



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 352**

51 Int. Cl.:
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06818989 .3**
96 Fecha de presentación : **06.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1966296**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **Masas de moldeo de policarbonato.**

30 Prioridad: **17.12.2005 DE 10 2005 060 463**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2010

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

72 Inventor/es: **Wenz, Eckhard;**
Peucker, Uwe;
Eckel, Thomas;
Wittmann, Dieter;
Nennemann, Arno y
Buchholz, Vera

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo de policarbonato.

- 5 La invención se refiere a composiciones de policarbonato con una estabilidad térmica mejorada y una velocidad de descomposición máxima más baja en caso de incendio.

Wang y col. informan de composiciones de PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo/butadieno/estireno) con elevada estabilidad térmica. En este caso se usan montmorillonitas de alquilamonio que se repartieron preferiblemente en la fase de ABS (Wang, S., Hu, Y., Wang, Z., Yong, T., Chen, Z., & Fan, W., Synthesis and Characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites, Polymer Degradation and Stability, 80, nº 1, (2003) 157-61).

15 Por Stretz y col. y Yoon y col. se sabe que los modificadores de alquilamonio habituales como grasa de sebo-bis(2-hidroxietil)metilamonio, así como impurezas contenidas (por ejemplo, iones hierro) descomponen la matriz de policarbonato y aumentan, por ejemplo, la velocidad de liberación de calor (determinada mediante calorimetría con cono) (Stretz, H. A., Koo, J. H., Dimas, V. M., & Zhang, Y., Flame retardant properties of polycarbonate/montmorillonite clay nanocomposite blends, Polymer Preprints, 42, nº 2, (2001) 50; Yoon, P. J., Hunter, D. L., & Paul, D. R., Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation, Polymer, 44, nº 18, (2003) 5341-54).

20 El efecto sinérgico de las montmorillonitas de alquilamonio para las propiedades ignífugas se conoce por Wang y col. para masas de moldeo de ABS (Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z., & Fan, W., Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. Applied Clay Science, 25, nº 1-2, (2004) 49-55). Wang y col. consiguen propiedades ignífugas mejoradas para las piezas moldeadas de ABS en combinación con óxido de antimonio y óxido de decabromodifenilo. En presencia de la montmorillonita de alquilamonio, la tasa de liberación de calor (calorímetro de cono) se redujo y se encontró un tiempo más prolongado hasta la ignición, es decir, el LOI (índice de oxígeno limitante "Limiting oxygen index") fue mayor y el comportamiento al fuego de las muestras se evaluó en el ensayo UL94 V con la clasificación V-0.

30 Por el documento WO 99/43747 A1 se conoce el efecto sinérgico para las propiedades ignífugas de montmorillonitas de alquilamonio para composiciones de PC/ABS y se enseña que el tiempo hasta la ignición de composiciones de PC/ABS se alarga mediante la adición de la montmorillonita de alquilamonio Clayton HY.

35 La desventaja de las montmorillonitas modificadas con alquilamonio son el complicado y costoso procedimiento de modificación del filosilicato. Los filosilicatos modificados de esta forma también repercuten desventajosamente en las propiedades físicas de composiciones de policarbonato ya que los modificadores básicos del filosilicato degradan el polímero y así conducen a una disminución del peso molecular del polímero, así como a opacidad y coloración. En el procedimiento dado a conocer se trabaja con filosilicatos sin modificar.

40 Por el documento US 2005/0137287 A1 se conocen composiciones de policarbonato que contienen filosilicatos que están modificadas con un polímero de bloques de 2-(dimetilamino)-estireno-metacrilato de etilo con un grupo terminal amonio cuaternario. Las masas de moldeo de policarbonato resultantes son transparentes y no muestran coloración.

45 Por el documento WO 99/07790 A1 y de Fischer y col. (Fischer, H. R., Gielgens, L. H., & Koster, T. P. M., Nanocomposites from polymers and layered minerals, Mat. Res. Soc. Proc. Vol 519, 1998, 117-123) se conocen materiales nanocompuestos que están constituidos por copolímeros de bloques o de injerto y un filosilicato, llevando el copolímero una unidad estructural que es compatible con el filosilicato, así como otra unidad que es compatible con la matriz polimérica. Los materiales compuestos descritos se preparan en una primera etapa mediante mezcla del filosilicato con copolímero a elevada temperatura y en una etapa posterior mediante extrusión en la matriz polimérica deseable. Alternativamente, también puede añadirse un disolvente. Por tanto, se consigue una mejora de la resistencia a la tracción del material modificado. No se describen composiciones de PC/ABS y procedimientos de modificación de los filosilicatos por la vía acuosa.

55 Las desventajas de la modificación mediante copolímeros de bloques son el complicado y costoso procedimiento de modificación, así como la necesidad de una etapa de procedimiento adicional para la síntesis de copolímeros de bloques.

El objetivo de la invención consiste en proporcionar masas de moldeo de policarbonato con una alta estabilidad térmica, una baja velocidad de descomposición máxima después de la ignición, así como una baja densidad de humo.

60 Se encontró sorprendentemente que mediante el uso de filosilicatos, que están modificados con poli(óxido de alquileño) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente, aumenta la estabilidad térmica de masas de moldeo que contienen policarbonato y se reduce la velocidad de descomposición máxima en caso de incendio. Las composiciones según la invención destacan porque no usan sales de amonio cuaternarias de cadena larga como estabilizadores y se evita una degradación del peso molecular del policarbonato, lo que también resulta en un alto nivel de propiedades mecánicas de las masas de moldeo según la invención.

ES 2 346 352 T3

Por tanto, son objeto de la presente invención composiciones o masas de moldeo termoplásticas que contienen

- A) un policarbonato y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) dado el caso un modificador de la resistencia al impacto,
- C) dado el caso un homo y/o copolímero termoplástico,
- D) un compuesto en capas que está modificado con poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente, y
- E) dado el caso un compuesto de fósforo.

Preferiblemente, las composiciones según la invención contienen

- A) 30 a 99,9 partes en peso, preferiblemente 40 a 90 partes en peso de policarbonato y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) 0 a 60 partes en peso, preferiblemente 1 a 40 partes en peso, con especial preferencia 2 a 15 partes en peso de un polímero de injerto modificado con caucho,
- C) 0 a 30 partes en peso, preferiblemente 0 a 25 partes en peso de homo y/o copolímero,
- D) 0,1 a 40 partes en peso, preferiblemente 1 a 25 partes en peso, con especial preferencia 2 a 10 partes en peso de un compuesto en capas que está modificado con poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente, y
- E) 0 a 30 partes en peso, preferiblemente 1 a 20 partes en peso, especialmente 4 a 15 partes en peso de compuesto de fósforo.

Todos los datos de proporciones en peso en la presente solicitud están normalizados de forma que la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D + E en la composición está normalizada a 100.

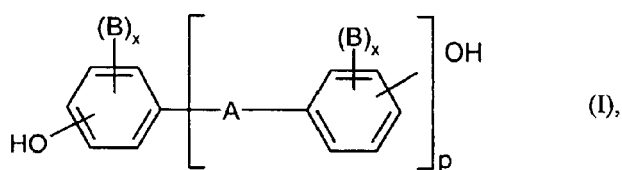
Los componentes adecuados según la invención de las composiciones de policarbonato se explican a continuación a modo de ejemplo.

Componente A

Según la invención, policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según el componente A con conocidos en la bibliografía o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, 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 preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo, monofenoles, y dado el caso usando ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, difenilcarbonato.

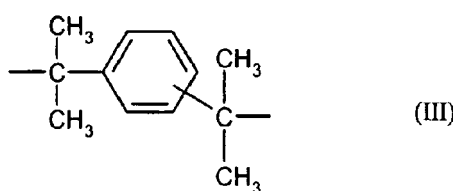
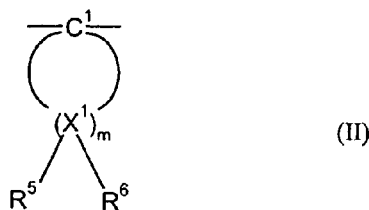
Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente aquellos de fórmula (I)



en la que

A significa un enlace sencillo, alquilenos C_1 a C_5 , alquilideno C_2 a C_5 , cicloalquilideno C_5 a C_6 , -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C_6 a C_{12} , al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el

o un resto de fórmula (II) o (III)



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

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

p son 1 ó 0, y

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

X^1 significa carbono y

m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X^1 , R^5 y R^6 sean al mismo tiempo alquilo.

Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C_1 - C_5 , bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C_5 - C_6 , éteres bis-(hidroxifenílicos), 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.

Difenoles especialmente preferidos 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'-dihidroxidifenil-sulfona, 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 especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A).

Los difenoles pueden usarse por separado o como mezclas discrecionales. Los difenoles son conocidos en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

Interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol y p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de carbono en total en los sustituyentes alquilo, como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que va a usarse asciende en general a entre el 0,5% en moles y el 10% en moles, referido a la suma de moles de los difenoles respectivamente usados.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios promedio en peso (M_w , medido, por ejemplo, por ultracentrifuga o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 24.000 a 32.000 g/mol.

ES 2 346 352 T3

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida y concretamente preferiblemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0% en moles, referido a la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos.

5 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A también pueden usarse del 1 al 25% en peso, preferiblemente del 2,5 al 25% en peso, referido a la cantidad total de difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxil-arilo. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento
10 DE-A 3 334 782.

15 Policarbonatos preferidos son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15% en moles, referido a las sumas de moles de difenoles, de difenoles distintos de los mencionados como preferidos o especialmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

20 Se prefieren especialmente mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliéstercarbonatos se usan conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

25 Además de los monofenoles ya mencionados, como interruptores de cadena para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos también se consideran sus ésteres de ácido clorocarbónico, así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos alquilo C_1 a C_{22} , así como cloruros de ácido monocarboxílico C_2 a C_{22} alifático.

30 La cantidad de interruptores de cadena asciende a respectivamente del 0,1 al 10% en moles, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a moles de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

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

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de manera conocida (para esto véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

40 Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri o polifuncional, como tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0% en moles (referido a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri o polifuncionales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-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-hidroximetil-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 del 0,01 al 1,0% en moles referido a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agente de ramificación de cloruros de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.
50

En los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variarse discrecionalmente la proporción de unidades estructurales de carbonato. La proporción de grupos carbonato asciende preferiblemente hasta el 100% en moles, especialmente hasta el 80% en moles, con especial preferencia hasta el 50% en moles, referido a la suma de grupos éster y grupos carbonato. La proporción tanto de éster como de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o estadísticamente distribuida en el policondensado.
55

La viscosidad relativa en disolución (η_{rel}) de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferiblemente 1,20 a 1,35 (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 100 ml de disolución de cloruro de metileno a 25°C).
60

Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden usarse solos o en mezcla discrecional.

65

ES 2 346 352 T3

Componente B

El componente B comprende uno o varios polímeros de injerto de

- 5 B.1 el 5 al 95, preferiblemente el 30 al 90% en peso de por lo menos un monómero de vinilo en
- B.2 el 95 al 5, preferiblemente el 70 al 10% en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea $< 10^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $< 0^{\circ}\text{C}$, con especial preferencia $< -20^{\circ}\text{C}$.
- 10 La base de injerto B.2 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 .

Los monómeros B.1 son preferiblemente mezclas de

- 15 B.1.1 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido metacrílico como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y
- 20 B.1.2 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida.

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

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

- 35 Las bases de injerto B.2 preferidas son cauchos diénicos, por ejemplo, basados en butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o 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 $< 10^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $< 0^{\circ}\text{C}$, con especial preferencia $< -10^{\circ}\text{C}$. Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

- 40 Los polímeros B especialmente preferidos son, por ejemplo, polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión) como se describen, por ejemplo, en el documento DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes. La proporción de gel de la base de injerto B.2 asciende al menos al 30% en peso, preferiblemente al menos al 40% en peso (medida en tolueno).

- 45 Los copolímeros de injerto B se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa, preferiblemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

- 50 También son cauchos de injerto especialmente adecuados los polímeros ABS que se preparan en el procedimiento de polimerización en emulsión mediante iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4 937 285.

- 55 Como en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan necesariamente completamente en la base de injerto, según la invención también se entienden por polímeros de injerto B aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se producen concomitantemente en la transformación.

- 60 Los cauchos de acrilato adecuados según B.2 de los polímeros B son preferiblemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40% en peso, referido a B.2, de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C_1 a C_8 , por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogenoalquílicos C_1 - C_8 como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

- 65 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 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

ES 2 346 352 T3

de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulantes asciende preferiblemente a del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2% en peso, referido a la base de injerto B.2. En el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1% en peso de la base de injerto B.2.

“Otros” monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferidos que dado el caso pueden servir, además de los ésteres de ácido acrílico, para la preparación de la base de injerto B.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, éteres vinilalquílicos C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60% en peso.

Otras bases de injerto adecuadas según B.2 son cauchos de silicona con sitios activos para injerto como se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

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

El tamaño medio de partícula d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual están respectivamente el 50% en peso de las partículas. Puede determinarse mediante medición en ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Los polímeros de injerto pueden usarse en la composición según la invención en una cantidad de 0,5 a 60, preferiblemente 1 a 40 y en el modo más preferido 2 a 25 partes en peso. También pueden estar presentes mezclas de distintos polímeros de injerto.

Componente C

El componente C comprende uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos C.1 y/o poli(tereftalatos de alquilenos) C.2.

Como (co)polímeros de vinilo C.1 son adecuados polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Especialmente son adecuados (co)polímeros de

C.1.1 50 a 99, preferiblemente 60 a 80 partes en peso, de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico como, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

C.1.2 1 a 50, preferiblemente 20 a 40 partes en peso, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, como ácido maleico, y/o derivados, como anhídridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida.

Los (co)polímeros C.1 son resiniiformes, termoplásticos y sin caucho. Se prefiere especialmente el copolímero de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros según C.1 son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa. Los (co)polímeros poseen preferiblemente pesos moleculares M_w (promedio en peso, determinado mediante dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

Los poli(tereftalatos de alquilenos) del componente C.2 son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, como ésteres dimetílicos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como mezclas de estos productos de reacción.

Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos contienen al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, referido al componente de ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en moles, referido al componente de diol, de restos de etilenglicol y/o 1,4-butanodiol y/o 1,3-propanodiol.

ES 2 346 352 T3

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferidos pueden contener, además de restos de ácido tereftálico, hasta el 20% en moles, preferiblemente hasta el 10% en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C como, por ejemplo, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiácético.

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferidos pueden contener, además de restos de etilenglicol o 1,4-butanodiol, hasta el 20% en moles, preferiblemente hasta el 10% en moles, de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 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-tetrametil-ciclobutano, 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).

Los poli(tereftalatos de alquileo) pueden ramificarse mediante 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. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileo) que se han preparado sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileo).

Las mezclas de poli(tereftalatos de alquileo) contienen del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 1 a 30% en peso, de poli(tereftalato de etileno) y del 50 al 99% en peso, preferiblemente del 70 al 99% en peso, de poli(tereftalato de butileno).

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferiblemente usados poseen en general una viscosidad límite de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente 0,5 a 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C en el viscosímetro Ubbelohde.

Los poli(tereftalatos de alquileo) pueden prepararse según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, *Kunststoff Handbuch*, tomo VIII, pág. 695 y siguientes, editorial Carl-Hanser, Múnich 1973).

Los (co)polímeros de vinilo o poli(tereftalatos de alquileo) pueden estar contenidos en cantidades de 0 a 45, preferiblemente 1 a 30 y con especial preferencia 2 a 25 partes en peso en la composición según la invención.

Componente D

El componente D comprende compuestos en capas que están modificados con poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente.

Los compuestos en capas en el sentido según la invención son preferiblemente compuestos en capas que están en una dimensión a escala nanométrica, es decir, inferior a 100 nm. Esta dimensión se denomina a continuación "espesor medio" del compuesto en capas. Se usan preferiblemente aquellos compuestos en capas que presenta un espesor medio de 0,3 a 10 nm, con especial preferencia de 0,5 a 10 nm, especialmente preferiblemente de 0,7 a 2 nm. Las capas presentan un diámetro de 5 a 10000 nm, preferiblemente de 10 a 2000 nm, con especial preferencia de 10 a 1000 nm. Las capacidades de intercambio catiónico de los compuestos en capas aniónicos sin modificar se encuentran entre 10 y 260 meq/100 g. Los contraiones (es decir, el catión) de los compuestos en capas sin modificar pueden ser iones calcio, magnesio, potasio, sodio, litio, preferiblemente iones sodio o litio. Estos cationes pueden proceder, por ejemplo, o de fuentes naturales (geológicas) en las que están contenidas minerales comerciales, o incorporarse específicamente mediante intercambio iónico como se describe por Lagaly (Lagaly, G., *Reaktionen der Tonminerale in Tonmineralen und Tone*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993). El tamaño de los compuestos en capas (es decir, el diámetro o el espesor medio de las capas del compuesto en capas) puede determinarse mediante fotografías con TEM y mediciones de XRD: la determinación de la capacidad de intercambio catiónico puede realizarse, por ejemplo, según L. P. Meier y G. Kahr (*Clays & Clay Minerals*, 1999, 47, 3, pág. 386 - 388).

Como compuestos en capas se usan para esto compuestos en capas sintéticos como también de procedencia natural. Se usan preferiblemente compuestos en capas del tipo de minerales montmorillonita, hectorita, así como los filosilicatos o los minerales arcillosos alevardita, amesita, beidellita, fluorohectorita, fluorovermiculita, mica, halloysita, hectorita, illita, montmorillonita, muscovita, nontronita, paligorskita, saponita, sepiolita, esmectita, estevensita, talco, vermiculita, tipos de talco sintéticos y los silicatos alcalinos maghemita, magadiita, kenaiita, makatita, silinaita, grumantita, revdita, así como sus formas hidratadas y los ácidos silícicos cristalinos correspondientes u otros compuestos en capas inorgánicos como hidrotalcita, hidróxidos dobles y heteropoliácidos.

Como compuestos en capas se usan con especial preferencia compuestos en capas que contienen silicatos. Se usan con especial preferencia compuestos en capas que contienen silicatos del tipo de minerales montmorillonita tal como están contenidos como constituyente principal en la bentonita, así como hectorita, que presentan una capacidad de

ES 2 346 352 T3

intercambio catiónico entre 10 y 260 meq/100 g, un espesor medio de 0,3 a 10 nm, con especial preferencia de 0,5 a 10 nm, especialmente preferiblemente de 0,7 a 2 nm, y un diámetro de las capas de 5 a 10000 nm, preferiblemente de 10 a 2000 nm, con especial preferencia de 10 a 1000 nm.

5 Según la invención, el compuesto en capas está modificado con al menos poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente. A este respecto

10 (i) en una primera etapa, el compuesto en capas se mezcla con poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol o una mezcla de poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol y otros polímeros orgánicos,

15 (ii) en una segunda etapa, la mezcla se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del poli(óxido de alquileo) usado con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol o de la mezcla de polímeros usada de poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20.000 g/mol y al menos otro polímero orgánico, preferiblemente con agitación continua, por ejemplo, mediante una amasadora interna o una prensa extrusora, y

20 (iii) dado el caso, en una tercera etapa, la mezcla de (ii) se enfría hasta temperatura ambiente y el compuesto en capas modificado se obtiene en forma de un sólido.

Alternativamente, la mezcla calentada que resulta de la etapa (ii) puede incorporarse como tal en la composición de policarbonato según la invención, por ejemplo, mediante una prensa extrusora lateral.

25 Para esta modificación se usan poli(óxidos de alquileo) como polímeros orgánicos. Estos poli(óxidos de alquileo) presentan un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol, con especial preferencia de 200 a 10000 g/mol, pudiendo usarse también mezclas de distintos poli(óxidos de alquileo). Como poli(óxidos de alquileo) se usan preferiblemente poli(óxidos de etileno) y copolímeros de poli(óxido de etileno)-óxido de propileno. Se usan con especial preferencia poli(óxidos de etileno) lineales y de manera muy especialmente preferida éteres monometílicos de poli(etilenglicol).

Dado el caso, en la etapa (i) también pueden añadirse otros oligómeros o polímeros adecuados. Para esto se usa preferiblemente policarbonato (componente A) y/o poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

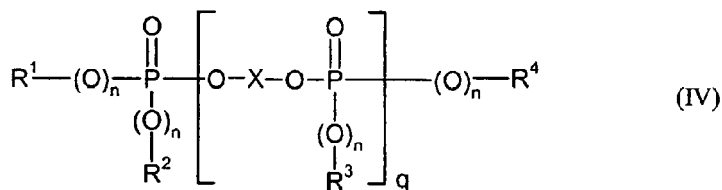
35 Componente E

Los agentes ignífugos que contienen fósforo (E) en el sentido según la invención se seleccionan preferiblemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono y oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfacenos, pudiendo también usarse como agentes ignífugos mezclas de varios componentes seleccionados de uno o más de estos grupos. 40 También pueden usarse compuestos de fósforo sin halógenos no especialmente mencionados en este documento solos o en combinación discrecional con otros compuestos de fósforo sin halógenos.

Los ésteres de ácido fosfórico o fosfónico mono y oligoméricos preferidos son compuestos de fósforo de fórmula general (IV)

45

50



55

en la que

60 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, respectivamente alquilo C_1 a C_8 dado el caso halogenado, respectivamente cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} o aralquilo C_7 a C_{12} dado el caso sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo,

n significa, independientemente entre sí, 0 ó 1

65

q significa 0 a 30 y

X significa un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 enlaces éter.

ES 2 346 352 T3

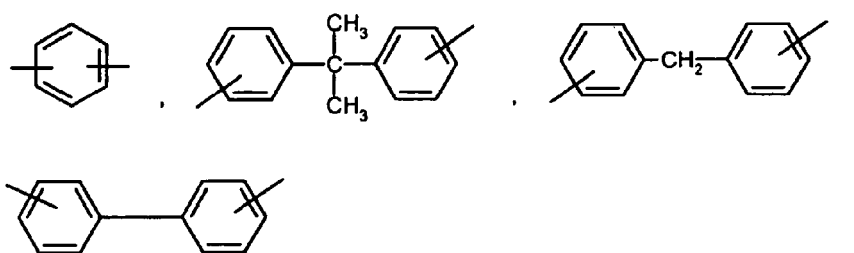
Preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, alquilo C_1 a C_4 , fenilo, naftilo o fenil-alquilo C_1 - C_4 . Los grupos aromáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar sustituidos a su vez con grupos halógeno y/o alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 a C_4 . Los restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

X en la fórmula (IV) significa preferiblemente un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferiblemente de difenoles de fórmula (I).

n en la fórmula (IV) puede ser, independientemente entre sí, 0 ó 1, preferiblemente n es igual a 1.

q representa valores de 0 a 30. En el uso de mezclas de distintos componentes de fórmula (IV) pueden usarse preferiblemente mezclas de valores de q ponderado medio de 0,3 a 10, con especial preferencia 0,5 a 10, especialmente 0,5 a 6.

X representa con especial preferencia



o sus derivados clorados o bromados, X se deriva especialmente de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. X se deriva con especial preferencia de bisfenol A.

El uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV) que se derivan de bisfenol A es especialmente ventajosa ya que las composiciones que contienen este compuesto de fósforo presentan una resistencia a la tensofisuración y a la hidrólisis especialmente alta, así como una tendencia especialmente baja a la formación de capas en el procesamiento de moldeo por inyección. Además, con estos agentes ignífugos puede lograrse una estabilidad dimensional al calor especialmente alta.

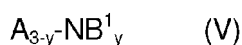
Como componente E según la invención pueden usarse monofosfatos ($q=0$), oligofosfatos ($q=1-30$) o mezclas de mono y oligofosfatos.

Los compuestos de monofósforo de fórmula (IV) son especialmente fosfato de tributilo, fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri(isopropilfenilo), fosfatos de arilo sustituidos con halógeno, ésteres dimetílicos de ácido metilfosfónico, ésteres difenílicos de ácido metilfosfónico, ésteres dietílicos de ácido fenilfosfónico, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina.

Los compuestos de fósforo según el componente E, fórmula (IV), son conocidos (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 363 608, EP-A 640 655) o pueden prepararse de manera análoga según procedimientos conocidos (por ejemplo, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tomo 18, pág. 301 y siguientes 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 12/1, pág. 43; Beilstein tomo 6, pág. 177).

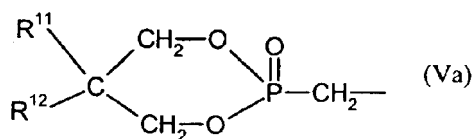
Los valores de q promedio pueden determinarse determinando la composición de la mezcla de fosfatos (dispersión de pesos moleculares) mediante procedimientos adecuados (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de exclusión molecular (GPC)) y calculando a partir de éstas los valores promedio para q.

Las fosfonatoaminas son preferiblemente compuestos de fórmula (V)

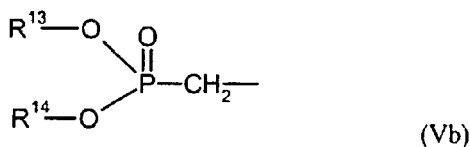


en la que

A representa un resto de fórmula (Va)



o (Vb)



R¹¹ y R¹² representan, independientemente entre sí, alquilo C₁-C₁₀ sin sustituir o sustituido o arilo C₆ a C₁₀ sin sustituir o sustituido,

R¹³ y R¹⁴ representan, independientemente entre sí, alquilo C₁ a C₁₀ sin sustituir o sustituido o arilo C₆ a C₁₀ sin sustituir o sustituido,

R¹³ y R¹⁴ representan juntos alquilenos C₃ a C₁₀ sin sustituir o sustituido,

y significa los valores numéricos 0, 1 ó 2 y

B¹ representa independientemente hidrógeno, alquilo C₂ a C₈ dado el caso halogenado, arilo C₆ a C₁₀ sin sustituir o sustituido,

B¹ representa preferiblemente independientemente hidrógeno, etilo, n- o iso-propilo, que pueden estar sustituidos con halógeno, arilo C₆ a C₁₀ sin sustituir o sustituido con alquilo C₁ a C₄ y/o halógeno, especialmente fenilo o naftilo.

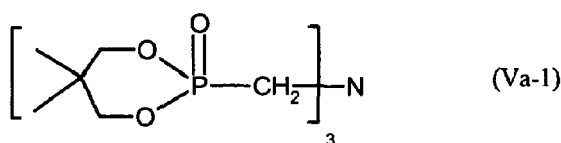
Alquilo en R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ representa independientemente preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo.

Alquilo sustituido en R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ representa independientemente preferiblemente alquilo C₁ a C₁₀ sustituido con halógeno, especialmente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo sustituido una o dos veces.

Arilo C₆ a C₁₀ representa en R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ independientemente preferiblemente fenilo, naftilo o binaftilo, especialmente o-fenilo, o-naftilo, o-binaftilo, que pueden estar sustituidos con halógeno (en general una, dos o tres veces).

R¹³ y R¹⁴ pueden formar una estructura de anillo junto con los átomos de oxígeno a los que están directamente unidos y el átomo de fósforo.

A modo de ejemplo y preferiblemente son de mencionar: 5,5,5',5'',5'''-hexametiltris(1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamino-2,2',2''-trióxido de fórmula (Va-1)

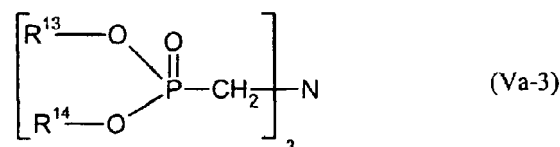
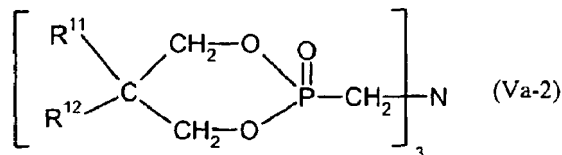


1,3,2-Dioxafosforinan-2-metanamina, N-butil-N[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-dimetil-, P,2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetil-N-fenil-, P,2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N,N-dibutil-5,5-dimetil-, 2-óxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-N-etil-5,5-dimetil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-butil-N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-di-clorometil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dio-

xafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-di-clorometil-N-fenil-, P2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N,N-di-(4-clorobutil)-5,5-dimetil-2-óxidos; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metan]-N-(2-cloroetil)-5,5-di(clorometil)-, P2-dióxido.

Se prefieren además:

compuestos de fórmula (Va-2) o (Va-3)

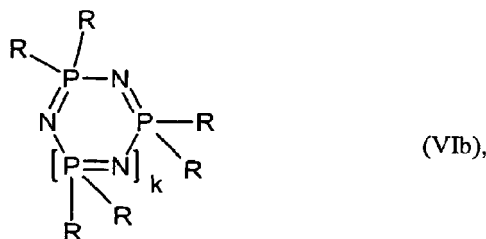
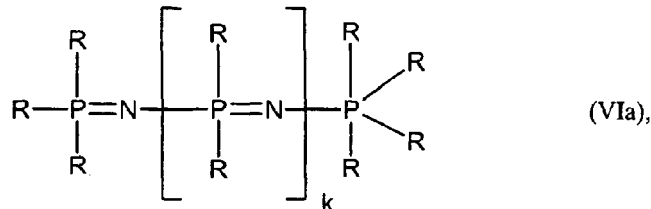


en las que

R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} tienen los significados especificados anteriormente.

Se prefieren especialmente compuestos de fórmula (Va-2) y (Va-1). La preparación de las fosfonatoaminas se describe, por ejemplo, en el documento US-PS 5 844 028.

Los fosfacenos son compuestos de fórmulas (VIa) y (VIb)



en las que

R es respectivamente igual o distinto y representa amino, respectivamente alquilo C_1 a C_8 , o alcoxi C_1 a C_8 , dado el caso halogenado, preferiblemente halogenado con flúor, respectivamente cicloalquilo C_5 a C_6 dado el caso sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo, arilo C_6 a C_{20} , preferiblemente fenilo o naftilo, ariloxi C_6 a C_{20} , preferiblemente fenoxi, naftiloxi, o aralquilo C_7 a C_{12} , preferiblemente fenil-alquilo C_1 - C_4 ,

k representa 0 o un número de 1 a 15, preferiblemente representa un número de 1 a 10.

A modo de ejemplo son de mencionar propoxifosfaceno, fenoxifosfaceno, metilfenoxifosfaceno, aminofosfaceno y fluoroalquilfosfaceno. Se prefiere fenoxifosfaceno.

Los fosfacenos pueden usarse solos o como mezcla. El resto R puede ser siempre igual o 2 o más restos en las fórmulas (Ia) y (Ib) pueden ser distintos. Los fosfacenos y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 728 811, DE-A 1 961668 y WO 97/40092.

ES 2 346 352 T3

Los agentes ignífugos pueden usarse solos o en mezcla discrecional entre sí o en mezcla con otros agentes ignífugos. Los agentes ignífugos que contienen fósforo pueden usarse en una cantidad de 0,1 a 30, preferiblemente 1 a 25 y en lo más preferido 2 a 20 partes en peso en la composición según la invención.

5 Componente F

Los agentes ignífugos correspondientes al componente E se usan frecuentemente en combinación con los llamados agentes antigoteo que disminuyen la tendencia del material a la formación de gotas ardientes en caso de incendio. A modo de ejemplo son de mencionar en este caso compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas, así como fibras de aramida. Éstos también pueden usarse en las composiciones según la invención. Como agentes antigoteo se usan preferiblemente poliolefinas fluoradas. Las poliolefinas fluoradas están contenidas en general en una cantidad de 0,01 a 3, preferiblemente 0,05 a 1,5 partes en peso en la mezcla.

Las poliolefinas fluoradas son conocidas y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0 640 655. Se comercializan con la marca Teflon®, por ejemplo, Teflon 30N de DuPont.

Las poliolefinas fluoradas pueden usarse tanto en forma pura como también en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de las poliolefinas fluoradas con emulsiones de los polímeros de injerto (componente B) o con una emulsión de un copolímero, preferiblemente basada en estireno/acrilonitrilo, mezclándose la poliolefina fluorada como emulsión con una emulsión del polímero de injerto o del copolímero y a continuación coagulándose.

Además, las poliolefinas fluoradas pueden usarse como precompuesto con el polímero de injerto (componente B) o un copolímero, preferiblemente basado en estireno/acrilonitrilo. Las poliolefinas fluoradas se mezclan como polvo con un polvo o gránulo del polímero de injerto o copolímero y se combinan en la masa fundida en general a temperaturas de 200 a 330°C en unidades habituales como amasadoras internas, prensas extrusoras o tornillos de doble husillo.

Las poliolefinas fluoradas también pueden usarse en forma de una mezcla madre que se prepara mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Los componentes monoméricos preferidos son estireno, acrilonitrilo y sus mezclas. El polímero se usa después de la precipitación ácida y del posterior secado como polvo suelto.

Los coágulos, precompuestos o mezclas madre poseen normalmente contenidos de sólidos de poliolefina fluorada del 5 al 95% en peso, preferiblemente 7 al 60% en peso.

35 Componente G

Además, la composición puede contener otros aditivos de polímeros (componente G) como agentes ignífugos, lubricantes y agentes de desmoldeo, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio o de carbono; mica, caolín, talco, CaCO₃ y escamas de vidrio), así como colorantes y pigmentos.

Preparación de masas de moldeo y cuerpos moldeados

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención se preparan mezclando de manera conocida los constituyentes respectivos y combinándolos en masa fundida y extruyéndolos en masa fundida a temperaturas de 200°C a 300°C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras o tornillos de doble husillo.

El mezclado de los distintos constituyentes puede realizarse de manera conocida tanto sucesiva como simultáneamente, y concretamente tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como a mayor temperatura.

En una forma de realización preferida

- (i) en una primera etapa, el compuesto en capas se modifica con poli(óxidos de alquileno) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol, preferiblemente de 200 a 10000 g/mol, mediante un proceso en masa fundida sin disolvente, pudiendo usarse también mezclas de distintos poli(óxidos de alquileno),
- (ii) en una segunda etapa, la mezcla madre del compuesto en capas obtenida de (i) se mezcla de manera conocida con el componente (A) y dado el caso otros componentes seleccionados del grupo de (B), (C), (E), (F) y (G) y
- (iii) en una tercera etapa, la mezcla de (ii) se combina en masa fundida y se extruye en masa fundida a temperaturas de 200°C a 300°C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y tornillos de doble husillo,

pudiendo aislarse la mezcla madre del compuesto en capas resultante en la primera etapa (i) o pudiendo también procesarse directamente como masa fundida, preferiblemente con una prensa extrusora lateral, en la masa de moldeo en la etapa (ii).

ES 2 346 352 T3

En una forma de realización especialmente preferida, en la primera etapa (i) se usan otros oligómeros o polímeros seleccionados del grupo constituido por policarbonato (según el componente A) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

5 Las masas de moldeo termoplásticas según la invención son adecuadas debido a su alta estabilidad térmica y sus buenas propiedades mecánicas para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo, especialmente aquellos con elevados requisitos de las velocidades máximas de liberación de calor.

10 Las masas de moldeo según la invención pueden usarse para la preparación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstos pueden fabricarse mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de las placas o láminas previamente fabricadas.

15 Por tanto, también es otro objeto de la presente invención el uso de las masas de moldeo según la invención para la preparación de cuerpos moldeados de cualquier tipo, preferiblemente del anteriormente mencionado, así como los cuerpos moldeados de las masas de moldeo según la invención.

20 Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, piezas de carcasas de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopadoras; placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones exteriores) así como componentes eléctricos y electrónicos como interruptores, clavijas y enchufes y componentes para vehículos industriales, especialmente para el sector del automóvil.

25 Las masas de moldeo según la invención también pueden usarse especialmente, por ejemplo, para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados: piezas de instalación interior para vehículos sobre raíles, barcos, aviones, autobuses y otros automóviles, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasas y revestimientos de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles de pared planos, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte calorifugados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baños, rejillas de protección para orificios de ventilación y carcasas para útiles de jardinería.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

35 Ejemplos

Componente A1

40 Policarbonato ramificado basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,34 medida en cloruro de metileno a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml

45 Componente A2

Policarbonato lineal basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,20 medida en cloruro de metileno a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml

50 Componente B

55 Polímero de ABS preparado mediante polimerización en emulsión de 43% en peso referido al polímero de ABS de una mezcla de 27% en peso de acrilonitrilo y 73% en peso de estireno en presencia de 57% en peso referido al polímero de ABS de un caucho de polibutadieno reticulado particulado (diámetro medio de partícula $d_{50} = 0,35 \mu\text{m}$).

Componente D1

60 Filosilicato catiónicamente modificado (modificado con cloruro de estearilbencildimetilamonio) (Nanofil 9, polvo, peso específico aproximadamente $1,8 \text{ g/cm}^3$, tamaño medio de partícula $8 \mu\text{m}$, tamaño de partícula primario a dispersión completa aproximadamente 100-500 nm x 1 nm, fabricante empresa Süd-Chemie AG).

65

ES 2 346 352 T3

Componente D2

Mezcla madre de filosilicato-policarbonato (según la invención)

- 5 Para la preparación de la mezcla madre de filosilicato-policarbonato, las sustancias de partida citadas en la Tabla 1 se amasan en una microprensa extrusora de 10 ml (empresa DSM) a 240°C durante 5 minutos, se dejan reposar y se enfrían hasta temperatura ambiente.

10

TABLA 1

15

20

25

Preparación de la mezcla madre de filosilicato-policarbonato	
Componente	Pesada [g]
A2	4,4
D2-1	5,5
D2-2	0,8
D2-3	0,3
G3	$1,15 \cdot 10^{-3}$

Componente D2-1

30

Nanofil 757 (montmorillonita de sodio de alta pureza, polvo, peso específico aproximadamente 2,6 g/cm³, tamaño medio de partícula < 10 μm, tamaño de partícula primario a dispersión completa aproximadamente 500 nm x 1 nm, fabricante empresa Süd-Chemie AG). Los tamaños se determinan mediante fotografía con TEM y mediciones de XRD: espesor medio de capa de 1 nm y diámetro de capa de aproximadamente 300 - 1000 nm.

35

Componente D2-2

40

Éter monometílico de poli(etilenglicol) (peso molecular promedio (ponderado medio) Mn = 350 g/mol) (empresa Sigma-Aldrich Chemie).

Componente D2-3

45

Éter monometílico de polietilenglicol (peso molecular promedio (ponderado medio) Mn 2000) (empresa Sigma-Aldrich Chemie).

Componente E

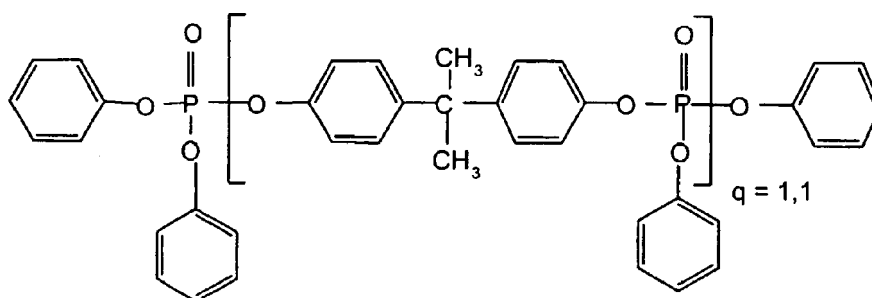
50

Oligofosfato basado en bisfenol A

55

60

65



ES 2 346 352 T3

Componente F

Polvo de politetrafluoroetileno, CFP 6000 N, empresa Du Pont.

Componente G1

Tetraestearato de pentaeritritol.

Componente G2

Estabilizador de fosfito.

Componente G3

Fenolato de tetrafenilfosfonio.

Preparación y ensayo de las masas de moldeo según la invención

En una prensa extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner y Pfleiderer) se combinan y se granulan las sustancias iniciales citadas en la Tabla 2 a un número de revoluciones de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de la máquina de 260°C. El tamaño total del lote asciende respectivamente a 8 kg. El Ejemplo 1 representa la comparación sin adición de filosilicato, el Ejemplo 2 contiene como comparación un filosilicato catiónicamente modificado que puede obtenerse comercialmente, y el Ejemplo 3 contiene la mezcla madre de filosilicato-policarbonato previamente descrita.

Los gránulos preparados se procesan en una máquina de moldeo por inyección para dar las probetas correspondientes (temperatura de la masa 260°C, temperatura del molde 80°C, velocidad del frente fundido 240 mm/s) y se caracterizan según ISO 1133 (MVR), ISO 5660-1 (calorimetría de cono) y ASTM E 662 (densidad de humo) y mediante análisis termogravimétrico (TGA).

La determinación del índice volumétrico de fusión (valor de MVR, Melt volume-flow rate) se realiza según ISO 1133 (260°C; 5 kg).

La determinación de la medición en calorímetro de cono (50 kW/m², 60 mm de distancia) se realiza según ISO 5660-1.

La determinación de la densidad de humo se realiza según ASTM E 662 (con llama de ignición d = 3 mm).

La realización del análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con un TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo). Se pesaron aproximadamente 10 mg de las muestras y se lavaron bajo una mezcla de gases de 20% de oxígeno en helio con un caudal de 80 ml/min 30 min a 25°C y a continuación se calentaron hasta 800°C con una tasa de calentamiento de 5 K/min. Durante la medición total se siguió continuamente el cambio de peso y las masas se registraron en el espectrómetro de masas. En la Tabla 2 se especifica el intervalo de temperatura para la descomposición que se dedujo de la disminución de peso en porcentaje medida o tasa de pérdida de peso (en % min⁻¹). El valor inicial se corresponde con el inicio de la descomposición, el valor final con el final de la descomposición.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 346 352 T3

TABLA 2

Composición y propiedades de las masas de moldeo			
Componente (% en peso)	1 (comparativo)	2 (comparativo)	3
A1	84,80	80,95	79,80
B	4,70	4,70	4,70
D1	-	3,85	-
D2	-	-	5,00
E	10,10	10,10	10,10
F	0,10	0,10	0,10
G1	0,20	0,20	0,20
G2	0,10	0,10	0,10
MVR 260 °C/5 kg [cm ³ /10 min]	13,8	92,4	15,2
Medición en calorímetro de cono, liberación de calor (máxima) [kW/m ²]	320,3	353,1	238,4
Valor de MARHE	133,0	173,6	142,6
Densidad de humo según ASTM E 662, Ds después de 4 min	419	707	357
TGA, temperatura de descomposición [°C]	320 - 625	320 - 635	340 - 675

De la Tabla 2 es evidente que mediante la adición de la mezcla madre de filosilicato-policarbonato según la invención (Ejemplo 3) disminuye la densidad de humo según ASTM E 662, disminuye la velocidad máxima de liberación de calor (Heat Release, determinada mediante calorimetría de cono) y además aumenta la temperatura de descomposición (análisis termogravimétrico), permaneciendo invariable el índice volumétrico de fusión (valor de MVR) en comparación con la masa de moldeo sin carga (Ejemplo comparativo 1) en el marco de la precisión de medición.

Además, en comparación con el uso de filosilicatos catiónicamente modificados (Ejemplo comparativo 2) se alcanza un valor de MARHE más bajo (MARHE = Maximum Average Rate of Heat Emission; emisión de calor media máxima). La masa de moldeo según el Ejemplo comparativo 2 que contiene filosilicato catiónicamente modificado da un valor de MVR claramente elevado en comparación con el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 3 según la invención, lo que indica una elevada degradación del peso molecular de la matriz de policarbonato.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

- A) un policarbonato y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) dado el caso un modificador de la resistencia al impacto,
- C) dado el caso un homo y/o copolímero termoplástico,
- D) un compuesto en capas que está modificado con poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente, y
- E) dado el caso un compuesto de fósforo.

2. Composición según la reivindicación 1 que contiene

- A) 30 a 99,9 partes en peso de policarbonato y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) 0 a 60 partes en peso de un polímero de injerto modificado con caucho,
- C) 0 a 30 partes en peso de homo y/o copolímero,
- D) 0,1 a 40 partes en peso de un compuesto en capas que está modificado con poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente, y
- E) 0 a 30 partes en peso de compuesto de fósforo,

estando la suma de las partes en peso de los componentes A, B, C, D y E normalizada a 100.

3. Composición según la reivindicación 1 que contiene compuestos en capas con un espesor medio de 0,3 a 10 nm.

4. Composición según la reivindicación 3 que contiene compuestos en capas en la que las capas presentan un diámetro de 5 a 10000 nm.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4 que contiene un compuesto en capas que está modificado con poli(óxido de alquileo) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol y al menos otro polímero mediante un proceso en masa fundida sin disolvente.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que como componente B) se usa un polímero de injerto modificado con caucho de

B.1 el 65 al 95% en peso referido a B) de una mezcla de

B.1.1 el 50 al 99% en peso referido a B.1) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo y compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y

B.1.2 el 1 al 50% en peso referido a B.1) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

en

B.2 el 5 al 35% en peso referido a B) de una o más bases de injerto con una temperatura de transición vítrea ≤ -10°C.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que los monómeros B.1.1) son estireno y los monómeros B.1.2) acrilonitrilo.

8. Composición según la reivindicación 7, en la que la base de injerto B.2) contiene caucho diénico.

ES 2 346 352 T3

9. Composición según una de las reivindicaciones precedentes que contiene un (co)polímero de

C.1 el 50 al 99% en peso referido al (co)polímero de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico y

C.2 el 1 al 50% en peso referido al copolímero de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que para modificar el compuesto en capas mediante un proceso en masa fundida sin disolvente

(1) en una primera etapa, el compuesto en capas se mezcla con poli(óxido de alquileno) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol o una mezcla de poli(óxido de alquileno) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol y al menos otro polímero orgánico,

(2) en una segunda etapa, la mezcla se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del poli(óxido de alquileno) usado con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 mol o de la mezcla de polímeros usada de poli(óxido de alquileno) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol y al menos otro polímero orgánico.

11. Composición según una de las reivindicaciones precedentes que contiene aditivos seleccionados de al menos uno del grupo de los agentes ignífugos, agentes antigoteo, agentes lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo, colorantes y pigmentos.

12. Procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas a partir de composiciones según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque

(i) en una primera etapa, el compuesto en capas se modifica con poli(óxido de alquileno) con un peso molecular ponderado medio de 106 a 20000 g/mol mediante un proceso en masa fundida sin disolvente,

(ii) en una segunda etapa, la mezcla madre del compuesto en capas obtenida de (i) se mezcla con el componente (A) y dado el caso otros componentes seleccionados del grupo de (B), (C), (E), (F) y (G) y

(iii) en una tercera etapa, la mezcla de (ii) se combina en masa fundida y se extruye en masa fundida a temperaturas de 200°C a 300°C.

13. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de cuerpos moldeados.

14. Cuerpos moldeados que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Cuerpos moldeados según la reivindicación 14, **caracterizados** porque el cuerpo moldeado es una parte de un vehículo, vehículo sobre raíles, aeronave o vehículo acuático o una carcasa de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasa para aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasa y revestimiento de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasa para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles de pared planos, carcasa para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte calorifugados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baños, rejilla de protección para orificios de ventilación o una carcasa para útiles de jardinería.