



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 509**

51 Int. Cl.:
C08K 5/523 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00916940 .0**
86 Fecha de presentación : **14.03.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1169385**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2002**

54 Título: **Masas de moldeo de policarbonato ignífugas, modificadas con polímeros de injerto.**

30 Prioridad: **27.03.1999 DE 199 14 137**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

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

72 Inventor/es: **Eckel, Thomas;**
Zobel, Michael;
Wittmann, Dieter;
Derr, Torsten y
Keller, Bernd

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

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

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo de policarbonato ignífugas, modificadas con polímeros de injerto.

5 La presente invención se refiere a masas de moldeo de policarbonato ignífugas, modificadas con polímero de injerto, que contienen compuestos del fósforo y poliolefinas fluoradas especialmente preparadas, que presentan una excelente protección contra la llama y propiedades mecánicas muy buenas tales como resiliencia con entalla, dilatación a la rotura y un comportamiento al agrietado bajo tensión muy bueno.

10 Los difosfatos son conocidos como aditivos protectores contra la llama. En la publicación JA 59 202 240 se describe la obtención de un producto de este tipo constituido por oxiclорuro de fósforo, fenoles tales como hidroquinona o bisfenol A y monofenoles tales como fenol o cresol. Estos difosfatos pueden emplearse en poliamidas o en policarbonato a modo de agentes protectores contra la llama. Sin embargo no se encuentra en estas citas literarias ninguna indicación sobre la resistencia a la deformación térmica mejorada mediante la adición de fosfatos oligómeros a las
15 masas de moldeo de policarbonato.

La publicación EP 0 363 608 describe mezclas polímeras ignífugas constituidas por policarbonato aromático, copolímero de tipo estireno o copolímero de injerto así como fosfatos oligómeros como agentes protectores contra la llama. En general se indica que pueden agregarse polímeros de tetrafluoretileno.

20 En la publicación EP-A 0 767 204 se describen mezclas ignífugas de óxido de poli-fenileno (PPO) o bien de policarbonato, que contienen como agentes protectores contra la llama una mezcla constituida por oligofosfatos (tipo bisfenol A (BPA)-oligofosfato) y monofosfatos. Elevados contenidos en agentes protectores contra la llama conducen a propiedades mecánicas desfavorables (resiliencia con entalla, comportamiento al agrietado bajo tensión) y reducen la resistencia a la deformación térmica.

La publicación EP-A 0 611 798 y la publicación WO 96/27600 describen masas de moldeo, que contienen, además de policarbonato, ésteres del ácido fosfórico oligómeros, alquilados en el extremo de la cadena del tipo BPA. Debido a la alquilación se requieren elevadas proporciones para la obtención de una protección eficaz contra la llama, lo cual es muy desfavorable para muchas propiedades de aplicación industrial (mecánica, resistencia a la deformación
30 térmica).

En la publicación EP-A 0 754 531 se describen masas de moldeo reforzadas de PC/ABS, que son adecuadas para piezas de precisión. Como agentes protectores contra la llama se emplean, entre otros, también oligofosfatos del tipo BPA. Las elevadas proporciones de cargas tienen un efecto muy desfavorable sobre las propiedades mecánicas tales como la dilatación a la rotura o la resiliencia con entalla.

La publicación EP-A 771 851 describe masas de moldeo, que contienen policarbonato aromático, polímero de injerto a base de caucho diénico, copolímero de SAN, un fosfato y polímeros de tetrafluoretileno, teniendo el policarbonato pesos moleculares variables. Como ventaja se cita la resistencia contra la pérdida de resiliencia, frente al calor y a la humedad.

En la publicación EP-A 755 977 se describen mezclas polímeras constituidas por policarbonato aromático, copolímero de injerto con un contenido en caucho menor que el 25% así como fosfatos oligómeros con un contenido en cargas menor que el 8% y un valor N de $N = 1 - 35$ como aditivos protectores contra la llama. Mediante la limitación de la proporción de los fosfatos, como agentes protectores contra la llama, deben esperarse graves inconvenientes en lo referente a la protección contra la llama.

La publicación EP-A 747 424 describe resinas termoplásticas que contienen compuestos de fosfato con un peso molecular aproximadamente de 500 hasta 2.000 y compuestos de fosfato con un peso molecular de aproximadamente 2.300 hasta 11.000 como agentes protectores contra la llama, enumerándose una pluralidad de resinas termoplásticas. En este caso pueden presentarse también inconvenientes debido a los elevados pesos moleculares de los agentes protectores contra la llama.

La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición masas de moldeo de PC protegidas contra la llama, modificadas con polímero de injerto, que se caracterizan por una elevada resistencia a la deformación térmica y por propiedades mecánicas muy buenas, una elevada medida en cuanto a la protección contra la llama y un comportamiento al agrietado bajo tensión muy bueno. De este modo, estas masas de moldeo son especialmente adecuadas para aquellas aplicaciones en las que pueda presentarse un contacto con medios especiales tales como, por ejemplo, disolventes,
60 lubricantes, agentes de limpieza, etc.

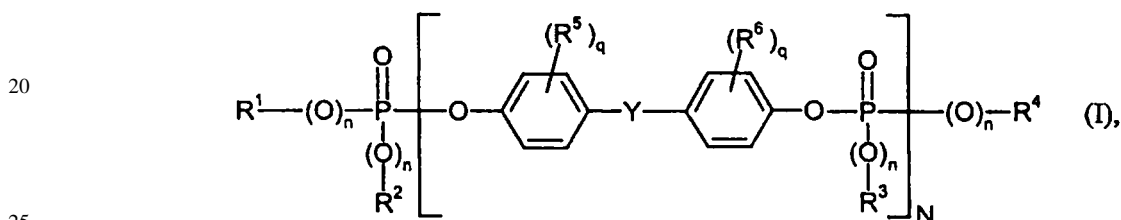
Se ha encontrado ahora que las masas de moldeo de policarbonato, modificadas con polímero de injerto, que contienen compuestos del fósforo y preparaciones especiales de poliolefinas fluoradas, presentan el perfil deseado de propiedades.

65 El objeto de la invención son, por lo tanto, masas de moldeo de policarbonato, modificadas con polímero de injerto, que contienen

ES 2 267 509 T3

Son preferentes las masas de moldeo termoplásticas que contienen

- A) desde 40 hasta 99, partes en peso de policarbonato aromático y/o de poliéstercarbonato,
- 5 B) desde 0,5 hasta 60 partes en peso de polímero de injerto de
- B.1) desde 5 hasta 95% en peso de uno o varios monómeros vinílicos sobre
- B.2) desde 95 hasta 5% en peso de una o varias bases para el injerto con una temperatura de transición vítrea <10°C,
- 10 C) desde 0 hasta 45 partes en peso de, al menos, un polímero termoplástico, elegido del grupo de los (co)polímeros vinílicos y de los tereftalatos de polialquileno,
- 15 D) desde 0,5 hasta 20 partes en peso de un compuesto del fósforo de la fórmula (I)



en la que

- 30 R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, substituido en caso dado por halógeno, significan cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, arilo con 6 a 10 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno y/o por alquilo,
- 35 n significan, independientemente entre sí, 0 o 1,
- q significan, independientemente entre sí, 0, 1, 2, 3 o 4,
- N significa desde 0,9 hasta 10,
- 40 R⁵ y R⁶ significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno,
- Y significa alquilideno con 1 a 7 átomos de carbono, alquilenos con 1 a 7 átomos de carbono, cicloalquileno con 5 a 12 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 12 átomos de carbono, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- o -CO-,

45 y

- E) poliolefina fluorada o mezcla de poliolefinas fluoradas
- 50 1) como mezcla coagulada con, al menos, uno de los componentes A o C, mezclándose la poliolefina fluorada E o la mezcla de poliolefinas, como emulsión, con, al menos, una emulsión del componente A o C y, a continuación, se coagula
- o
- 55 2) como premezcla-madre con, al menos, uno de los componentes A hasta C, mezclándose la poliolefina fluorada E, en estado de polvo, con un polvo o con un granulado, al menos, de uno de los componentes A hasta C y se amasa en fusión.

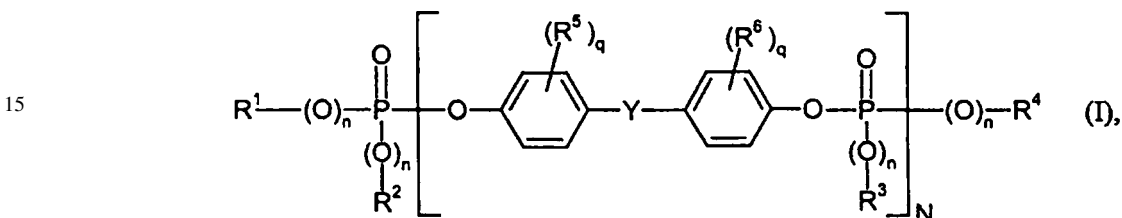
Son preferentes las masas de moldeo termoplásticas que contienen

- 60 A) desde 40 hasta 99, preferentemente desde 60 hasta 98,5 partes en peso de policarbonato aromático y/o de poliéstercarbonato,
- B) desde 0,5 hasta 60, preferentemente desde 1 hasta 40, especialmente desde 2 hasta 25 partes en peso de polímero de injerto de
- 65 B.1) desde 5 hasta 95, preferentemente desde 30 hasta 80% en peso de uno o varios monómeros vinílicos sobre

B.2) desde 95 hasta 5, preferentemente desde 20 hasta 70% en peso de una o varias bases para el injerto con una temperatura de transición vítrea $<10^{\circ}\text{C}$, preferentemente $<0^{\circ}\text{C}$, de forma especialmente preferente $<-20^{\circ}\text{C}$,

5 C) desde 0 hasta 45, preferentemente desde 0 hasta 30, de forma especialmente preferente desde 2 hasta 25 partes en peso de, al menos, un polímero termoplástico, elegido del grupo de los (co)polímeros vinílicos y de los tereftalatos de polialquilenos,

10 D) desde 0,5 hasta 20 partes en peso, preferentemente desde 1 hasta 18 partes en peso, de forma especialmente preferente desde 2 hasta 16 partes en peso de un compuesto del fósforo de la fórmula (I)



20 en la que R^1 hasta R^6 , Y, n, N y q tienen el significado anteriormente indicado.

E) desde 0,01 hasta 3, preferentemente desde 0,05 hasta 2, de forma especialmente preferente desde 0,1 hasta 0,8 partes en peso de poliolefina fluorada como

25 E.1) mezcla coagulada con, al menos, uno de los componentes A hasta C, mezclándose la poliolefina fluorada o la mezcla de poliolefinas E, en estado de emulsión, con al menos una emulsión de los componentes A hasta C y, a continuación, se coagula

30 o

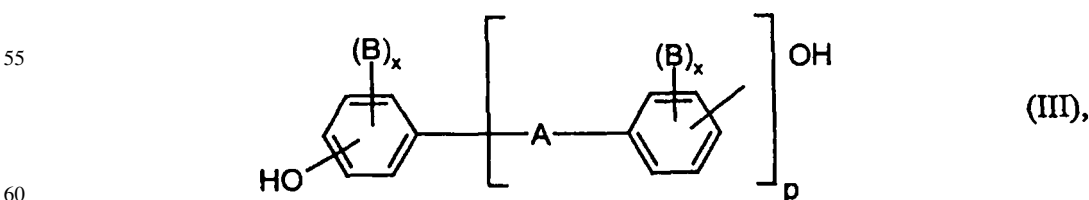
E.2) a modo de premezcla-madre con al menos uno de los componentes A hasta C, mezclándose la poliolefina fluorada o la mezcla de poliolefinas E, en estado de polvo, con un polvo o con un granulado de, al menos, uno de los componentes A hasta C y se amasa en fusión.

35 **Componente A**

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

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

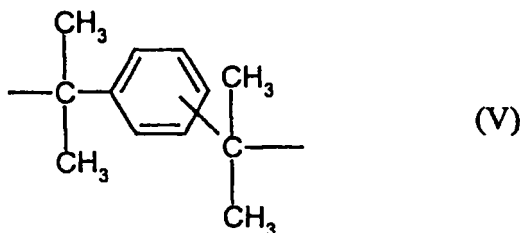
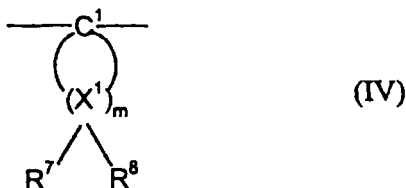
50 Preferentemente, los difenoles, para la obtención de los policarbonatos aromáticos y/o de los poliéstercarbonatos aromáticos, son aquellos de la fórmula (III)



60 en la que

A significa un enlace sencillo, alquilenos con 1 a 5 átomos de carbono, alquilideno con 2 a 5 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono, $-\text{O}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, arileno con 6 a 12 átomos de carbono, sobre el que pueden estar condensados otros anillos aromáticos, que contengan, en caso dado, heteroátomos,

o un resto de la fórmula (IV) o (V)



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

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

30 p significa 1 o 0, y

R^7 y R^8 , que pueden elegirse individualmente para cada X^1 , significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

35 X^1 significa carbono y

m significa un número entero desde 4 hasta 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que R^7 y R^8 signifiquen simultáneamente alquilo, al menos en uno de los átomos X^1 .

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

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

50 Es especialmente preferente el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A).

Los difenoles pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas arbitrarias.

55 Los difenoles son conocidos por la literatura o pueden obtenerse según procedimientos conocidos por la literatura.

60 Los interruptores de cadenas adecuados para la obtención de los policarbonatos termoplásticos, aromáticos, son, por ejemplo, el fenol, el p-clorofenol, el p-terc.-butilfenol o el 2,4,6-tribromofenol, así como también los alquilfenoles de cadena larga tal como el 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según la publicación DE-OS 2 842 995 o los monoalquilfenoles o bien los dialquilfenoles con un total de 8 hasta 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como el 3,5-di-terc.-butilfenol, el p-iso-octilfenol, el p-terc.-octilfenol, el p-dodecilfenol y el 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y el 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad, a ser empleada, de los interruptores de cadenas supone, en general, entre un 0,5% en moles y un 10% en moles, referido a la suma en moles de los difenoles empleados en cada caso.

65 Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, tienen pesos moleculares medios en peso (M_w , medidos, por ejemplo, mediante ultracentrifugación o por medio de la dispersión de la luz) desde 10.000 hasta 200.000, preferentemente desde 20.000 hasta 80.000.

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

Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como también los copolicarbonatos. Para la obtención de copolicarbonatos, según la invención, según el componente A, puede emplearse también desde un 1 hasta un 25% en peso, preferentemente desde un 2,5 hasta un 25% en peso (referido a la cantidad total en difenoles empleados) de polidiór-ganosiloxanos con grupos extremos hidroxi-ariloxi. Estos son conocidos (véase por ejemplo la patente norteamericana US 3 419 634) o pueden prepararse según procedimientos conocidos por la literatura. La obtención de los copolicarbonatos, que contienen polidiór-ganosiloxano, se describe, por ejemplo, en la publicación DE-OS 3 334 782.

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

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

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

En la obtención de los poliéstercarbonatos se emplea, concomitantemente, además un halogenuro de carbonilo, preferentemente fosgeno como derivado ácido bifuncional.

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

La cantidad de los interruptores de cadena supone, respectivamente, desde un 0,1 hasta un 10% en moles, referido en el caso de los interruptores de cadenas fenólicos, a los moles de difenoles y, en el caso de los interruptores de cadenas de cloruro de ácidos monocarboxílicos, a los moles de los dicloruros de los ácidos dicarboxílicos.

Del mismo modo, los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

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

Como agentes ramificadores pueden emplearse, por ejemplo, cloruros de carbonilo trifuncionales o con una funcionalidad mayor que 3, tales como el tricloruro del ácido trimésico, el tricloruro del ácido cianúrico, el tetracloruro del ácido 3,3',-4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, el tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico o el tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades desde 0,01 hasta 1,0% en moles, (referido a los dicloruros de los ácidos dicarboxílicos empleados), o fenoles trifuncionales o con una funcionalidad mayor que 3, tales como la fluoroglucina, el 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, el 4,4-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, el 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, el 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, el tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, el 2,2-bis[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, el 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, el tetra-(4-hidroxifenil)-metano, el 2,6-bis(2-hidroxil-5-metil-bencil)-4-metilfenol, el 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, el tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, el 1,4-bis-[4,4'-dihidroxifenil]-benceno en cantidades desde 0,01 hasta 1,0% en moles, referido a los difenoles empleados. Los agentes de ramificado fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agentes de ramificado de cloruro de acilo pueden incorporarse junto con los dicloruros de acilo.

En los poliéstercarbonatos aromáticos, termoplásticos, la proporción en unidades estructurales de carbonato puede variar de manera arbitraria. Preferentemente la proporción en grupos carbonato es de hasta un 100% en moles, especialmente de hasta un 80% en moles, de forma especialmente esencialmente preferente de hasta un 50% en moles, referido a la suma de los grupos éster y de los grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como también la proporción de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o distribuida estadísticamente en el policondensado.

La viscosidad en solución relativa (η_{rel}) de los policarbonatos aromáticos y de los poliéstercarbonatos se encuentra en el intervalo desde 1,18 hasta 1,4, preferentemente desde 1,22 hasta 1,3 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o de poliéstercarbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25°C).

ES 2 267 509 T3

Los policarbonatos y los poliéstercarbonatos aromáticos, termoplásticos, pueden emplearse solos o en mezcla arbitraria entre sí.

Componente B

El componente B abarca uno o varios polímeros de injerto y

B.1 desde 5 hasta 95, preferentemente desde 30 hasta 80% en peso, de al menos, un monómero vinílico sobre

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

La base para el injerto B.2 tiene, en general, un tamaño medio de las partículas (valor d_{50}) desde 0,05 hasta 5 μm , preferentemente desde 0,10 hasta 0,5 μm , de forma especialmente preferente desde 0,20 hasta 0,40 μm .

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas constituidas por

B.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de vinilaromatos y/o vinilaromatos substituidos en el núcleo (tales como, por ejemplo, el estireno, el α -metilestireno, el p-metilestireno, el p-cloroestireno) y/o (met)acrilatos de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) (tales como por ejemplo el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo) y

B.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo) y/o (met)acrilatos de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) (tales como por ejemplo el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato t-butilo) y/o derivados (tales como los anhídridos y las imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo el anhídrido del ácido maléico y la N-fenil-maleinimida).

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

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

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

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

Es especialmente preferente un caucho puro de polibutadieno.

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

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

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

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

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

ES 2 267 509 T3

de halógenoalquilo, preferentemente ésteres de halógeno-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, tales como el acrilato de cloroetilo así como las mezclas de estos monómeros.

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

Los monómeros reticulantes, preferentes, son el metacrilato de alilo, el metacrilato de etilenglicol, el ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos, que presenten al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

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

En el caso de los monómeros reticulantes, cíclicos, con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados, es ventajoso limitar la cantidad por debajo de un 1% en peso de la base para el injerto B.2.

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

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

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

El tamaño medio de las partículas d_{50} es el diámetro, por encima y por debajo del cual, se encuentra, respectivamente, el 50% en peso de las partículas. Este puede determinarse con ayuda de la medida por ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1706).

40 Componente C

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

Como (co)polímeros vinílicos C.1 son adecuados los polímeros de, al menos, un monómero del grupo formado por los vinilaromatos, los cianuros de vinilo, (nitrilos insaturados), los (met)acrilatos de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono), los ácidos carboxílicos insaturados así como los derivados (tales como anhídridos y amidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Siendo especialmente adecuados los (co)polímeros constituidos por

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

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

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

Es especialmente preferente el copolímero formado por C.1.1 estireno y por C.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros según C.1 son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización por medio de radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros tienen, preferentemente, pesos moleculares \bar{M}_w (promedio en peso, determinado mediante dispersión de la luz o por sedimentación) comprendidos entre 15.000 y 200.000.

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

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

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

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

Los tereftalatos de polialquileno pueden ramificarse mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri o tetraivalentes o de ácidos carboxílicos tri o tetrabásicos, por ejemplo según las publicaciones DE-OS 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Ejemplos preferentes de agentes ramificadores son el ácido trimésico, el ácido trimelítico, el trimetiletano y el trimetilolpropano y la pentaeritrita.

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

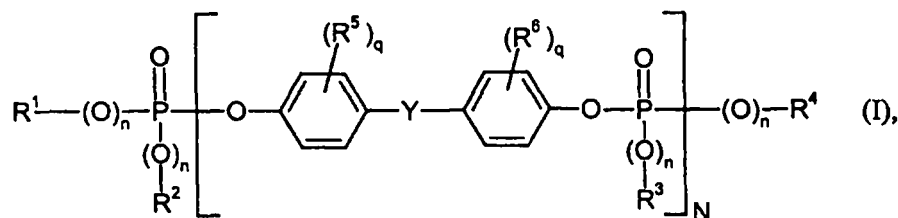
Las mezclas de los tereftalatos de polialquileno contienen desde un 1 hasta un 50% en peso, preferentemente desde un 1 hasta un 30% en peso de tereftalato de polietileno y desde un 50 hasta un 99% en peso, preferentemente desde un 70 hasta un 99% en peso de tereftalato de polibutileno.

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

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

Componente D

Las masas de moldeo, según la invención, contienen, como agentes protectores contra la llama, compuestos del fósforo según la fórmula (I),



en la que los restos tienen el significado anteriormente indicado.

Los compuestos del fósforo, adecuados, según la invención, según el componente D son conocidos en general (véase por ejemplo Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, tomo, 18, página 301 y siguientes; 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo 12/1, página 43; Beistein, tomo 6, página 177).

ES 2 267 509 T3

Los substituyentes, preferentes, R^1 hasta R^4 , abarcan metilo, butilo, octilo, cloroetilo, 2-cloropropilo, 2,3-dibromopropilo, fenilo, cresilo, cumilo, naftilo, clorofenilo, bromofenilo, pentaclorofenilo y pentabromofenilo. Son especialmente preferentes metilo, etilo, butilo, fenilo y naftilo.

5 Los grupos aromáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar substituidos por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Los restos arilo, especialmente preferentes, son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, así como, también, los derivados clorados y bromados de los mismos.

Preferentemente, R^5 y R^6 significan, independientemente entre sí, metilo o bromo.

10 Preferentemente, Y significa alquileo con 1 a 7 átomos de carbono, especialmente significa isopropilideno o metileno.

En la fórmula (I), n, pueden ser, independientemente entre sí, 0 o 1, preferentemente n es igual a 1.

15 q puede ser 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente q es 0, 1 o 2, de forma especialmente preferente q = 0.

N puede tomar valores desde 0,9 hasta 10, preferentemente desde 0,95 hasta 5, especialmente desde 1 hasta 3. Como componentes D, según la invención, pueden emplearse también mezclas de diversos fosfatos. En este caso, N es un valor medio. En esta mezcla pueden estar contenidos, también, compuestos monofosforados ($N=O$).

20 Los valores medios de N pueden determinarse, por la obtención, a través de medios adecuados [cromatografía gaseosa (GC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de permeación de gel (GPC)], de la composición de la mezcla de los fosfatos (distribución de los pesos moleculares) y calculándose, a partir de la misma, los valores medios para N.

Componente E

A modo de otros componentes pueden agregarse poliolefinas fluoradas.

30 Las poliolefinas fluoradas E son de elevado peso molecular y tienen temperaturas de transición vítrea situadas por encima de -30°C , por regla general por encima de 100°C , contenidos en flúor, preferentemente desde un 65 hasta un 76, especialmente desde un 70 hasta un 76% en peso, diámetros medios de las partículas d_{50} desde 0,05 hasta 1.000, preferentemente desde 0,08 hasta $20\text{ }\mu\text{m}$. En general, las poliolefinas fluoradas E tienen una densidad de 1,2 hasta $2,3\text{ g/cm}^3$. Las poliolefinas fluoradas E, preferentes, son el politetrafluoretileno, el fluoruro de polivinilideno, los copolímeros de tetrafluoretileno/hexafluoropropileno y de etileno/tetrafluoretileno. Las poliolefinas fluoradas son conocidas (véase la publicación "Vinyl and Related Polymers" de Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, páginas 484-494; "Fluoropolymers" de Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, tomo 13, 1970, páginas 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, tomo 47, Nr.10 A, octubre 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, página 134 y 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, octubre 1975, tomo 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, páginas 27, 28 y 472 y US-PS 3 671 487, 3 723 373 y 3 838 092).

45 Estas pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización de tetrafluoretileno en medio acuoso con un catalizador formador de radicales libres, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, de potasio o de amonio, a presiones desde 7 hasta 71 kg/cm^2 y a temperaturas desde 0 hasta 200°C , preferentemente a temperaturas desde 20 hasta 100°C . (Para mayores detalles véase, por ejemplo, la patente norteamericana US 2 393 967). Según la forma de aplicación, la densidad de estos materiales puede encontrarse entre $1,2$ y $2,3\text{ g/cm}^3$, el tamaño medio de las partículas entre $0,5$ y $1.000\text{ }\mu\text{m}$.

50 Las poliolefinas fluoradas E, preferentes según la invención, se emplean en forma de emulsión con un diámetro medio de las partículas desde 0,05 hasta $20\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente desde 0,08 hasta $10\text{ }\mu\text{m}$, y una densidad desde $1,2$ hasta $1,9\text{ g/cm}^3$ o en forma de polvo con diámetro medio de las partículas desde 100 hasta $1.000\text{ }\mu\text{m}$ y densidades desde $2,0\text{ g/cm}^3$ hasta $2,3\text{ g/cm}^3$.

55 Según la invención, se emplearán poliolefinas fluoradas E en forma de preparaciones especiales:

E.1) como mezcla coagulada con, al menos, uno de los componentes A hasta C, mezclándose la poliolefina fluorada E o bien la mezcla de poliolefinas, como emulsión, con, al menos, una emulsión de los componentes A hasta C y, a continuación, se coagula,

60 o

E.2) como premezcla-madre con, al menos, uno de los componentes A hasta C, mezclándose la poliolefina fluorada E, como polvo, con un polvo o con un granulado de, al menos, uno de los componentes A hasta C y se amasa la fusión, en general a temperaturas desde 200°C hasta 330°C en los dispositivos usuales tales como los amasadores internos, las extrusoras o los husillos de doble árbol.

65

ES 2 267 509 T3

Las preparaciones preferentes para las poliolefinas fluoradas E son mezclas coaguladas con un polímero de injerto B o con un (co)polímero vinílico C.

5 Para la obtención de una mezcla coagulada constituida por B y E se mezcla, en primer lugar, una emulsión acuosa (latex) de un polímero de injerto B con una emulsión finamente dividida de un polímero de tetrafluoretileno E; las emulsiones adecuadas de tetrafluoretileno tienen, usualmente, contenidos en materia sólida del 30 hasta el 70% en peso, especialmente del 50 hasta el 60% en peso, preferentemente del 30 hasta el 35% en peso.

10 Los datos cuantitativos en la descripción de los componentes A, B y C no contienen la parte del polímero de injerto, (co)polímero vinílico o bien policarbonato para la mezcla coagulada según E.1 y E.2.

15 La proporción en equilibrio en la mezcla en emulsión entre el polímero de injerto B o bien el (co)polímero y la poliolefina fluorada E es de 95:5 hasta 60:40, preferentemente de 90:10 hasta 50:50. Seguidamente se coagula la mezcla en emulsión de manera conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización, secado por liofilización o coagulación mediante la adición de sales, de ácidos, de bases inorgánicos u orgánicos, de disolventes miscibles con agua, tales como los alcoholes, las cetonas, preferentemente a temperaturas desde 20 hasta 150°C, especialmente desde 50 hasta 100°C. En caso necesario puede secarse a 50 hasta 200°C, preferentemente a 70 hasta 100°C.

20 Las emulsiones adecuadas de polímero de tetrafluoretileno son productos usuales en el comercio y se ofrecen, por ejemplo, por la firma DuPont (Wilmington, Delaware, USA) como Teflon® 30 N, o por la firma Dyneon GmbH (Burgkichen, Alemania) como Hostaflon®.

25 Las preparaciones preferentes para las poliolefinas fluoradas E son, además, premezclas madre con un policarbonato A o con un polímero de injerto B o con un (co)polímero vinílico C.

En la premezcla madre, la proporción entre los componentes A, B o C y la poliolefina fluorada E es de 95:5 hasta 60:40, preferentemente de 90:10 hasta 50:50.

30 Los polvos adecuados de poliolefina fluorada son productos usuales en el comercio y se ofrecen, por ejemplo, por la firma Dupont como Teflon® CFP 6000N o por la firma Dyneon GmbH ((Burgkichen, Alemania) como Hostaflon® TF 2071.

35 Las masas de moldeo, según la invención, pueden contener, al menos, uno de los aditivos usuales, tales como los lubricantes y los agentes para el desmoldeo, por ejemplo el tetraestearato de pentaeritrita, los agentes de nucleación, los antiestáticos, los estabilizantes, las cargas y los productos reforzantes así como los colorantes y los pigmentos.

40 Las masas de moldeo cargadas o bien reforzadas pueden contener hasta un 60, preferentemente desde un 10 hasta un 40% en peso, referido a las masas de moldeo cargadas o bien reforzadas, de cargas y/o de reforzantes. Los productos reforzantes preferentes son las fibras de vidrio. Las cargas preferentes, que pueden actuar también como reforzantes, son las bolas de vidrio, la mica, los silicatos el cuarzo, el talco, el dióxido de titanio, la wollastonita.

45 Las masas de moldeo, según la invención, pueden contener hasta un 35% en peso, referido al conjunto de la masa de moldeo, de otro agente protector contra la llama, que actúe en caso dado de manera sinérgica. A manera de ejemplo, se citarán como otros agentes protectores contra la llama los compuestos orgánicos halogenados tales como el deca-bromobisfeniléter, el tetrabromobisfenol, los compuestos inorgánicos halogenados tales como bromuro de amonio, los compuestos nitrogenados tales como la melamina, las resinas de melaminaformaldehído, los hidroxicompuestos inorgánicos tales como hidróxido de Mg, de Al, los compuestos inorgánicos tales como los óxidos de antimonio, el metaborato de bario, el hidroxiantimonato, el óxido de circonio, el hidróxido de circonio, el óxido de molibdeno, el molibdato de amonio, el borato de cinc, el borato de amonio, el metaborato de bario, el talco, el silicato, el óxido de silicio y el óxido de estaño, así como compuestos de siloxano. Como agentes protectores contra la llama pueden emplearse, además, también compuestos de monofosfato, compuestos oligómeros de fosfato o mezclas de los mismos. Tales compuestos del fósforo se han descrito en las publicaciones EP-A 363 608, EP-A 345 522 y DE-OS 197 21 628.

55 Las masas de moldeo, según la invención, que contienen los componentes A hasta E y, en caso dado, otros aditivos conocidos tales como los estabilizantes, los colorantes, los pigmentos, los lubricantes y los agentes para el desmoldeo, los agentes de nucleación así como los antiestáticos, las cargas y los productos reforzantes se fabrican por mezcla, de manera conocida, de los componentes correspondientes y por amasado en fusión y extrusión en fusión a temperaturas de 200°C a 300°C en dispositivos usuales tales como los amasadores internos, las extrusoras y los usillos de doble árbol.

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

65 El objeto de la invención es, por lo tanto, también un procedimiento para la obtención de masas de moldeo.

Las masas de moldeo de la presente invención pueden emplearse para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Especialmente pueden fabricarse cuerpos moldeados mediante la colada por inyección. Ejemplos de

ES 2 267 509 T3

5 cuerpos moldeados que pueden ser fabricados son: piezas para carcasas de cualquier tipo, por ejemplo para aparatos domésticos tales como exprimidores de jugos, máquinas de café, mezcladores, para máquinas de oficina, tales como monitores, impresoras, copiadoras o placas de cobertura para el sector de la construcción civil y piezas para el sector de automóvil. Además pueden emplearse en el sector de la electrotecnia puesto que tienen propiedades eléctricas muy buenas.

Además, las masas de moldeo, según la invención, pueden emplearse por ejemplo para la fabricación de los cuerpos moldeados o bien piezas moldeadas siguientes:

- 10 1. Piezas para la construcción interna de vehículos sobre carriles
2. Tapacubos
- 15 3. Carcasas para aparatos eléctricos que contengan transformadores pequeños,
4. Carcasas para aparatos para la distribución y la transmisión de información,
5. Carcasas y revestimientos para finalidades medicinales,
- 20 6. Aparatos para masaje y carcasa para los mismos,
7. Vehículos de juguete para los niños,
8. Elementos de pared planos,
- 25 9. Carcasas para instalaciones de seguridad,
10. Parachoques traseros,
- 30 11. Recipientes de transporte termoaislantes,
12. Dispositivo para el mantenimiento o el cuidado de pequeños animales.
13. Piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de cuarto de baño.
- 35 14. Rejillas de cobertura para aperturas de ventilación,
15. Piezas moldeadas para casetas de jardín y de herramientas,
- 40 16. Carcasas para aparatos de jardinería.

Otra forma de transformación consiste en la fabricación de cuerpos moldeados mediante la embutición de placas o láminas fabricadas de antemano.

45 Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, también el empleo de las masas de moldeo, según la invención, para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo, preferentemente de los que se han citado anteriormente, así como también los cuerpos moldeados constituidos por las masas de moldeo según la invención.

Ejemplos

50 Componente A

Policarbonatos a base de bisfenol A con una viscosidad en solución relativa del 1,278, medida en cloruro de metileno a 25°C y con una concentración de 0,5 g/100 ml.

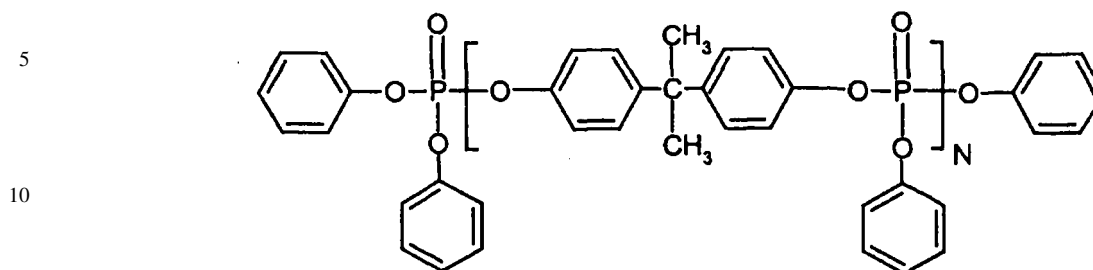
55 Componente B

60 Polímero de injerto de 40 partes en peso de estireno y de acrilonitrilo en la proporción de 73:27 sobre 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado, en forma de partículas (diámetro medio de las partículas $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$) fabricado mediante polimerización en emulsión.

Componente C

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

Componente D



15 Para la determinación del valor medio de N se determina en primer lugar la proporción de los fosfatos monómeros y oligómeros con ayuda de medidas por HPLC:

20 tipo de la columna: LiChrosorp RP-8
 eluyente en el gradiente: Acetonitrilo/agua 50:50 hasta 100:0
 concentración: 5 mg/ml.

A partir de las proporciones de los componentes individuales (mono- y oligofosfatos) se calculan a continuación, según procedimientos conocidos, los valores promedios numéricos en peso.

Componente E

E.1 (comparativo)

30 Polvo de PTFE Teflon CFP 6000 N (DuPont, Wilmington, Delaware, USA).

E.2

35 Mezclas coaguladas, constituidas por 90 partes en peso de polímero de injerto (de 40 partes en peso de estireno y de acrilonitrilo en la proporción de 73:27 sobre 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado, en forma de partículas, con un diámetro medio de las partículas $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$) y 10 partes en peso de polímero de politetrafluoretileno (Teflon® 30 N).

E.3

40 Mezcla coagulada, constituida por 80 partes en peso de polímero de injerto (como en E.2) y 20 partes en peso de polímero de politetrafluoretileno (Teflon® 30 N).

E.4

45 Mezclas coaguladas, constituidas por 50 partes en peso de (co)polímero vinílico (de estireno y de acrilonitrilo en la proporción de 72:28, viscosidad límite de 0,85 dl/g, medida en dimetilformamida a 20°C) y 50 partes en peso de polímero de politetrafluoretileno (Teflon® 30 N).

E.5

50 Premezcla madre, constituida por 80 partes en peso de polímero de injerto (de 84 partes en peso de estireno y de acrilonitrilo en la proporción de 72:28 sobre 16 partes en peso de caucho de butadieno reticulado) y 20 partes en peso de polímero de politetrafluoretileno (Teflon® CFP 6000 N).

E.6

60 Premezcla madre, constituida por 90 partes en peso de (co)polímero vinílico (de estireno y de acrilonitrilo en la proporción de 72:28, viscosidad límite de 0,55 dl/g, medida en dimetilformamida a 20°) y 10 partes en peso de polímero de politetrafluoretileno (Teflon® CFP 6000 N).

E.7

65 Premezcla madre, constituida por 90 partes en peso de policarbonato (a base de bisfenol A, con una viscosidad relativa en solución de 1,278, medida en cloruro de metileno a 25°C y a una concentración de 0,5/100 ml) y 10 partes en peso de polímero de politetrafluoretileno (Teflon® CFP 6000 N).

ES 2 267 509 T3

Obtención y ensayo de las masas de moldeo según la invención

La mezcla de los componentes, con los agentes usuales para la transformación, se lleva a cabo en una extrusora de doble árbol ZSK 32. Los cuerpos moldeados se fabrican en una máquina de colada por inyección tipo Arburg 270E a 260°C.

La determinación de la resiliencia con entalla se lleva a cabo según el método ISO 180 1A en barretas con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³ a temperatura ambiente.

La determinación de la estabilidad dimensional al calor según Vicat B se lleva a cabo según DIN 53 460 en barretas con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³.

La determinación de la dilatación a la rotura se lleva a cabo según ISO 527/DIN 53 457.

La resistencia a la llama se determina según UL94V.

El comportamiento al agrietado bajo tensión (comportamiento ESC) se ensaya en barretas con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³, temperatura de colada por inyección 260°C. Como medio de ensayo se emplea una mezcla constituida por un 60% en volumen de tolueno y un 40% en volumen de isopropanol. Las probetas se someten a una dilatación previa por medio de una plantilla en forma de arco de círculo (dilatación previa ε_x en porcentaje) y a temperatura ambiente en el medio de ensayo. El comportamiento al agrietado bajo tensión se evalúa por medio de la formación de grietas o bien de la rotura en función de la dilatación previa en el medio de ensayo.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 267 509 T3

TABLA 1

Composición y propiedades de las masas de moldeo

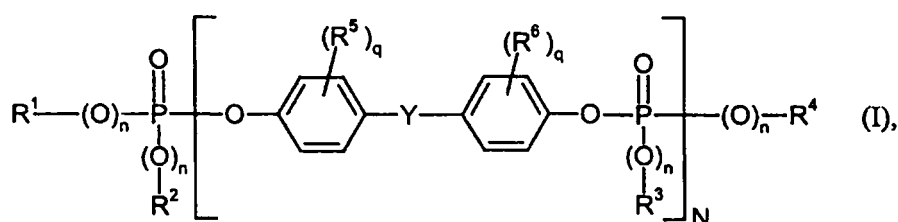
| | 1 (compara tivo) | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Componentes [partes en peso] | | | | | | | |
| A | 68,4 | 68,4 | 68,4 | 68,4 | 68,4 | 68,4 | 68,4 |
| B | 9,4 | 5,8 | 7,8 | 9,4 | 9,0 | 9,4 | 9,4 |
| C | 9,3 | 9,3 | 9,3 | 8,9 | 8,1 | 5,7 | 9,3 |
| D | 12,5 | 1,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| E.1 | 0,4 | | | | | | |
| E.2 | - | 4,0 | - | - | - | | - |
| E.3 | - | - | 2,0 | - | - | | - |
| E.4 | - | - | - | 0,8 | - | | - |
| E.5 | - | - | - | - | 2,0 | | |
| E.6 | - | - | - | - | - | 4,0 | - |
| E.7 | - | - | - | | - | | 4,0 |
| Propiedades: | | | | | | | |
| Vicat B 120 [°C] | 102 | 103 | 103 | 103 | 103 | 102 | 103 |
| a_k ISO 180 1 ^a [kJ/m ²] | 42 | 47 | 50 | 48 | 48 | 46 | 45 |
| Dilatación a la rotura [%] | 35 | 56 | 58 | 65 | 75 | 70 | 68 |
| Comportamiento ESC | 1,8 | 2,0 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,0 | 2,0 |
| Rotura ex [%] | | | | | | | |
| UL 94 V a 1,6 mm | | | | | | | |
| Evaluación | V-2 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| Tiempo total de combustión ulterior [seg.] | 47 | 29 | 27 | 22 | 19 | 28 | 26 |

Las masas de moldeo, según la invención, es decir las que se han fabricado a partir de preparaciones de PTFE especiales, se caracterizan por propiedades mecánicas claramente mejoradas (resiliencia con entalla (a_k), dilatación a la rotura), mayor resistencia al agrietado bajo tensión así como mejor protección contra la llama según UL 94 ensayo V (reducción del goteo incandescente, menor tiempo de combustión ulterior). Con este espectro de propiedades, las masas de moldeo, según la invención, son adecuadas especialmente para piezas de carcasas ignífugas con una geometría complicada, que estén sometidas a sollicitaciones mecánicas y a sollicitaciones por parte de los materiales.

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo de policarbonato modificadas con polímero de injerto, que contienen

- A) desde 40 hasta 99, partes en peso de policarbonato aromático y/o de poliéstercarbonato,
- B) desde 0,5 hasta 60 partes en peso de polímero de injerto de
- B.1) desde 5 hasta 95% en peso de uno o varios monómeros vinílicos sobre
- B.2) desde 95 hasta 5% en peso de una o varias bases para el injerto con una temperatura de transición vítrea $<10^{\circ}\text{C}$,
- C) desde 0 hasta 45 partes en peso de, al menos, un polímero termoplástico, elegido del grupo de los (co)polímeros vinílicos y de los tereftalatos de polialquilenos,
- D) desde 0,5 hasta 20 partes en peso de un compuesto del fósforo de la fórmula (I)



en la que

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, sustituido en caso dado por halógeno, significan cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, arilo con 6 a 10 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono, sustituidos respectivamente en caso dado por halógeno y/o por alquilo,

n significan, independientemente entre sí, 0 o 1,

q significan, independientemente entre sí, 0, 1, 2, 3 o 4,

N significa desde 0,9 hasta 10,

R^5 y R^6 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno,

Y significa alquilideno con 1 a 7 átomos de carbono, alquilenos con 1 a 7 átomos de carbono, cicloalquileno con 5 a 12 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 12 átomos de carbono, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ o $-\text{CO}-$,

y

F) poliolefina fluorada o mezcla de poliolefinas fluoradas

- 1) como mezcla coagulada con, al menos, uno de los componentes A o C, mezclándose la poliolefina fluorada E o la mezcla de poliolefinas, como emulsión, con, al menos, una emulsión del componente A o C y, a continuación, se coagula

o

- 2) como premezcla-madre con, al menos, uno de los componentes A hasta C, mezclándose la poliolefina fluorada E, en estado de polvo, con un polvo o con un granulado, al menos, de uno de los componentes A hasta C y se amasa en fusión, en general a temperaturas desde 200 hasta 330°C en los dispositivos usuales tales como los amasadores internos, las extrusoras o los usillos de doble árbol.

2. Masas de moldeo según la reivindicación 1, que contienen desde 0,01 hasta 3 partes en peso de la poliolefina fluorada en forma de una mezcla coagulada (componente E.1) o como premezcla madre (componente E.2).

3. Masas de moldeo según la reivindicación 2, que contienen desde 0,05 hasta 2 partes en peso de poliolefina fluorada en forma de una mezcla coagulada (componente E.1) o como premezcla madre (componente E.2).

ES 2 267 509 T3

4. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, en las que, en la fórmula (I), N significa un valor medio desde 0,09 hasta 5.

5. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, en las que, en la fórmula (I), N significa un valor medio desde 1 hasta 3.

6. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, que contienen uno o varios polímeros de injerto de

B.1 desde 5 hasta 95% en peso, al menos, de un monómero vinílico sobre

B.2 desde 95 hasta 5% en peso de una o varias bases para el injerto con temperaturas de transición vítrea $<10^{\circ}\text{C}$.

7. Masas de moldeo según la reivindicación 6, que contienen, como monómero vinílico B.1, mezclas constituidas por

B.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de vinilaromatos y/o de vinilaromatos substituidos en el núcleo y/o de (met)acrilatos de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) y

B.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros vinílicos y/o de (met)acrilatos de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

8. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, que contienen como base para el injerto B.2, un caucho diénico, un caucho de acrilato, un caucho de silicona o un caucho de etileno-propileno-dieno o mezclas de los mismos.

9. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, en las que Y, en la fórmula (I), significa isopropilideno o metileno.

10. Masas de moldeo según la reivindicación 9, en las que Y, en la fórmula (I), significa isopropilideno.

11. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, que contienen (co)polímeros vinílicos de, al menos, un monómero del grupo de los vinilaromatos, de los cianuros de vinilo, de los (met)acrilatos de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono), de los ácidos carboxílicos insaturados, así como de los derivados de los ácidos carboxílicos insaturados (como los anhídridos y las imidas).

12. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, que contienen, al menos, un aditivo del grupo de los estabilizantes, de los pigmentos, de los agentes para el desmoldeo, de los agentes auxiliares de la fluencia y/o de los antiestáticos, de las cargas y de los productos reforzantes.

13. Empleo de las masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes para la fabricación de cuerpos moldeados.

14. Cuerpos moldeados, obtenibles a partir de las masas de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes.