



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 841**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02712905 .5**
86 Fecha de presentación : **13.02.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1373408**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Composiciones de policarbonato ignífugas con resistencia acrecentada a los productos químicos.**

30 Prioridad: **26.02.2001 DE 101 09 224**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

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

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

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

Composiciones de policarbonato ignífugas con resistencia acrecentada a los productos químicos.

La invención se refiere a composiciones de policarbonato, ignífugas y resilientes, con una estabilidad acrecentada frente a los productos químicos y a los cuerpos moldeados fabricados a partir de las mismas.

Las mezclas, que contienen policarbonatos, copolímeros de injerto, tales como ABS, así como copolímeros a base de estireno, se emplean para muchas aplicaciones, por ejemplo, en el sector del automóvil, eléctrico y en la tecnología de los sistemas de datos o en el sector del hogar o del deporte. Para muchos campos de aplicación se ignifugan los materiales sintéticos. En el caso de determinadas aplicaciones, especialmente en sectores en los cuales entren en contacto directo los materiales sintéticos con productos químicos tales como disolventes, grasas, aceites, ácidos o agentes de limpieza, es necesario, además, que éstos presenten, además de un excelente comportamiento de resistencia a la llama, también una excelente estabilidad al agrietado bajo tensión (es decir un buen comportamiento ESC). Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de las piezas para carcasas de máquinas para oficina y en máquinas para pastelería, que frecuentemente están sometidas al efecto de grasas y aceites o bien a los disolventes contenidos por los mismos. Los materiales sintéticos, empleados para esta finalidad, tienen que cumplir determinados niveles de protección contra los incendios. De este modo es necesario, por ejemplo, para determinadas aplicaciones de pared delgada, que las piezas de la carcasa superen el ensayo de resistencia a la llama según UL94 V con espesores de pared menores que 1,6 mm con la nota "V0".

Con el fin de influenciar específicamente, la resistencia a la llama así como las propiedades mecánicas y reológicas de las composiciones de policarbonato, se añaden a las composiciones determinados productos auxiliares tales como agentes protectores contra la llama, plastificantes o material inorgánicos. Los productos auxiliares individuales tienen un efecto frecuentemente contrapuesto sobre varias propiedades del material. A modo de ejemplo, con la mejora de la aptitud a la fluencia de una masa de moldeo de policarbonato, mediante la adición de plastificantes, por regla general, se produce un empeoramiento de la resistencia a la deformación por el calor, por ejemplo, medida según Vicat B. Por lo tanto se ha revelado como difícil fabricar composiciones de policarbonato adecuadas con un perfil de propiedades equilibrado.

Se conocen composiciones ignífugas de policarbonato/ABS por un gran número de aplicaciones. De este modo, por ejemplo, las publicaciones US-A 5 157 065, US-A 5 204 394 y US-A 5 672 645 describen masas ignífugas de policarbonato/ABS, que contienen, a modo de agentes protectores contra la llama, compuestos orgánicos del fósforo tales como ésteres del ácido monofosfórico, ésteres del ácido oligofosfórico o mezclas de los mismos así como, a modo de agentes antigoteo, poliolefinas fluoradas. Las masas de moldeo, descritas en estas publicaciones, reciben en el ensayo de combustión UL94 V, una evaluación V0 con un espesor de pared de 1,6 mm. Para algunas aplicaciones, tales como, por ejemplo, determinadas piezas de pared delgada para carcasas, esta clasificación no es suficiente frecuentemente. En este caso se exige cada vez más una evaluación V0 incluso con espesores de pared menores que 1,6 mm con buenas propiedades simultáneas, mecánicas y reológicas, así como con una excelente resistencia a los productos químicos.

Se conocen por la publicación WO 99/07782 A masas de moldeo, protegidas contra la llama, de policarbonato/ABS, que contienen un compuesto oligómero de ésteres del ácido fosfórico a base de bisfenol-A y un compuesto inorgánico, muy finamente dividido. Las masas de moldeo descritas se caracterizan por propiedades mecánicas mejoradas (resiliencia con entalla, comportamiento al agrietado bajo tensión) con una buena resistencia a la deformación por el calor. Sin embargo estas masas de moldeo tienen el inconveniente de que no se consigue una resistencia a la llama suficiente con espesores de pared menores que 1,6 mm, como los que se requieren para las aplicaciones de pared delgada.

En la publicación EP-A 0 780 438 se propone, para mejorar la resistencia a la llama, la tenacidad y la aptitud a la fluencia de masas de moldeo de policarbonato/ABS, añadirles, además de un compuesto del fósforo, exento de halógeno, a modo de agente protector contra la llama, un polihidroxietéer como sinérgico para la protección contra la llama. Como compuestos del fósforo se emplean, preferentemente ésteres monómeros del ácido organofosfórico o aquellos ésteres oligómeros del ácido organofosfórico que se deriven de la resorcina y de la hidroquinona. Las masas de moldeo descritas se caracterizan por una actitud a la fluencia y una resistencia al impacto, mejoradas, así como por una menor tendencia a la formación de grietas bajo sollicitación por impacto. Por los ejemplos se deduce que, en las masas de moldeo de policarbonato/ABS fabricadas, se reducen ciertamente, mediante la adición del polihidroxietéer, los tiempos de propagación de la composición del ensayo UL94 V, con un espesor de pared 1,7 mm, sin embargo no se consigue la evaluación V0 con valores mayores que 50 segundos. El inconveniente de las masas de moldeo descritas consiste además en que presentan una resistencia a los disolventes insuficientes (comportamiento ESC).

En la publicación US-A 5 849 827 se describen finalmente masas de moldeo de policarbonato/ABS, que se han ignifugado, en las cuales se consigue una reducción del tiempo de propagación de la combustión mediante la adición de pequeñas cantidades de un polvo inorgánico en forma nanodistribuida.

El inconveniente de las masas de moldeo ignífugas de policarbonato/ABS conocidas por el estado de la técnica, consiste en que tiene una resistencia a la llama demasiado baja con pequeños espesores de pared o, cuando están ignifugadas de manera suficiente, tienen propiedades mecánicas y/o reológicas insuficientes, tales como aptitud a la fluencia y/o una resistencia a la deformación por el calor demasiado reducido. Especialmente se ha revelado como

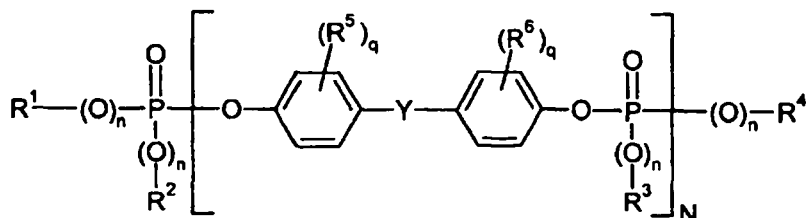
ES 2 284 841 T3

extraordinariamente difícil la fabricación de composiciones de policarbonato/ABS suficientemente protegidas contra la llama, que presenten, además de una buena aptitud a la fluencia, tenacidad y resistencia a la deformación por el calor, también una estabilidad suficiente frente a los disolventes (es decir un buen comportamiento ESC).

- 5 La tarea de la invención consiste en poner a disposición una composición de policarbonato, protegida contra la llama, con un comportamiento ESC claramente mejorado al mismo tiempo que con una buena tenacidad, una elevada resistencia a la deformación por el calor y un buen comportamiento a la transformación. Las composiciones de poli-carbonato deben alcanzar también la evaluación V0 en el ensayo de resistencia a la llama UL94 V, con espesores de pared menores que 1,6 mm. Deben caracterizarse por una buena aptitud a la fluencia y no deben conducir a depósitos
10 indeseados sobre los útiles durante la transformación mediante el procedimiento de colada por inyección, debido a los sangrados del aditivo protector contra la llama, el denominado "Juicing".

Esta tarea se resuelve, según la invención, por medio de una composición de policarbonato, que contiene

- 15 (A) al menos un policarbonato y/o poliéstercarbonato aromático,
(B) al menos un polímero de injerto
B.1 desde un 5 hasta un 95% en peso de una mezcla formada por
20 B.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de hidrocarburos vinílicos y/o hidrocarburos vinílicos substituidos en el núcleo y
B.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros de vinilo
25 sobre
B.2 desde un 95 hasta un 5% en peso de una o varias bases para el injerto elegidas del grupo constituido por cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, cauchos de poliuretano, de silicona, de cloropreno y
30 de etileno/acetato de vinilo con temperaturas de transición vítrea < 10°C,
(C) al menos un compuesto del fósforo de la fórmula general



45 en la que los restos

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, por halógeno, 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,

50 n significan, independientemente entre sí, 0 o 1,

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

55 N significa desde 0,5 hasta 30,

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

60 Y significa alquilideno con 1 a 7 átomos de carbono, alquilenos con 1 a 7 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 12 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 12 átomos de carbono, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- o -CO-,

(D) al menos, un agente anti-goteo y

65 (E) al menos un polihidroxietér,

ES 2 284 841 T3

(F) en caso dado, un (co)polímero vinílico termoplástico formado por

F.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de hidrocarburos vinílicos y/o hidrocarburos vinílicos substituidos en el núcleo y

F.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados).

y/o tereftalato de polialquileno,

(G) en caso dado contienen un polvo inorgánico muy finamente dividido, y

(H) en caso dado un aditivo polímero, elegido de agentes lubricantes y agentes para el desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizantes, cargas y productos de refuerzo así como colorantes y pigmentos.

Sorprendentemente se ha encontrado que, mediante la presencia simultánea de los polihidroxiéteres E y del compuesto de fósforo determinado C en la composición de policarbonato, se consigue un excelente comportamiento ESC al mismo tiempo que buenas propiedades de transformación. Sorprendentemente se ha encontrado, además, que el comportamiento ESC de composiciones análogas es claramente peor cuando se utilizan otros compuestos del fósforo, como los que se emplean en la publicación EP-A 0 780 438, por ejemplo, fosfato de trifenilo (TPP) u oligofosfato de resorcinol (RDP). Las probetas, preparadas con las composiciones de policarbonato, según la invención, alcanzan evaluaciones V0 en el ensayo UL94 V en el caso de 1,5 mm e incluso en el caso de 1,2 mm. Al mismo tiempo presentan las composiciones de policarbonato, según la invención, una estabilidad frente a las mezclas de tolueno/isopropanol bajo tensión, considerablemente mejorada, de modo que son adecuadas, por ejemplo, para la fabricación de piezas moldeadas de pared delgada, ignífugas, a las que se exigen los elevados requisitos en lo que se refiere al comportamiento ESC.

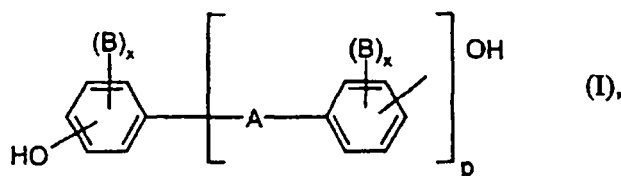
A continuación se describirán con mayor detalle los componentes empleados en la composición polímera según la invención.

Componente A

Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos, adecuados según la invención, según el componente A, son conocidos por la literatura o pueden prepararse según procedimientos conocidos por la literatura (para la obtención de los policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como las publicaciones DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la obtención de los poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, la publicación DE-A 3 077 034).

La obtención de los policarbonatos aromáticos se lleva a cabo, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de carbonilo, preferentemente fosgeno y/o con dihalogenuros de dicarbonilo aromáticos, preferentemente dihalogenuros de bencenodicarbonilo, según el procedimiento de las superficies límite, 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.

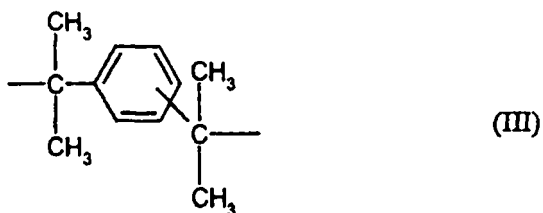
Los difenoles para la obtención de los policarbonatos aromáticos y/o de los poliéstercarbonatos aromáticos son, preferentemente, aquellos de la fórmula (I)



en la que

A significa un enlace sencillo, alquileno con 1 a 5 átomos de carbono, alquilideno con 2 a 5 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno con 6 a 12 átomos de carbono, sobre el que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contengan, en caso dado, heteroátomos,

o un resto de la fórmula (II) o (III)



B 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,

p significa 1 o 0, y

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

X¹ significa carbono y

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

Los difenoles preferentes son 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 el núcleo y/o clorados en el núcleo.

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 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona 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.

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

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

Los difenoles son conocidos por la literatura o pueden prepararse según los procedimientos conocidos por la literatura.

Los interruptores de cadenas adecuados para la obtención de los policarbonatos aromáticos, termoplásticos son, por ejemplo, el fenol, el p-clorofenol, el p-terc.-butilfenol o el 2,4,6-tribromofenol, así como también alquilfenoles de cadena larga, tal como el 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según la DE-A 2 842 005 o monoalquilfenoles o bien 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 de interruptores de cadenas empleados asciende, en general, entre 0,5% en moles y 10% en moles, referido a la suma en moles de los difenoles empleados en cada caso.

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

Los policarbonatos termoplásticos, aromáticos pueden estar ramificados de manera conocida, y concretamente, de manera preferente, mediante la incorporación de un 0,05 hasta un 2,0% en moles, referido a la suma de los difenoles

empleados, de compuestos trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres, por ejemplo, aquellos con tres y mas de tres grupos fenólicos.

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

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

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

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

En la obtención de los poliéstercarbonatos se utiliza concomitantemente, además, un halogenuro del ácido carbónico, preferentemente el fosgeno a modo de derivado de 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 de los ácidos clorocarboxílicos así como los cloruros de acilo de los ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar substituidos, en caso dado, por grupos alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono o por átomos de halógeno, así como los cloruros de los ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 hasta 22 átomos de carbono.

La cantidad de los interruptores de cadena asciende, respectivamente, desde 0,1 hasta 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.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

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

Como agentes ramificadores pueden emplearse, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres, tales como el tricloruro del ácido trimesínico, el tricloruro del ácido cianúrico, el tetracloruro del ácido 3,3',-4,4'-benzofenonatetracarboxílico, el tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 hasta 1,0% en moles, referido a los dicloruros de dicarbonilo empleados, o fenoles trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres, tales como la floroglucina, el 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2,4,4-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-iso-propil]-fenoxi)-metano, el 1,4-bis[(4,4'-dihidroxitri-fenil)-metil]-benceno, en cantidades de 0,01 hasta 1,0% en moles, referido a los difenoles empleados. Los agentes ramificadores fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agentes ramificadores de cloruro de acilo pueden incorporarse junto con los dicloruros de acilo.

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

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

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

Preferentemente, el componente A puede estar contenido, en la composición según la invención, en una cantidad desde un 5 hasta un 98,9% en peso, de forma especialmente preferente desde un 10 hasta un 90% en peso y, en la forma más preferente, desde un 40 hasta 80% en peso, referido a la masa de la composición.

5 Componente B

El componente B abarca uno o varios polímeros de injerto de

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

- 15 La base para el injerto B.2 tiene, en general, un tamaño medio de partículas (valor d_{50}) desde 0,05 hasta $10\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente desde 0,1 hasta $8\text{ }\mu\text{m}$, de forma especialmente preferente de 0,2 hasta $5\text{ }\mu\text{m}$.

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas constituidas por

- 20 B.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de hidrocarburos vinílicos y/o de hidrocarburos vinílicos substituidos en el núcleo (tales como, por ejemplo, el estireno, el α -metilestireno, el p-metilestireno, el p-cloroestireno) y
- B.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros de vinilo (los nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo).

- 25 Los monómeros B.1.1 preferentes se eligen, al menos, entre uno de los monómeros constituidos por el estireno y por el α -metilestireno, el monómero B.1.2 preferente es el acrilonitrilo.

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

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

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

- 40 Es especialmente preferente el caucho de polibutadieno puro.

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

- 50 Los polímeros de injerto B se preparan mediante polimerización por medio de radicales, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o en masa. Es especialmente preferente el ABS en masa.

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

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

- 65 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con mas de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son los compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tales como, por ejemplo, el cianurato de trivinilo y el cianurato de trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; así como también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Los monómeros reticulantes preferentes son los compuestos heterocíclicos que presenten, al menos, tres grupos etilénicamente insaturados.

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

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

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

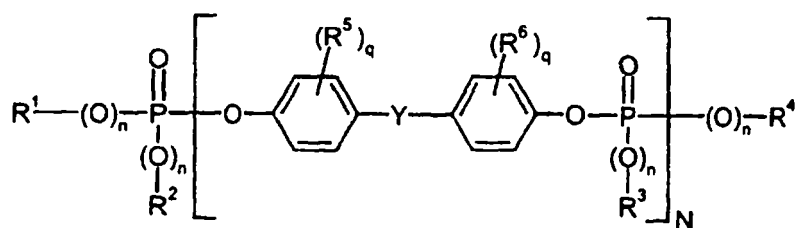
El contenido en gel de la base para el injerto B.2 se determina a 25°C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

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

El componente B puede estar contenido, preferentemente, en las composiciones, según la invención, en una cantidad desde 1 hasta 94,9% en peso, de forma especialmente preferente desde 2 hasta 40% en peso y en la forma más preferente desde 5 hasta 25% en peso, referido a la masa de la composición.

Componente C

Las composiciones, según la invención, contienen como agentes protectores contra la llama ésteres orgánicos del ácido fosfórico a base de bisfenol-A o a base de compuestos bifenólicos análogos a los mismos. Estos compuestos presentan la fórmula siguiente,



en la que los restos

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono substituido en caso dado por halógeno, 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,

n significan, independientemente entre sí, 0 o 1,

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

N significa desde 0,5 hasta 30, preferentemente desde 0,7 hasta 15, especialmente desde 0,9 hasta 5,

R^5 y R^6 significan, independientemente entre si, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo, o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, e

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-.

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

Los substituyentes preferentes R^1 hasta R^4 comprenden 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.

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 bromados y clorados de los mismos.

Independientemente entre si R^5 y R^6 significan, preferentemente, metilo o bromo.

ES 2 284 841 T3

Preferentemente Y significa alquileo con 1 a 7 átomos de carbono, especialmente significa isopropilo o metilo, -SO₂- o cicloalquileo con 5 hasta 12 átomos de carbono.

En este caso n puede tener un valor de 0 o 1. Preferentemente n es igual a 1.

En este caso q puede ser 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente q es 0, 1 o 2, de forma especialmente preferentes q = 0.

N puede tomar valores desde 0,5 hasta 30, preferentemente desde 0,7 hasta 15, de forma especialmente preferente desde 0,9 hasta 5. Como componente C, según la invención, pueden emplearse también mezclas de diversos fosfatos. En este caso N tiene un valor medio en el intervalo y en los intervalos preferentes anteriormente indicados. En esta mezcla pueden estar contenidos también compuestos monofosforados (N = O).

Los valores medios de N pueden determinarse por determinación de la composición de la mezcla de fosfatos (distribución de los pesos moleculares) con ayuda de métodos adecuados [cromatografía gaseosa (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía por permeación gaseosa (GPC)] y cálculo, a partir de la misma, del valor medio de N.

El componente C puede estar contenido en la composición, según la invención, preferentemente en una cantidad desde 0,01 hasta 40% en peso, especialmente desde 1 hasta 25% en peso, de forma especialmente preferente desde 2 hasta 20% en peso, referido a la masa de la composición.

Componente D

El agente protector contra la llama, según la invención, según el componente C, se emplea en combinación con los denominados agentes antigoteo, que reducen la tendencia del material a desprender gotas en combustión en caso de incendio. A modo de ejemplo, pueden citarse, en este caso, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como de las fibras de aramida. Éstos pueden emplearse también en las composiciones según la invención. Preferentemente se emplearán poliolefinas fluoradas en las composiciones, según la invención, a modo de agentes anti-goteo.

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

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

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

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

Los coagulados, las mixturas previas o bien las mezclas madre tienen usualmente contenidos en materia sólida de poliolefina fluorada del 5 al 95% en peso, preferentemente del 7 al 60% en peso.

Los agentes antigoteo del componente D pueden estar contenidos en las composiciones, según la invención, en cantidades desde un 0,01 hasta un 5% en peso, de una manera mas preferente desde un 0,01 hasta un 2% en peso y, de forma especialmente preferentes desde un 0,1 hasta un 0,5% en peso, referido a la masa de la composición.

Componente E

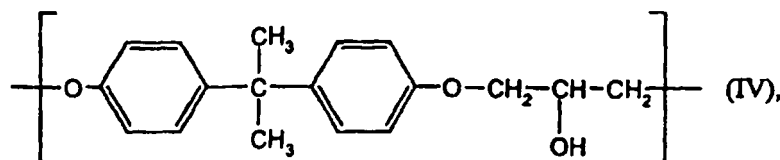
Como componente E las composiciones, según la invención, contienen, al menos, un polihidroxiéter. Los polihidroxiéteres preferentes pueden obtenerse mediante reacción de, al menos, un diol alifático o aromático con epihalógenohidrina. Las composiciones preferentes, según la invención, contienen desde un 0,01 hasta un 10% en peso del componente E. De manera especialmente preferente el componente E está contenido en las composiciones polímeras, según la invención, en cantidades desde un 0,05 hasta un 5% en peso, especialmente desde un 0,1 hasta un 3% en peso. Las indicaciones en porcentaje en peso anteriormente indicadas se refieren, respectivamente, a la masa de la composición polímera.

Los polihidroxiéteres que pueden emplearse a modo de componente E, son, por ejemplo, productos de condensación constituidos por dioles alifáticos o aromáticos con epihalógenohidrina. Los dioles alifáticos están constituidos por dioles con 2 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 2,4-

pentanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,2-hexanodiol, el 1,5-hexanodiol o el 1,6-hexanodiol preferentemente. Entre los dioles aromáticos son especialmente adecuados los difenoles de la fórmula (I). De manera especialmente preferente se empleará el bisfenol-A (2,2-di-(4-hidroxifenil)-propano).

A modo de epihalógenohidrina se empleará, especialmente, la epiclorhidrina. De forma especialmente preferente se emplearán, a modo de componente E, polihidroxiéteres, preparados mediante reacción de bisfenol-A con epiclorhidrina. Además a los componentes E especialmente preferentes pertenecen los polihidroxiéteres a base de bisfenol S (di-4,4'-hidroxifenilsulfona).

Un polihidroxiéter especialmente preferente es aquél con la unidad recurrente de la fórmula general (IV)



Como grupos extremos entran en consideración, por ejemplo, hidrógeno, halógeno o restos orgánicos de cualquier tipo.

Los polihidroxiéteres tienen, en general, pesos moleculares medios (valor medio en peso M_w , determinado mediante cromatografía de permeación de gel) en el intervalo desde 10.000 hasta 150.000, preferentemente desde 15.000 hasta 120.000 g/mol.

Los polihidroxiéteres E son en sí conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos. Éstos están disponibles comercialmente. Ejemplos de polihidroxiéteres E, empleables según la invención, son los polihidroxiéteres descritos, entre otras publicaciones, en la EP 0 780 438 A3.

Componente F

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

Como (co)polímeros vinílicos F.1 son adecuados polímeros de, al menos, un monómero del grupo formado por hidrocarburos vinílicos, cianuro de vinilo (los nitrilos insaturados). Son especialmente adecuados los (co)polímeros constituidos por

F.1.1 desde 50 a 99, preferentemente desde 60 a 80 partes en peso de hidrocarburos vinílicos y/o de hidrocarburos vinílicos substituidos en el núcleo (tales como el estireno, el α -metilestireno, el p-metilestireno, el p-cloroestireno) y

F.1.2 desde 1 a 50, preferentemente desde 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (los nitrilos insaturados) tales como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Los tereftalatos de polialquileno preferentemente empleados 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 (1:1 partes en peso) 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).

El componente F puede estar contenido, en la composición, según la invención, en una cantidad, preferentemente, desde 0,1 hasta 60% en peso, de forma especialmente preferentemente desde 1 hasta un 40% en peso y, en la forma más hasta desde 1 hasta 30% en peso, referido a la masa de la composición.

Componente G

El componente G abarca polvos inorgánicos finamente divididos.

Los polvos inorgánicos G, finamente divididos, que se emplean según la invención, están constituidos, preferentemente, por uno o varios de los metales de los grupos principales 1 a 5 o de los grupos secundarios 1 a 8 del Sistema Periódico de los Elementos, preferentemente de los grupos principales 2 a 5 o de los grupos secundarios 4 a 8, de forma especialmente preferente de los grupos principales 3 a 5 o de los grupos secundarios 4 a 8, o son compuestos de estos metales con, al menos, un elemento elegido entre oxígeno, hidrógeno, azufre, fósforo, boro, carbono, nitrógeno o silicio.

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

Los polvos inorgánicos, finamente divididos, preferentes, están constituidos, por ejemplo, por óxidos, fosfatos, hidróxidos, preferentemente por TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , bohemita, ZrO_2 , Al_2O_3 , fosfatos de aluminio, además TiN , WC , Sb_2O_3 , óxidos de hierro, NaSO_4 , óxidos de vanadio, borato de cinc, silicatos y aluminosilicatos, especialmente silicatos de Mg o de Ca, silicatos mono-, di-, tridimensionales. Igualmente pueden emplearse mezclas y compuestos dopados.

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

Son especialmente preferentes el dióxido de titanio y los óxidos de aluminio que contienen hidrato, tales como la bohemita.

Del mismo modo, son preferentes los compuestos minerales de silicato tales como talco o wollastonita.

El tamaño medio del polvo muy finamente dividido es menor o igual que 2.000 nm, preferentemente menor o igual que 1.000 nm, especialmente menor o igual que 500 nm.

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

El polvo inorgánico se incorpora en la composición polímera termoplástica en cantidades de hasta un 5% en peso, preferentemente desde 0,01 hasta 2% en peso, de forma especialmente preferente desde 0,01 hasta 1% en peso, referido al material termoplástico.

5 Según una forma preferente de realización de la invención, se emplearán bohemia o talco, a modo de polvo inorgánico muy finamente dividido, con un tamaño medio de las partículas menor que aproximadamente 2.000 nm.

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

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

15 Componente H

Las composiciones polímeras, según la invención, pueden contener hasta un 20% en peso, preferentemente desde 0,01 hasta 10% en peso, referido a la masa de la composición de, al menos, uno de los aditivos usuales para los polímeros, tales como agentes lubricantes y agentes para el desmoldeo, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizantes, cargas y productos de refuerzo así como colorantes y pigmentos.

20 Las composiciones polímeras, según la invención, pueden contener hasta un 20% en peso, referido al conjunto de la composición polímera, de otro agente protector contra la llama, en caso dado de acción sinérgica. A modo de ejemplo, se citarán, como otros agentes protectores contra la llama, los compuestos halogenados orgánicos, tales como el decabromobisfeniléter, el tetrabromobisfenol-A, los compuestos halogenados inorgánicos, tales como el bromuro de aluminio, los compuestos nitrogenados, tales como la melamina, las resinas de melamina-formaldehído, los hidroxocompuestos inorgánicos tales como el hidróxido de Mg, de Al, los compuestos inorgánicos tales como óxidos de antimonio, el metaborato de bario, el hidroxiantimonio, 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, la wollastonita, la mica, el óxido de silicio y el óxido de estaño, así como los compuestos de siloxano. Como agentes adicionales, protectores contra la llama, pueden emplearse, además, también oligofosfatos diferentes del componente C o ésteres orgánicos del ácido fosfórico, monómeros o fosfonataminas o fosfocenos.

35 La suma de los % en peso de todos los componentes, contenidos en las composiciones, da 100.

Las composiciones polímeras, según la invención, que contienen los componentes A hasta E y, en caso dado, otros componentes, se preparan por mezcla de los componentes correspondientes de manera conocida y por amasado en fusión o por extrusión en fusión a temperaturas de 200°C hasta 300°C en dispositivos usuales, tales como amasadoras internas, extrusoras y husillos de doble árbol.

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

45 Así pues, el objeto de la invención es también un procedimiento para la fabricación de las composiciones polímeras.

Las composiciones polímeras, según la invención, pueden emplearse para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Estos pueden fabricarse mediante colada por inyección, extrusión y según procedimientos de moldeo por soplado. Otra forma de transformación consiste en la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición a partir de placas o de láminas fabricadas de antemano.

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

Especialmente las composiciones polímeras, según la invención, pueden emplearse, por ejemplo, para la fabricación de los cuerpos moldeados y de las piezas moldeadas siguientes:

60 Piezas para la construcción interior para vehículos ferroviarios, barcos, aeronaves, autobuses y otros vehículos automóviles, carcasas para dispositivos eléctricos, que contienen pequeños transformadores, carcasas para dispositivos para el tratamiento y la transmisión de informaciones, carcasas y revestimientos para aparatos de medicina, aparatos para masaje y carcasas para los mismos, elementos planos para paredes, carcasas para instalaciones de seguridad y recipientes, aislados del calor, transportables.

Otro objeto de la presente invención consiste, por lo tanto, también en el empleo de las composiciones polímeras, según la invención, para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo, preferentemente de los que se han citado anteriormente, así como de cuerpos moldeados a partir de las composiciones polímeras según la invención.

A continuación se describe con mayor detalle la invención por medio de ejemplos de realización.

Ejemplos

Se fabrican tres composiciones de policarbonato, de acuerdo con las indicaciones dadas en la tabla 1, se transforman en probetas y se ensayan.

Componente A

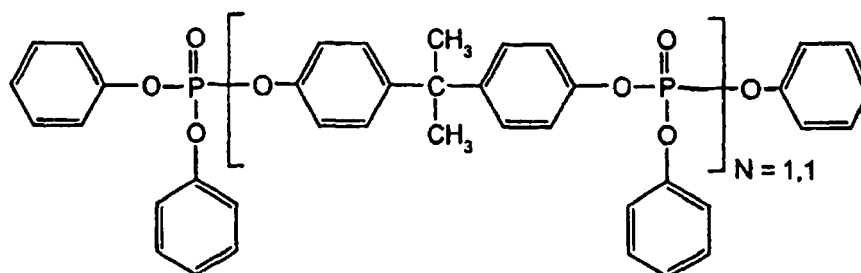
Policarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad en solución relativa de 1,25, medida en CH_2Cl_2 como disolvente, a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente B

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

Componente C

Oligofosfato, basado en bisfenol- A:



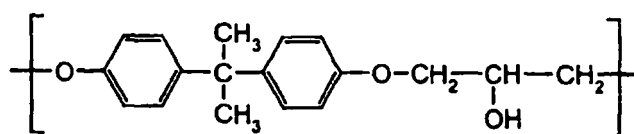
Componente D

Polímero de tetrafluoretileno, como mezcla coagulada constituida por una emulsión acuosa de un polímero de injerto de aproximadamente 40 partes en peso de un copolímero 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 $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$, preparado mediante polimerización en emulsión), y una emulsión en agua de polímero de tetrafluoretileno. La proporción en peso entre polímero de injerto y polímero de tetrafluoretileno en la mezcla es de 90% en peso con respecto al 10% en peso. La emulsión del polímero de tetrafluoretileno tiene un contenido en materia sólida del 60% en peso, el diámetro medio de las partículas está comprendido entre 0,05 y $0,5 \mu\text{m}$. La emulsión del polímero de injerto-SAN tiene un contenido en materia sólida del 34% en peso.

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

Componente E

YP-50: resina de polihidroxiéter/fenoxi preparada a partir de bisfenol-A y epiclorhidrina con un peso molecular M_w de 56.500 y con una relación M_w/M_n de 5,38 (Tohto Kasei Co., LTD. Tokio, Japón).



ES 2 284 841 T3

Componente H1

Tetraestearato de pentaeritrita a modo de agente para el desmoldeo.

5 Componente H2

Estabilizante de fosfito.

Fabricación y ensayo de las composiciones polímeras según la invención

10 La mezcla de los componentes de las composiciones se lleva a cabo en un ZSK 25 (Werner/Pfleiderer). Los cuerpos moldeados se fabrican en una máquina de colada por inyección del tipo Arburg 270 E a 240°C.

15 La fractografía (la ductilidad) de las masas de moldeo se determina en el ensayo de resiliencia con probetas entalladas según la norma ISO 180-1 A.

La determinación de la resistencia a la deformación por el calor según Vicat B se lleva a cabo según DIN 53 460 (ISO 306) en barretas con unas dimensiones de 80 mm x 10 mm x 4 mm.

20 La viscosidad en fusión se determina a 260°C y con una velocidad de cizalla de 1.000 s⁻¹ según DIN 54811.

El comportamiento al desgarre bajo tensión (comportamiento ESC) se verifica en barretas con unas dimensiones de 80 mm x 10 mm x 4 mm. Como medio de ensayo se emplea una mezcla formada por 60% en volumen de tolueno y 40% en volumen de isopropanol. Las probetas se someten a una dilatación previa por medio de una regleta en arco de círculo, siendo la dilatación del 2,4%, y se almacenan a temperatura ambiente en el medio de ensayo. El comportamiento al desgarre bajo tensión se evalúa por medio del tiempo hasta la rotura de la probeta.

El comportamiento a la combustión de las muestras se evalúa en el ensayo de resistencia a la llama UL 94 V en barretas con unas dimensiones de 127 mm x 12,7 mm x 1,2 mm. Se determina el tiempo total de propagación de la combustión, que no debe sobrepasar los 50 segundos para la evaluación "V0".

30

TABLA 1

35

40

45

50

55

60

65

Masas de moldeo/componentes	V1	1	2
A (policarbonato)	66,4	66,4	66,4
B (polímero de injerto)	16,1	16,1	16,1
C (oligofosfato)	12,5	12,5	12,5
D (agente antigoteo)	4,5	4,5	4,5
E (polihidroxiéter)	-	0,5	1,5
H1 (aditivo)	0,4	0,4	0,4
H2 (aditivo)	0,1	0,1	0,1
Propiedades:			
Fractografía en el ensayo de resiliencia según ISO 180-1 A	tenaz	tenaz	tenaz
Vicat B 120 [°C]	98	98	98
Viscosidad en fusión (260°C/1.000 s ⁻¹) [Pas]	161	160	149
ESC (tiempo hasta la rotura a $\epsilon_x=2,4$ %) [min]	12	18	27
Tiempo total de propagación de la combustión en el ensayo UL94 V con 1,2 mm	78	62	47
Tiempo total de propagación de la combustión en el ensayo UL94 V con 1,6 mm	10	9	10

ES 2 284 841 T3

Con un espesor de pared de 1,5 mm, las dos masas de moldeo 1 y 2, según la invención, cumplen los requisitos de una evaluación V-0 en el ensayo UL 94-V.

5 Los resultados representados en la parte inferior de la tabla muestran, que las composiciones polímeras 1 y 2, según la invención, presentan un comportamiento ESC claramente mejorado, un tiempo total de propagación de la combustión en el ensayo UL94 V más corto, así como una aptitud mejorada la fluencia (expresada por la viscosidad en fusión), en comparación con la composición comparativa V1, que no contiene polihidroxietér. Los resultados del ensayo de resiliencia según ISO 180-1 A muestran, además, que la ductilidad de las composiciones 1 y 2, según la invención, permanece inalterada a pesar de la adición de polihidroxietér. Los resultados del ensayo Vicat B muestran, 10 además, que el polihidroxietér no tiene efecto plastificante con relación a la resistencia a la deformación por el calor.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición de policarbonato que contiene

(A) al menos un policarbonato y/o poliéstercarbonato aromático,

(B) al menos un polímero de injerto

B.1 desde un 5 hasta un 95% en peso de una mezcla formada por

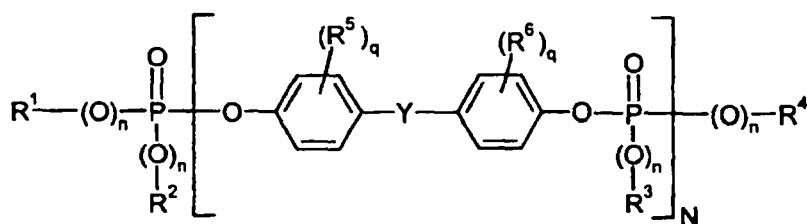
B.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de hidrocarburos vinílicos y/o hidrocarburos vinílicos substituidos en el núcleo y

B.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros de vinilo

sobre

B.2 desde un 95 hasta un 5% en peso de una o varias bases para el injerto elegidas del grupo constituido por cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, cauchos de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo con temperaturas de transición vítrea $< 10^{\circ}\text{C}$,

(C) al menos un compuesto del fósforo de la fórmula general



en la que los restos

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, por halógeno, 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,

n significan, independientemente entre sí, 0 o 1,

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

N significa desde 0,5 hasta 30,

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

Y significa alquilideno con 1 a 7 átomos de carbono, alquilenos con 1 a 7 átomos de carbono, cicloalquilideno 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 $-\text{CO}-$,

(D) al menos, un agente antigoteo y

(E) al menos un polihidroxiéter,

(F) en caso dado, un (co)polímero vinílico termoplástico formado por

F.1.1 desde 50 hasta 99 partes en peso de hidrocarburos vinílicos y/o hidrocarburos vinílicos substituidos en el núcleo y

F.1.2 desde 1 hasta 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados).

y/o tereftalato de polialquilenos,

(G) en caso dado contienen un polvo inorgánico muy finamente dividido, y

(H) en caso dado un aditivo polímero, elegido de agentes lubricantes y agentes para el desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizantes, cargas y productos de refuerzo así como colorantes y pigmentos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente A está contenido en una cantidad desde un 5 hasta un 98,9% en peso, referido a la composición.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente A está contenido en una cantidad desde un 10 hasta un 90% en peso, referido a la composición.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente A está contenido en una cantidad desde un 40 hasta un 80% en peso, referido a la composición.

5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente B está contenido en una cantidad desde un 1 hasta un 94,9% en peso, referido a la composición.

6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente B está contenido en una cantidad desde un 2 hasta un 40% en peso, referido a la composición.

7. Composición según las reivindicaciones anteriores, en la que, como polímero de injerto, está contenido un ABS en emulsión o en masa o una mezcla de los mismos.

8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente C está contenido en una cantidad desde un 0,01 hasta un 40% en peso, referido a la composición.

9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente C está contenido en una cantidad desde un 1 hasta un 25% en peso, referido a la composición.

10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente D está contenido en una cantidad desde un 0,01 hasta un 5% en peso, referido a la composición.

11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente D está contenido en una cantidad desde un 0,01 hasta un 2% en peso, referido a la composición.

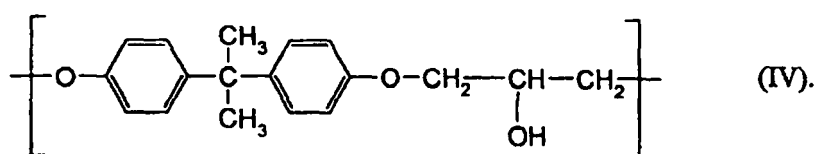
12. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente D comprende, al menos, un compuesto fluorado de poliolefina elegido del grupo formado por politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, copolímeros de tetrafluoretileno/hexafluorpropileno y de etileno/tetrafluoretileno.

13. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente E está contenido en una cantidad desde un 0,01 hasta un 10% en peso, referido a la composición.

14. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente E está contenido en una cantidad desde un 0,05 hasta un 5% en peso, referido a la composición.

15. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente E está contenido en una cantidad desde un 0,1 hasta un 3% en peso, referido a la composición.

16. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polihidroxiéter contiene una unidad recurrente de la fórmula general (IV)



17. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que como polvo inorgánico muy finamente dividido, se emplean bohemitas o talco, con un tamaño medio de las partículas menor que aproximadamente 2.000 nm.

18. Procedimiento para la obtención de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 17, en el que se mezclan entre sí los componentes A hasta E, así, en caso dado, otros componentes y se amasan en fusión y se extruyen en fusión a temperaturas desde 200 hasta 300°C en dispositivos usuales tales como amasadoras internas, extrusoras y husillos de doble árbol.

ES 2 284 841 T3

19. Empleo de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 17 para la fabricación de cuerpos moldeados.

20. Cuerpos moldeados, que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 17.

5 21. Cuerpos moldeados según la reivindicación 20, siendo el cuerpo moldeado una pieza de un vehículo automóvil, de un vehículo ferroviario, de una aeronave o de una embarcación, una carcasa para un aparato doméstico, una máquina para oficina o un dispositivo que contenga un transformador pequeño, una pieza eléctrica o electrónica o una placa, un perfil o un elemento superficial para una aplicación interior o exterior en la construcción.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65