilustración adicional de la invención.

Ejemplos

I) Compuesto de fósforo-silicio

(Designado en las tablas 1 y 2 como componente E3)

1) Preparación de un silano fosforilado

Se añaden 19,6 g (158 mmol) de metanofosfonato de dimetilo en atmósfera de gas protector de argón a un matraz de tres bocas provisto de termómetro y enfriador de reflujo, a temperatura ambiente gota a gota a 20,0 g (79 mmol) de difenildiclorosilano. Después de completada la adición, se agita la mezcla de reacción hasta que no se desprende ya más gas (cloruro de metilo).

2) Oligomerización del silano fosforilado

Se oligomeriza térmicamente la mezcla de reacción de 1) a 150°C y se separa por destilación el metanofosfonato de dimetilo así generado a vacío a una presión de 8 Pa continuamente hasta peso constante de la mezcla de reacción. Resulta un líquido incoloro de alta viscosidad que solidifica en el enfriamiento a temperatura ambiente hasta una sustancia sólida vítrea.

Rendimiento: 20,7 g.

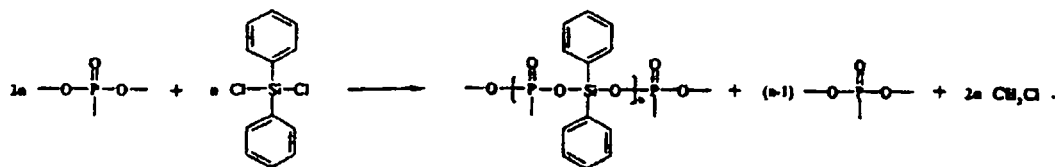
Punto de fusión: aprox. 54°C.

Análisis elemental: carbono 55%, silicio 12%, fósforo 10%.

Análisis termogravimétrico: 4% en peso de pérdida de peso a 280°C, medida con corriente de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 K/h.

Peso molecular: $M_w = 963$ g/mol (medido mediante cromatografía de exclusión molecular con detector DAD UV 260 nm; la valoración cuantitativa se realizó mediante una calibración válida para polisiloxano en diclorometano a temperatura ambiente).

Los resultados de la caracterización sugieren que, según la bibliografía *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **68** (1992), 107-114, la reacción transcurre en el conjunto de las etapas 1) y 2)



y a este respecto se produce esencialmente un producto con un valor de n de media ponderada de aproximadamente 3.

II) Composiciones de policarbonato

Se fabrican las mezclas mediante la preparación de mezcla en estado fundido en una miniextrusora de tipo TS/I-02 (compañía DSM) a una temperatura en masa de 290°C (composiciones de PC/ABS) o 310°C (composiciones de PC).

ES 2 300 657 T3

Todos los cuerpos de ensayo usados se obtienen mediante fundición inyectada en una máquina de fundición inyectada de tipo TS/I-01 (compañía DSM) asociada a la extrusora. La temperatura de la herramienta asciende a 80°C.

Componente A1

5

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,28, medida en CH₂Cl₂ como disolvente a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

10 Componente A2

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,26, medida en CH₂Cl₂ como disolvente a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

15

Componente B

Polimerizado de injerto de 40 partes en peso de un copolimerizado de estireno y acrilonitrilo en relación 73:27 a 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado en forma de partícula (diámetro medio de partícula d₅₀= 0,3 μm), fabricado mediante polimerización en emulsión.

20

Componente C1

Polimerizado de tetrafluoroetileno en forma de mezcla coagulada de una emulsión de polimerizado de injerto según el componente B anteriormente citado en agua y una emulsión de polimerizado de tetrafluoroetileno en agua. La relación en peso de polimerizado de injerto B a polimerizado de tetrafluoroetileno en la mezcla es de 90% en peso a 10% en peso. La emulsión de polimerizado de tetrafluoroetileno posee un contenido de sólidos del 60% en peso; el diámetro medio de partícula se encuentra entre 0,05 y 0,5 μm. La emulsión de polimerizado de injerto posee un contenido de sólidos del 34% en peso.

30

La emulsión del polimerizado de tetrafluoroetileno (Teflon® 30 N de DuPont) se mezcla con la emulsión del polimerizado de injerto B y se estabiliza con 1,8% en peso, referido al sólido polimérico, de antioxidantes fenólicos. A 85 a 95°C, se coagula la mezcla con una disolución acuosa de MgSO₄ (sal de Epsom) y ácido acético a pH 4 a 5, se filtra y se lava hasta la práctica eliminación de los electrolitos, a continuación se libera de la mayor parte del agua mediante centrifugación y después se seca a 100°C hasta un polvo.

35

Componente D1

40

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

Componente D2

45

Estabilizador de fosfito.

Componente E1

50

Disflamol® TP: fosfato de trifenilo de la compañía Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

Componente E2

55

Silres® SY 300: fenilpropilpolisiloxano sólido silanolfuncional de la compañía Wacker-Chemie GmbH, Múnich, Alemania.

60 *Análisis de las propiedades de las masas de moldeo según la invención*

La evaluación de la ignifugidad de las composiciones se realiza en total en tres procedimientos de ensayo.

Se realiza un primer ensayo de acuerdo con el ensayo de filamento según la IEC 60695-2-12. Se oprime un alambre metálico incandescente a una temperatura de 960°C durante 30 s con cuerpos de ensayo de 1,5 mm de grosor de pared y se evalúa el grado de ignifugidad de la composición mediante la altura máxima de llama durante el tiempo de acción del filamento y el posterior tiempo de post-combustión, así como mediante el tiempo de post-combustión después de la separación del filamento. El ensayo se considera superado si el tiempo de post-combustión después de la separación

65

ES 2 300 657 T3

del filamento no supera los 30 s. Las alturas de llama máximas reducidas se refieren como índice de una ignifugidad mejorada, pero no tienen influencia sobre la superación del ensayo.

Se realiza un segundo ensayo para la evaluación de la ignifugidad de las composiciones de acuerdo con la UL-Subj 94 V en barras de 1,5 mm de grosor. A tal efecto, se aplica a barras montadas verticalmente desde abajo una llama de quemador pequeño definida durante 10 s, se determina el tiempo hasta su extinción, para llevar a cabo después de la extinción una segunda inflamación durante 10 s, y se determina de nuevo el tiempo hasta la extinción. Esto se realiza en total en 5 barras. Se evalúa la suma de 10 tiempos de post-combustión individuales y la tendencia al goteo del material ardiendo durante el ensayo. La mejor valoración V-0 la obtienen materiales que no gotean ardiendo, en los que el tiempo de post-combustión total no supera los 50 s y en los que ningún tiempo de post-combustión individual es mayor de 10 s. La valoración V-2 permite un goteo ardiendo. El ensayo se considera como no superado si el tiempo de post-combustión total de las diez inflamaciones individuales supera los 250 s, o al menos un tiempo de post-combustión individual es mayor de 30 s.

Se realiza un tercer ensayo para la evaluación de la ignifugidad de las composiciones de acuerdo con el ensayo LOI ("índice límite de oxígeno") según la norma ASTM D 2863 en barras de 4,0 mm de grosor de pared, en el que se encienden cuerpos de ensayo montados verticalmente por el extremo superior en una atmósfera de nitrógeno-oxígeno de contenido de O₂ variable, y se determina el contenido de oxígeno al que se extingue el cuerpo de ensayo por sí solo.

La tendencia al exudado de los componentes volátiles durante el procesamiento ("rezume") se evalúa mediante un análisis termogravimétrico dinámico llevado a cabo en corriente de nitrógeno. Se refiere la pérdida de masa de la composición a 280°C, que se determina a una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

TABLA 1

Ensayo en policarbonato

Componentes (datos en partes en peso)	1 (comp.)	2	3	4
A1 (PC)	100	100	100	100
E3 (compuesto de fósforo-silicio)	-	1	3	5
Evaluación en el ensayo UL94V	V-2	V-2	V-0	V-0
Tiempo de post-combustión total en el ensayo UL94V (s)	56	15	0	0
Ensayo de filamento- altura máxima de llama (mm)	83	55	45	47
Ensayo de filamento- tiempo de post-combustión (s)	>30	20	3	1
Ensayo de filamento superado	No	Sí	Sí	Sí
Ensayo de selección del LOI (% de O ₂)	26	28	29	29
TGA- pérdida de masa (%)	0,3	0,2	0,4	0,7

Los datos de la Tabla 1 muestran que el policarbonato puro puede dotarse de ignifugidad con compuestos de fósforo-silicio poco volátiles. Las composiciones de los ejemplos 2-4 proporcionan cuerpos de ensayo transparentes que muestran la compatibilidad del aditivo con la fase polimérica. Ya a una concentración tan baja como sólo 1 parte en peso, pueden conseguirse claras mejoras de la ignifugidad con el compuesto de fósforo-silicio (reducción de los tiempos de post-combustión en el ensayo UL94V, superación del ensayo de filamento y aumento del LOI). Con la adición de un 3% en peso del compuesto de fósforo-silicio, se consigue incluso una valoración de V-0 en el ensayo UL94V.

ES 2 300 657 T3

TABLA 2

Ensayo en mezclas de PC/ABS

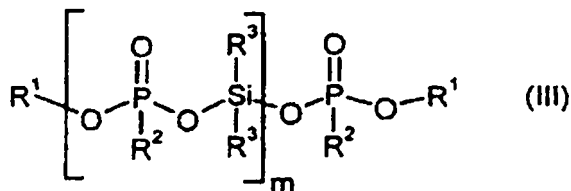
Componentes (datos en partes en peso)	5 (comp.)	6	7	8 (comp.)	9 (comp.)
A2 (PC)	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5
C1 (coagulado de polimerizado de injerto de PTFE/ABS)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
D1 (agente de desmoldeo)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
D2 (estabilizante)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
E1 (éster de ácido fosfórico)	-	-	-	5	-
E2 (silicona)	-	-	-	-	5
E3 (compuesto de fósforo- silicio)	-	-	-	-	-
B (polimerizado de injerto de ABS en C1)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
PTFE en C1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Evaluación en el ensayo UL94V	NS	V-2	V-2	NS	NS
Tiempo de post-combustión total en el ensayo UL94V (s)	>250	75	30	>250	>250
Ensayo de filamento- altura máxima de llama (mm)	110	97	92	80	100
Ensayo de filamento- tiempo de post-combustión (s)	>30	9	9	10	>30
Ensayo de filamento superado	Sí	Sí	Sí	Sí	No
Ensayo de selección de LOI (% de O ₂)	25	26	27	27	28
TGA- pérdida de masa (%)	0,4	0,6	0,9	1,8	0,3

NS= ensayo no superado.

Los datos en la Tabla 2 muestran que también las mezclas de PC-ABS pueden dotarse de ignifugidad con los compuestos de fósforo-silicio. Pueden conseguirse valoraciones de V-2 en el ensayo UL94V, y se supera el ensayo de filamento. También la LOI muestra un aumento. A igual concentración de uso, los ésteres de ácido fosfórico (ejemplo comparativo 8) muestran un comportamiento peor en el ensayo UL94V y (en el caso de ésteres de ácido fosfórico monoméricos de mayor eficacia de FR) un mayor “rezume”. Las siliconas parcialmente aromáticas (ejemplo comparativo 9) muestran a igual concentración un comportamiento peor en los ensayos UL94V y de filamento. Ambos ensayos ya no se superan a una concentración de uso de 5 partes en peso de silicona.

REIVINDICACIONES

1. Composición de policarbonato que contiene compuestos de fósforo-silicio de fórmula general (III)



en la que

R^1 significa independientemente entre sí hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

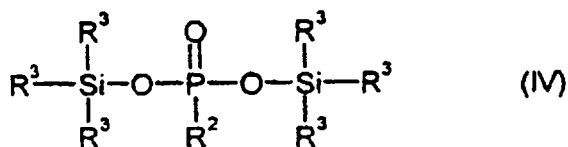
R^2 significa

- a) un resto arilo sustituido dado el caso con arilo o alquilo, o
- b) un resto alquilo sustituido dado el caso con arilo, o
- c) un resto ariloxi sustituido dado el caso con arilo o alquilo, o
- d) un resto alcoxi sustituido dado el caso con arilo, o
- e) hidrógeno, y

R^3 significa respectivamente independientemente entre sí restos alquilo, restos arilo o restos arilo sustituidos con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ iguales o distintos,

m significa un valor numérico de 2 a 1000, y

pudiendo variar los restos R^2 y R^3 dentro de la cadena polimérica de unidad monomérica a unidad monomérica, o compuestos de fósforo-silicio de fórmula general (IV),



en la que

R^2 tiene el significado anteriormente indicado, y

R^3 representa fenilo, cresilo o xililo.

2. Composición según la reivindicación 1, que contiene 0,05 a 30 partes en peso de compuestos de fósforo-silicio, referidas a 100 partes en peso de una composición de policarbonato.

3. Composición según la reivindicación 2, que contiene 0,1 a 20 partes en peso de compuestos de fósforo-silicio.

4. Composición según la reivindicación 2, que contiene 1,5 a 8 partes en peso de compuestos de fósforo-silicio.

5. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición que contiene policarbonato es aquella que contiene

A) 60 a 100 partes en peso de poli(éster)carbonato aromático,

B) 0 a 40 partes en peso de al menos un polímero seleccionado de vinil(co)polimerizados, vinil(co)polimerizados modificados con caucho y poliésteres aromáticos,

ES 2 300 657 T3

C) 0 a 5 partes en peso de poliolefina fluorada y

D) hasta 20 partes en peso de otros polímeros y/o aditivos poliméricos, sumando las partes en peso de los componentes A a D suman 100.

6. Composición según la reivindicación 5, en la que el componente D) son polimerizados de injerto de

B.1 5 a 95% en peso de monómeros de una mezcla de 50 a 99% en peso de al menos un seleccionado del grupo de compuestos aromáticos vinílicos, compuestos aromáticos vinílicos sustituidos en el núcleo y ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido metacrílico y 1 a 50% en peso de al menos un seleccionado del grupo de cianuros de vinilo, ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

B.2 95 a 5% en peso de uno más cauchos con temperaturas de transición vítrea <0°C como base de injerto.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que se utiliza como mezcla monomérica B1 una de 10 a 90% en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo de estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo y 90 a 10% en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo de acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

8. Composición según la reivindicación 6, en la que la base de injerto B.2 se selecciona del grupo de cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, cauchos de acrilato, cauchos de silicona, así como cauchos compuestos de silicona-acrilato, o representa una mezcla de al menos dos de los cauchos anteriormente citados.

9. Composición según la reivindicación 5, que contiene vinil(co)polimerizados con 50 a 99% en peso de al menos un monómero seleccionado de estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y éster alquílico C₁-C₈ del ácido metacrílico, y 1 a 50% en peso de al menos un monómero seleccionado de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y éster alquílico C₁-C₈ del ácido (met)acrílico.

10. Composición según la reivindicación 1, que contiene aditivos seleccionados de al menos uno del grupo compuesto por estabilizantes térmicos, estabilizantes de la hidrólisis, fotoestabilizantes, coadyuvantes de fluencia y procesamiento, agentes de deslizamiento y desmoldeo, absorbentes de UV, antioxidantes, antiestáticos, conservantes, adhesivos, cargas en forma de fibra o partícula y sustancias reforzantes, colorantes, pigmentos, agentes de nucleación, agentes espumantes, otros aditivos ignífugos y agentes para reducir la emisión de gases.

11. Uso de una composición según la reivindicación 1 para la fabricación de piezas de moldeo.

12. Piezas de moldeo obtenibles a partir de una composición según la reivindicación 1.