



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 288 043**

⑯ Int. Cl.:

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **99969966 .3**

⑯ Fecha de presentación : **04.11.1999**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1144511**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **17.10.2001**

④ Título: **Masas de moldeo de policarbonato-ABS ignífugas.**

⑩ Prioridad: **18.11.1998 DE 198 53 105**

⑬ Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

⑤ Fecha de publicación de la mención BOP: **16.12.2007**

⑦ Inventor/es: **Eckel, Thomas;**
Zobel, Michael;
Keller, Bernd y
Wittman, Dieter

⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **16.12.2007**

⑧ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 288 043 T3

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

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo de policarbonato-ABS ignífugas.

5 La presente invención se refiere a masas de moldeo de policarbonato-ABS acabadas de manera ignífuga con compuestos del fósforo, que presentan un excelente nivel de propiedades mecánicas, especialmente una dilatación a la rotura claramente mejorada, un módulo de tracción E excelente así como un comportamiento excelente a la transformación.

10 Se describen en la publicación EP-A-0 363 608 mezclas polímeras constituidas por policarbonato aromático, copolímero que contiene estireno o copolímero de injerto así como fosfatos oligómeros como aditivos protectores contra la llama. Frecuentemente no es suficiente el nivel de propiedades mecánicas ni el comportamiento a la transformación de estas mezclas para determinadas finalidades de aplicación.

15 En la publicación EP-A-0 704 488 se describen masas de moldeo constituidas por policarbonato aromático, copolímero que contiene estireno y polímeros de injerto con una base de injerto especial, en determinadas proporciones cuantitativas. Estas masas de moldeo presentan una resiliencia con entalla muy buena y pueden acabarse de manera ignífuga en caso dado con compuestos del fósforo. Para la obtención de cuerpos moldeados con elevadas exigencias en cuanto a la elasticidad y con el comportamiento a la transformación requerido no es suficiente el nivel de propiedades.

20 La publicación US-P 5 061 745 describe masas de moldeo constituidas por policarbonato aromático, polímero de injerto y monofosfatos. La volatilidad de los monofosfatos puede conducir a efectos fuertemente negativos sobre el comportamiento a la transformación.

25 La publicación EP-A 755 977 describe masas de moldeo constituidas por policarbonato aromático, polímeros de injerto ABS con un contenido en caucho < 25% y fosfatos oligómeros. Con el fin de conseguir un buen comportamiento a la rotura bajo tensión, los contenidos en fosfato no deben sobrepasar el 8% en peso. Además se indica que tienen propiedades mecánicas y reológicas similares las masas de ABS y mezclas constituidas por polímeros de injerto que tienen un elevado contenido en caucho y resina SAN. Para alcanzar una protección contra la llama suficiente puede ser demasiado baja la cantidad empleada de agente ignífugo de un 8% en peso como máximo.

30 La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición masas de moldeo de policarbonato-ABS ignífugas, que combinan propiedades mecánicas excelentes tales como resistencia de unión por soldadura y dilatación a la rotura con un excelente comportamiento a la transformación (pocos defectos superficiales, fluencia, baja proporción en componentes volátiles). Este nivel de propiedades corresponde a la tendencia hacia piezas de carcasa cada vez más delgadas y por lo tanto más ligeras.

35 Se ha encontrado ahora que masas de moldeo de PC/ABS, que contienen compuestos del fósforo según el componente D (véase más adelante) y un polímero de injerto, que se obtiene mediante polimerización en masa, pueden transformarse para dar cuerpos moldeados con un nivel muy bueno de propiedades mecánicas.

40 El objeto de la presente invención son, por lo tanto, masas de moldeo termoplásticas, ignífugas, a base de policarbonato y/o poliéstercarbonato que contienen polímero de injerto preparado mediante procedimientos de polimerización en masa, en solución o en masa-suspensión y compuestos que contienen fósforo como agentes protectores contra la llama. Como compuestos que contienen fósforo se emplearán los compuestos del fósforo citados bajo el componente D de la fórmula general (I).

45 El objeto de la presente invención son preferentemente masas de moldeo termoplásticas, ignífugas que contienen

50 A. de 40 hasta 99, preferentemente de 60 hasta 98,5 partes en peso de policarbonato aromático y/o de poliéstercarbonato,

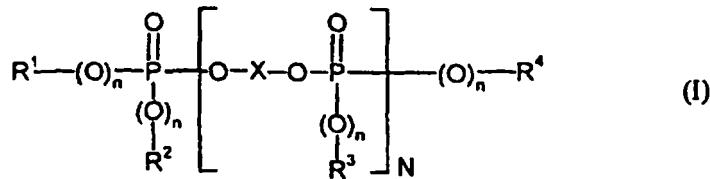
55 B. de 0,5 hasta 60, preferentemente de 1 hasta 40, especialmente de 2 hasta 25 partes en peso de polímero de injerto preparado por medio de procedimientos de polimerización en masa, en solución o en masa-suspensión de

60 B.1 50 a 99, preferentemente 65 a 98% en peso de uno o varios monómeros vinílicos sobre

65 B.2 50 a 1, preferentemente entre 35 a 2% en peso de una o varias bases de injerto con una temperatura de transición vítrea < 10°C, preferentemente < 0°C, de forma especialmente preferente < -10°C,

C. de 0 hasta 45, preferentemente de 0 hasta 30, de forma especialmente preferente de 2 hasta 25 partes en peso de (co)polímeros vinílicos termoplásticos y/o de tereftalato de polialquíleno,

D. de 0,5 hasta 20 partes en peso, preferentemente de 1 hasta 18 partes en peso, de forma especialmente preferente de 2 hasta 17 partes en peso del compuesto del fósforo de la fórmula general (I)



en la que

15 R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono respectivamente halogenado en caso dado, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, arilo con 6 a 20 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono substituidos respectivamente en caso dado por alquilo, preferentemente por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógeno, preferentemente por cloro, bromo,

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

N significa 0 a 30 y

25 X significa un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 a 30 átomos de carbono,

E. de 0,5 hasta 5 partes en peso de poliolefina fluorada en una forma elegida del grupo formado por

30 E.1 una mezcla coagulada, que contienen antioxidantes fenólicos, constituida por un polímero de injerto B y polímero de tetrafluoretileno y

E.2 polímeros de tetrafluoretileno, en forma pulverulenta, con un diámetro medio de las partículas desde 100 hasta 1.000 μm ,

35 F. al menos un aditivo elegido del grupo formado por los agentes lubrificantes y los agentes de desmoldeo, los agentes de nucleación, los antiestáticos, los estabilizantes, los colorantes y los pigmentos, los agentes auxiliares de la fluencia, los polvos inorgánicos finamente divididos con un diámetro medio de las partículas menor o igual que 200 nm y agentes protectores contra la llama y

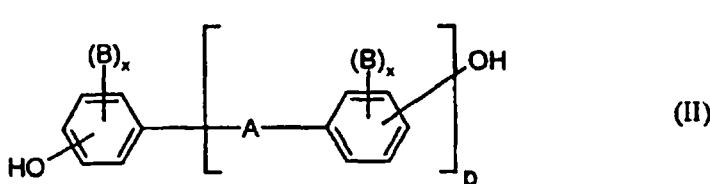
40 G. en caso dado, un polímero de injerto, preparado en un procedimiento en emulsión.

Componente A

45 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 los procedimientos descritos en la literatura (para la obtención de los policarbonatos aromáticos véase por ejemplo la publicación Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como las publicaciones 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; para la obtención de los poliéstercarbonatos aromáticos por ejemplo la publicación DE-OS 3 077 934).

50 La obtención de los policarbonatos aromáticos se lleva a cabo por ejemplo mediante reacción de difenoles con halogenuros del ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente con dihalogenuros de ácidos bencenodicarboxílicos, según el procedimiento de superficie límite entre 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.

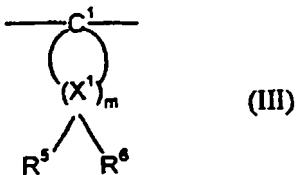
55 Los difenoles para la obtención de los policarbonatos aromáticos y/o de los poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente aquellos de la fórmula (II)



en la que

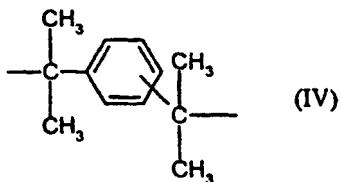
5 A significa un enlace sencillo, alquíleno con 1 a 5 átomos de carbono, alquilideno con 2 a 5 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, aríleno con 6 a 12 átomos de carbono, sobre el que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contengan en caso dado heteroátomos, o un resto de la fórmula (III) o (IV)

10



15

20



25

B significa, respectivamente, hidrógeno, 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^5 y R^6 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 de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que, al menos, R^5 y R^6 signifique simultáneamente alquilo en un átomo de 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)-diisopropilbencenos así como sus derivados bromados en el 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 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados dibromados 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 como mezclas de cualquier tipo.

55 Los difenoles son conocidos por la literatura o pueden obtenerse según 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 los alquilfenoles de cadena larga tal como el 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según la publicación DE-OS 2 842 005 o el monoalquilfenol o bien los dialquilfenoles con un total de 8 a 20 átomos de carbono en los substituyentes 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-di-metilheptil)-fenol y el 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad a ser empleada de los interruptores de cadena asciende, en general, entre 0,5% en moles y 10% en moles, referido a la suma en moles de los difenoles empleados respectivamente.

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

Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, pueden estar ramificados de manera conocida y concretamente de manera preferente mediante la incorporación de 0,05 hasta 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 grupos fenólicos y más de tres grupos fenólicos.

5 Son adecuados tanto los homopolícarbonatos como los copolicarbonatos. Para la obtención de los copolicarbonatos, según la invención, de acuerdo con el componente A, pueden emplearse también de 1 hasta 25% en peso, preferentemente de 2,5 hasta 25% en peso (referido a la cantidad total de difenoles empleados) de polidiórganosiloxanos con grupos extremos hidroxi-arioloxi. Éstos son conocidos (véase por ejemplo la patente norteamericana US 3 419 10 634) o bien pueden prepararse según procedimientos conocidos por la literatura. La obtención de los copolicarbonatos que contienen polidiórganosiloxano se describe por ejemplo en la publicación DE-OS 3 334 782.

15 Los policarbonatos preferentes son, además de los homopolícarbonatos 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 citados de manera preferente o bien de manera especialmente preferente, especialmente el 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

20 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.

25 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 empleará concomitantemente de manera adicional un halogenuro del ácido carbónico, preferentemente el fosgeno a modo de derivado de ácido difuncional.

30 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 en caso dado pueden estar substituidos por grupos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono o por átomos de halógeno, así como los cloruros de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 a 22 átomos de carbono.

35 La cantidad de los interruptores de cadenas asciende respectivamente a 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 cadena de cloruros de ácidos monocarboxílicos a los moles de los dicloruros de ácidos dicarboxílicos.

40 Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos. Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser lineales o pueden estar ramificados de manera conocida (véanse a este respecto también las publicaciones DE-OS 2 940 024 y DE-OS 3 007 934).

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

55 55 En los poliéstercarbonatos aromáticos, termoplásticos, la proporción en unidades estructurales de carbonato puede variar de manera arbitraria. Preferentemente la proporción en 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 en éster como la proporción en carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o distribuida estadísticamente en el policondensado.

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

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

Componente B

El polímero de injerto B modificado con caucho abarca un (co)polímero estadístico constituido por monómeros según B.1.1 y/o B.1.2, así como un caucho B.2 injertado con el (co)polímero estadístico constituido por B.1.1 y/o B.1.2, verificándose la obtención de B de manera conocida según un procedimiento de polimerización en masa o en solución o en masa-suspensión, como se ha descrito por ejemplo en las publicaciones US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 y US-4 239 863.

Ejemplos de monómeros B.1.1 son el estireno, el α -metilestireno, los estirenos substituidos en el núcleo por halógeno o por alquilo tales como el p-metilestireno, el p-cloroestireno, los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono tales como el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo y el acrilato de t-butilo. Ejemplos de monómeros B.1.2 son nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, tal como el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de t-butilo, derivados de ácidos carboxílicos insaturados (tales como anhídridos e imidas) tales como el anhídrido del ácido maleico y la N-fenil-maleimida o mezclas de los mismos.

Los monómeros preferentes B.1.1 son el estireno, el α -metilestireno y/o el metacrilato de metilo, los monómeros preferentes B.1.2 son el acrilonitrilo, el anhídrido del ácido maleico y/o el metacrilato de metilo.

El monómero especialmente preferente B.1.1 es el estireno y B.1.2 es el acrilonitrilo.

Los cauchos B.2 adecuados para los polímeros de injerto B, modificados con caucho, 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.

Los cauchos B.2 preferentes son los cauchos diénicos (por ejemplo a base de butadieno, isopreno, etc.) o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo según B.1.1 y B.1.2) con la condición de que la temperatura de transición vítrea de los componentes B.2 se encuentre por debajo de 10°C, preferentemente por debajo de -10°C. Será especialmente preferente el caucho de polibutadieno puro.

El componente B puede contener en caso necesario y cuando no se influya negativamente por ello sobre las propiedades del caucho del componente B.2 adicionalmente además pequeñas cantidades, usualmente menos de un 5% en peso, preferentemente menos de un 2% en peso, referido a B.2, de monómeros etilénicamente insaturados, de acción reticulada. Ejemplos de tales monómeros de acción reticulante son di-(met)-acrilatos de alquilendiol, di-(met)-acrilatos de poliéster, divinilbenceno, trivinilbenceno, cianurato de trialilo, (met)-acrilato de alilo, maleato de dialilo y fumarato de dialilo.

El polímero de injerto B, modificado con caucho, se obtiene mediante polimerización de injerto de 50 hasta 99, preferentemente de 65 hasta 98, de forma especialmente preferente de 75 hasta 95 partes en peso de una mezcla constituida por 50 hasta 99, preferentemente 60 hasta 95 partes en peso de monómeros según B.1.1 y 1 a 50, preferentemente 5 a 40 partes en peso de monómeros según B.1.2 en presencia de 1 a 50, preferentemente de 2 a 35, de forma especialmente preferente de 5 a 25 partes en peso del componente del caucho B.2, llevándose a cabo la polimerización por injerto según un procedimiento de polimerización en masa o en solución o en masa-suspensión.

En la obtención de los polímeros de injerto B, modificados con caucho, es esencial, que los componentes del caucho B.2 se presenten en forma disuelta, antes de la polimerización por injerto, en la mezcla de los monómeros B.1.1 y/o B.1.2. El componente de caucho B.2 por lo tanto no puede estar tan reticulado que sea imposible una solución en B.1.1 y/o B.1.2 ni debe presentarse B.2 al inicio de la polimerización por injerto ya en forma de partículas discretas. La morfología de las partículas importante para las propiedades del producto de B y el reticulado creciente de B.2 se forma sólo en el transcurso de la polimerización por injerto (véase a este respecto por ejemplo Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 19, páginas 284 y siguientes, 4^a edición 1980).

El copolímero estadístico constituido por B.1.1 y B.1.2 se presenta usualmente en el polímero B en parte injertado sobre el caucho B.2 o incorporado por injerto, formando este copolímero de injerto partículas discretas en el polímero B. La proporción del copolímero sobreinjertado o incorporado por injerto constituido por B.1.1 y B.1.2 sobre el conjunto del copolímero constituido por B.1.1 y B.1.2 - es decir el rendimiento en injerto (= proporción en peso de los monómeros de injerto realmente injertados con relación a los monómeros de injerto empleados en total x 100, datos en %) - debería ser en este caso de un 2 hasta un 40%, preferentemente de un 3 hasta un 30%, de forma especialmente preferente de un 4 hasta un 20%.

El diámetro medio de las partículas de las partículas de caucho injertadas resultantes (determinado mediante conteo en fotografías realizadas con microscopio electrónico) se encuentra en el intervalo de 0,5 hasta 5 μm , preferentemente de 0,8 hasta 2,5 μm .

Además de los polímeros de injerto preparados mediante polimerización en masa, las masas de moldeo según la invención pueden contener también polímeros de injerto preparados mediante polimerización en emulsión. La des-

cripción de los polímeros de injerto corresponde preferentemente a la de aquellos que se han preparado mediante polimerización en masa, sin embargo se han preparado mediante polimerización por emulsión.

5 El tamaño medio de las partículas (valor d_{50}) de la base de injerto en el polímero por emulsión es, en general, de 0,05 hasta 5 μm , preferentemente de 0,10 hasta 0,5 μm , de forma especialmente preferente de 0,20 hasta 0,40 μm . El contenido en gel de la base de injerto asciende, al menos, al 30% en peso, preferentemente, al menos, al 40% en peso.

El polímero de injerto ABS es de forma especialmente preferente un “polímero de injerto por emulsión”.

10 10 La proporción en peso del polímero de injerto, preparado mediante polimerización en masa según el componente B de la presente invención con respecto al polímero de injerto preparado por medio de polimerización por emulsión es de 100:0 hasta 50:50, preferentemente de 80:20 hasta 60:40.

Componente C

15 15 El componente C abarca uno o varios (co)polímeros vinílicos termoplásticos C.1 y/o polialquileneterftalatos C.2. A modo de (co)polímeros vinílicos C.1 son adecuados polímeros de, al menos, un monómero del grupo de los vinilaromatos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), (met)acrilatos de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono), ácidos 20 20 carboxílicos insaturados así como derivados de ácidos carboxílicos insaturados (tales como anhídridos e imidas). Son especialmente adecuados los (co)polímeros constituidos por

C.1.1 de 50 a 99, preferentemente de 60 a 80 partes en peso de vinilaromatos y/o de vinilaromatos substituidos en 25 25 el núcleo (tales como por ejemplo el estireno, el α -metilestireno, el p-metilestireno, el p-cloroestireno) y/o metacrilatos 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 de 1 a 50, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tales como el 30 30 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 de t-butilo) y/o ácidos carboxílicos insaturados (tal como el ácido maleico) y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados (tales como anhídridos e imidas) (por ejemplo el anhídrido del ácido maleico y la N-fenil-maleinimida).

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

35 Es especialmente preferente el copolímero constituido a partir de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

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

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

50 Los tereftalatos de polialquieno preferentes contienen, al menos, un 80% en peso, preferentemente, al menos, un 90% en peso, referido a los componentes de los ácidos dicarboxílicos de restos del 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.

55 Los tereftalatos de polialquieno preferentes pueden contener, además de los restos de 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 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'-difenildicarboxílico, del ácido succínico, del ácido adípico, del ácido sebácico, del ácido azelaíco, del ácido ciclohexanodiáctico.

60 Los tereftalatos de polialquieno 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 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-etylpropanodiol-1,3, de neopentilglicol, de pentanodiol-1,5, de hexanodiol-1,6, de ciclohexano-dimetanol-1,4, de 3-etylpentanodiol-2,4, de 2-metilpentanodiol-2,4, de 2,2,4-trimetilpentano-diol-1,3, de 2-ethylhexanodiol-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 -hidroxietoxifénil)-propano y de 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

65 Los tereftalatos de polialquieno pueden estar ramificados mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri o tetravalentes o de ácidos carboxílicos tribásicos o tetrabásicos por ejemplo según la pu-

blicación DE-OS 1 900 270 y la publicación US-PS 3 692 744. Ejemplos de agentes ramificadores preferentes son el ácido trimesínico, el ácido trimelítico, el trimetiloletano y el trimetilolpropano y la pentaeritrita.

Son especialmente preferentes los tereftalatos de polialquíleno que se han preparado únicamente a partir de ácido 5 tereftálico y de sus derivados reactivos (por ejemplo de sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y mezclas de estos tereftalatos de polialquíleno.

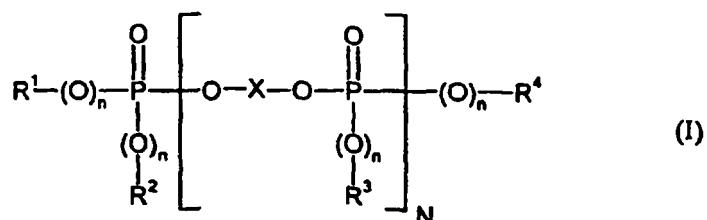
Las mezclas de los tereftalatos de polialquíleno contienen de 1 a 50% en peso, preferentemente de 1 a 30% en peso 10 de tereftalato de polietileno y 50 a 99% en peso, preferentemente de 70 a 99% en peso de tereftalato de polibutileno.

Los tereftalatos de polialquíleno empleados preferentemente tienen, en general, una viscosidad límite de 0,4 hasta 15 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 polialquíleno pueden obtenerse según métodos conocidos (véase por ejemplo la publicación Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, páginas 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, München, 1973).

Componente D

El componente D es un compuesto del fósforo de la fórmula (I)



En la fórmula R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados anteriormente indicados. Preferentemente R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo, o fenil-alquilo con 15 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos aromáticos R¹, R², R³ y R⁴ pueden estar substituidos por su parte con grupos halógeno y/o alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Los restos arilo especialmente preferentes son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

40 En la fórmula (I)

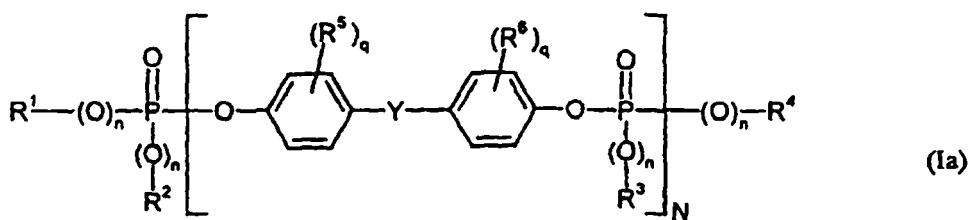
45 X significa un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 a 30 átomos de carbono. Éste se deriva de difenoles de la fórmula (II). Los difenoles preferentes son, por ejemplo, el difenilfenol, el bisfenol A, la resorcina o la hidroquinona o sus derivados clorados o bromados.

En la fórmula (I)

n puede ser, independientemente entre sí, 0 o 1, preferentemente n significa 1.

50 N significa valores de 0 a 30, preferentemente significa un valor medio de 0,3 a 20, de forma especialmente preferente de 0,5 a 10, especialmente de 0,5 a 6.

Un compuesto del fósforo preferente es también un compuesto de la fórmula (Ia)



65 en la que

R¹, R², R³, R⁴, n y N tienen los significados indicados en el caso de la fórmula (I),

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

5 Y significa alquilideno con 1 a 7 átomos de carbono, alquileno 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-, o -CO-, y

q significa 0, los números 1 o 2,

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

En la fórmula (Ia) el grupo



corresponde al resto X en la fórmula (I).

Como componente D según la invención pueden emplearse monofosfato ($N = O$), oligofosfato ($N = 1-30$) o mezclas de mono- y de oligofosfatos.

25 El componente D se encuentra en las masas de moldeo según la invención preferentemente en forma de una mezcla de 10 a 90%, preferentemente de 12 a 40% en peso, al menos, de un compuesto monofosforado de la fórmula (I) y de 10 a 90% en peso, preferentemente de 60 a 88% en peso, referido respectivamente a la cantidad total de los compuestos de fósforo, de, al menos, un compuesto de fósforo oligómero de la fórmula (I), presentando la mezcla en promedio un valor de N de 0,3 hasta 20, preferentemente de 0,5 hasta 10, de forma especialmente preferente de 0,5 hasta 6.

30 Los compuestos monómeros del fósforo de la fórmula (I) son especialmente el fosfato de tributilo, el fosfato de tris-2-(cloroetilo), el fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), el fosfato de trifenilo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de difenilcresilo, el fosfato de difeniloctilo, el fosfato de difenil-2-etilcresilo, el fosfato de tri-(isopropilfenilo), aril-fosfatos halógenosubstituidos, el metilfosfonato de dimetilo, el metilfosfenato de difenilo, el fenilfosfonato de dietilo, el óxido de trifenilfosfina o el óxido de tricresilfosfina.

35 Para determinadas aplicaciones, especialmente cuando se exijan elevados requisitos a la resistencia a la llama, serán necesarios contenidos en compuestos del fósforo D por encima del 8% en peso, preferentemente de 8,5 hasta 17 partes en peso.

40 Los compuestos del fósforo según el componente D son conocidos (véanse por ejemplo las publicaciones EP-A 363 608, EP-A 640 655) o pueden obtenerse de manera análoga a la de los métodos conocidos (por ejemplo Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tomo 18, páginas 301 y siguientes, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 12/1, página 43; Beilstein tomo 6, página 177).

Componente E

45 Las poliolefinas fluoradas E son de elevado peso molecular y tienen temperaturas de transición vítreas situadas por encima de -30°C, por regla general por encima de 100°C, contenidos en flúor, preferentemente de 65 a 76, especialmente de 70 hasta 76% en peso, diámetros medios de las partículas d_{50} de 0,05 hasta 1.000, preferentemente de 0,08 hasta 20 μm . En general las poliolefinas fluoradas E tienen una densidad de 1,2 hasta 2,3 g/cm³. Las poliolefinas fluoradas E preferentes son el politetraflúoretileno, el fluoruro de polivinilideno, los copolímeros de tetraflúoretileno/hexaflúorpropileno y de etileno/tetraflúoretileno. Las poliolefinas fluoradas son conocidas (véanse las publicaciones "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 Plastic Encyclopedia", 1970-1971, tomo 47, Nr. 10, A, Octubre 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, páginas 134 y 774; "Modern Plastica 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).

50 Éstas pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización de tetraflúoretileno en medio acuoso con un catalizador formador de radicales libres, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, de potasio o de amonio a presiones de 7 a 71 kg/cm² y a temperaturas de 0 hasta 200°C, preferentemente a temperaturas de 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 estar comprendida entre 1,2 y 2,3 g/cm³, el tamaño medio de las partículas entre 0,5 y 1.000 μm .

ES 2 288 043 T3

Las poliolefinas fluoradas E preferentes según la invención son polímeros de tetrafluoretileno con un diámetro medio de las partículas de 0,05 hasta 20 μm , preferentemente de 0,08 hasta 10 μm y una densidad de 1,2 hasta 1,9 g/cm³ y se emplean preferentemente en forma de una mezcla coagulada de emulsión de polímeros de tetrafluoretileno E con emulsiones de polímeros de injerto B.

5 Las poliolefinas fluoradas E adecuadas, empleables en forma de polvo, son polímeros de tetrafluoretileno con un diámetro medio de las partículas de 100 hasta 1.000 μm y densidades de 2,0 g/cm³ hasta 2,3 g/cm³.

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

15 Los datos cuantitativos en la descripción de los componentes B pueden incluir la proporción del polímero de injerto para la mezcla coagulada constituida por el polímero de injerto y la poliolefina fluorada.

20 En la mezcla en emulsión la proporción en peso entre el polímero de injerto B y el polímero de tetrafluoretileno E es de 95:5 hasta 60:40. A continuación se coagula de manera conocida la mezcla en emulsión, por ejemplo mediante secado por pulverización, liofilizado o coagulación mediante la adición de sales inorgánicas u orgánicas, ácidos, 25 bases o de disolventes orgánicos, miscibles con agua, tales como alcoholes, cetonas, preferentemente a temperaturas de 20 hasta 150°C, especialmente de 50 a 100°C. En caso necesario puede efectuarse un secado a 50 hasta 200°C, preferentemente a 70 hasta 100°C.

25 Las emulsiones de polímero de tetrafluoretileno adecuadas son productos usuales en el comercio y se ofrecen por ejemplo por la firma DuPont como Teflón® 30 N.

Las masas de moldeo según la invención pueden contener, al menos, uno de los aditivos usuales tales como lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizantes así como colorantes y pigmentos.

30 Las masas de moldeo según la invención pueden contener además polvo inorgánico, finamente dividido, en una cantidad de hasta 50 partes en peso, preferentemente de hasta 20, especialmente de 0,5 hasta 10 partes en peso.

35 Los compuestos inorgánicos finamente divididos están constituidos por compuestos de uno o varios de los metales de los grupos principales 1º a 5º o de los grupos secundarios 1º a 8º del Sistema Periódico de los Elementos, preferentemente de los grupos principales 2º a 5º o de los grupos secundarios 4º a 8º, de forma especialmente preferente de los grupos principales 3º a 5º o de los grupos secundarios 4º a 8º con, al menos, un elemento elegido del grupo formado por oxígeno, azufre, boro, fósforo, carbono, nitrógeno, hidrógeno y silicio.

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

45 Los compuestos inorgánicos finamente divididos preferentes son por ejemplo TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, Al(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, óxidos de hierro, Na₂SO₄, BaSO₄, óxidos de vanadio, borato de cinc, silicatos tales como silicatos de Al, silicatos de Mg, silicatos mono-, di-, tridimensionales, pudiéndose emplear igualmente 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.

50 El tamaño medio de las partículas es menor o igual que 200 nm, preferentemente menor o igual que 150 nm, especialmente es de 1 a 100 nm.

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

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.

60 Los polvos pueden incorporarse en los materiales sintéticos termoplásticos según los procedimientos usuales, por ejemplo mediante amasado directo o extrusión de los componentes de la masa de moldeo y de los polvos sintéticos finamente divididos. Los procedimientos preferentes están representados por la obtención de una mezcla madre, por ejemplo en aditivos protectores contra la llama, otros aditivos, monómeros, disolventes, en componente A o la coprecipitación de dispersiones de cauchos de injerto con dispersiones, suspensiones, pastas o soles de los materiales inorgánicos finamente divididos.

65 Las masas de moldeo según la invención pueden contener hasta un 35% en peso, referido al conjunto de las masas de moldeo, de otro agente protector contra la llama que en caso dado tenga acción sinérgica. A modo de ejemplo, se citarán a modo de otros agentes protectores contra la llama compuestos halogenados orgánicos, tales como decabro-

5 mobisfeniléter, tetrabromobisfenol, compuestos halogenados inorgánicos tales como bromuro de amonio, compuestos nitrogenados tales como melamina, resinas de melaminaformaldehído, hidroxicompuestos inorgánicos tales como hidróxido de Mg, de Al, compuestos inorgánicos tales como óxidos de antimonio, metaborato de boro, hidroxoantimoniato, óxido de zirconio, hidróxido de zirconio, óxido de molibdeno, molibdato de amonio, borato de cinc, borato de amonio y óxido de estaño, así como compuestos de siloxano.

10 Las masas de moldeo según la invención que contienen los componentes A hasta E y en caso dado otros aditivos conocidos tales como estabilizantes, colorantes, pigmentos, lubricantes y agentes desmoldeantes, agentes de nucleación así como antiestáticos, se preparan por mezcla, de manera conocida, de los componentes correspondientes y amasado por fusión o extrusión en fusión a temperaturas de 200°C hasta 300°C en unidades usuales tales como amasadores internos, extrusoras y husillos de doble árbol, empleándose el componente E preferentemente en forma de la mezcla coagulada ya citada.

15 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 a temperatura más elevada.

20 Las masas de moldeo termoplásticas según la invención son adecuadas para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo, especialmente aquellos con elevadas exigencias en lo que se refiere a la resistencia a la rotura, debido a su excelente resistencia a la llama, a su propiedad muy buena para la transformación y a sus propiedades mecánicas muy buenas.

25 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 colada por inyección. Ejemplos de cuerpos moldeables que pueden fabricarse son: piezas para carcasa de cualquier tipo, por ejemplo para aparatos domésticos tales como exprimidores de jugos, máquinas para café, mezcladoras, para máquinas de oficina, tales como monitores, impresoras, copiadoras o placas de cobertura para el sector de la construcción civil o piezas para el sector del automóvil. Además pueden emplearse en el sector de la electrónica puesto que tienen propiedades eléctricas muy buenas.

30 30 Además pueden emplearse las masas de moldeo según la invención por ejemplo para la fabricación de los cuerpos moldeados o de las piezas moldeadas siguientes:

1. Piezas para la construcción interior de vehículos ferroviarios.
2. Tapacubos.
3. Carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños.
4. Carcasas para dispositivos para la distribución y la transmisión de informaciones.
5. Carcasas y prendas de vestir para finalidades medicinales.
6. Dispositivos de masaje y carcasa para los mismos.
7. Juguetes para niños.
8. Elementos para pared planos.
9. Carcasas para dispositivos de seguridad.
10. Parachoques traseros.
11. Recipientes de transporte térmicamente aislados.
12. Dispositivo para el mantenimiento y el cuidado de pequeños animales.
13. Piezas moldeadas para equipamientos aditivos y de baño.
14. Rejillas de cobertura para orificios de ventilación.
15. Piezas moldeadas para cajas de jardín y para aparatos.
16. Carcasas para aparatos de jardinería.

65 65 Otra forma de transformación consiste en la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición a partir de placas o de láminas fabricadas de antemano.

ES 2 288 043 T3

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 los anteriormente citados, así como los cuerpos moldeados constituidos por las masas de moldeo según la invención.

5 Ejemplos

Componente A

A.1

10 Polícarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad relativa en solución de 1,272, medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25°C y una concentración de 0,5 g/100 ml.

A.2

15 Polícarbonato lineal a base de bisfenol A, con una viscosidad relativa en solución de 1,202, medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25°C y una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente B

B.1

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

B.2 (comparativo)

25 Polímero de injerto de 40 partes en peso de un copolímero constituido por estireno y acrilonitrilo en la proporción de 73:27 sobre 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado en forma de partículas (diámetro medio de las 30 partículas $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), preparado mediante polimerización por emulsión.

Componente C

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

Componente D

D.1

40 Trifenilfosfato (TPP) con fines comparativos.

D.2

45 Mezcla constituida por m-fenilen-bis(di-fenil-fosfato) (Fyrolflex® RDP de la firma Akzo) y trifenilfosfato (TPP) en la proporción en peso de 3:1.

D.3

50 m-Fenilen-bis(di-fenil-fosfato), Fyrolflex® RDP de la firma Akzo.

Componente E

55 Polímero de tetrafluoretileno a modo de mezcla coagulada a partir de una emulsión de SAN-polímero de injerto según el componente B anteriormente indicado en agua y una emulsión de polímero de tetrafluoretileno en agua. La proporción en peso entre el polímero de injerto B y el polímero de tetrafluoretileno E en la mezcla es de 90% en peso sobre 10% en peso. La emulsión de polímero de tetrafluoretileno tiene un contenido en materia sólida del 60% en peso, el diámetro medio de las partículas está comprendido entre 0,05 y 0,5 μm . La emulsión SAN de un polímero de injerto tiene un contenido en materia sólida del 34% en peso y un diámetro medio de las partículas de $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Obtención de E

65 La emulsión del polímero de tetrafluoretileno (Teflon 30 N de la firma DuPont) se mezcla con la emulsión de SAN-polímero de injerto B y se estabiliza con un 1,8% en peso, referido al producto sólido en polímero, de antioxidante fenólico. 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 por centrifugado

ES 2 288 043 T3

de la cantidad principal del agua y seguidamente se seca a 100°C para formar un polvo. Este polvo puede amasarse a continuación con los otros componentes en los dispositivos descritos.

Obtención y ensayo de las masas de moldeo según la invención

5 La mezcla de los componentes se lleva a cabo en un amasador interno de 3 litros. Los cuerpos moldeados se fabrican en una máquina de colada por inyección tipo Arburg 270 E a 260°C.

10 La determinación de la estabilidad dimensional en caliente según Vicat B se llevó a cabo según DIN 53 460 (ISO 306) en barretas con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³.

La determinación del módulo de tracción E se lleva a cabo según DIN 53 457/ISO 527.

15 La determinación de la dilatación a la rotura se llevó a cabo según ISO 527.

Para la determinación de la resistencia de unión por soldadura se mide la resiliencia según DIN 53 453 sobre la unión por soldadura de probetas inyectadas por ambos lados (temperatura de transformación 260°C) con unas dimensiones de 170 x 10 x 4 mm.

20 La pérdida de peso se determina mediante análisis termogravimétrico (TGA) en el granulado. Condiciones de medida: dinámicas, velocidad de calentamiento 10 K/min, N₂ como gas inerte. El valor a 280°C se toma como medida para la proporción de los componentes volátiles y la estabilidad a la transformación.

25 Para la determinación de la estabilidad a la transformación se preparan además probetas con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³ a 260°C, 280°C y 300°C. La estabilidad a la transformación se evalúa por medio de la calidad superficial.

30 (Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

TABLA

Composición y propiedades de las masas de moldeo de policarbonato-ABS

Ejemplo	1	2 (comparativo)	3	4 (comparativo)	5
Componentes [partes en peso]					
A.1	69,7	69,7	48,7	48,7	42,2
A.2	-	-	29,8	29,8	26,2
B.1	14,3	-	9,5	-	16,1
B.2	-	7,6	-	4,5	-
C	-	6,7	-	5,0	-
D.1	11,3	11,3	-	-	-
D.2	-	-	8,0	8,0	-
D.3					10,8
E	4,2	4,2	3,6	3,6	4,2
Propiedades					
Vicat B 120 [°C]	92	91	109	107	98
a _n unión por soldadura [kJ/m ²]	8,7	7,3	44,9	39,2	9,2
MVR (240/5)/ISO 1133 [cm ³ /10 min]	19,3	15,7	19,6	19,4	24,2
UL 94 V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Módulo de tracción E [N/mm ³]	2458	2319	2657	2635	2678
Dilatación a la rotura [%]	87,5	55,2	90,5	43,9	83,4
Pérdida de peso TGA 280°C [%]	3,5	4,1	0,9	1,2	0,4
Estabilidad a la transformación					
260°C	+	+	+	+	+
280°C	+	+/-	+	+/-	+
300°C	+	-	+	-	+

Significan: + ausencia de deterioros superficiales

+/- ligeros deterioros superficiales

- fuertes deterioros superficiales.

ES 2 288 043 T3

Los ejemplos 1, 3 y 5 según la invención muestran claramente las mejoras de las propiedades en el caso de las propiedades mecánicas tales como dilatación a la rotura y resistencia de unión por soldadura, mayores módulos E y una estabilidad a la transformación significativamente mayor que se expresa por una pérdida de masa menor a 280°C (TGA) y menores defectos superficiales sobre las probetas. En este caso muestran una combinación en propiedades 5 especialmente equilibrada las masas de moldeo de policarbonato-ABS, que contienen ABS en masa (componente B) como también ABS en emulsión (incorporado mediante el componente E).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo termoplásticas a base de

5 A. de 40 hasta 99 partes en peso de policarbonato termoplástico y/o de poliéstercarbonato,

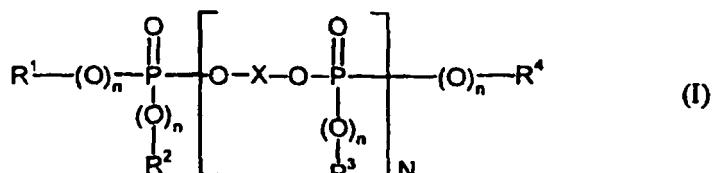
B. de 0,5 hasta 60 partes en peso de polímero de injerto preparado por medio de procedimientos de polimerización en masa, en solución o en masa-suspensión de

10 B.1 50 a 99% en peso de uno o varios monómeros vinílicos sobre

B.2 50 a 1% en peso de una o varias bases de injerto con una temperatura de transición vítreo $< 10^{\circ}\text{C}$,

15 C. de 0 hasta 45 partes en peso de copolímeros vinílicos termoplásticos y/o de tereftalato de polialquíleno,

D. de 0,5 hasta 20 partes en peso del compuesto del fósforo de la fórmula (I)



en la que

30 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono respectivamente halogenado en caso dado, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, arilo con 6 a 20 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,

35 N significa 0 a 30 y

X significa un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 a 30 átomos de carbono,

40 E. de 0,5 hasta 5 partes en peso de poliolefina fluorada en una forma elegida del grupo formado por

40 E.1 mezcla coagulada, que contienen antioxidantes fenólicos, constituida por un polímero de injerto B y polímero de tetrafluoretileno y

45 E.2 polímeros de tetrafluoretileno, en forma pulverulenta, con un diámetro medio de las partículas desde 100 hasta 1.000 μm ,

50 F. al menos un aditivo elegido del grupo formado por los agentes lubricantes y los agentes de desmoldeo, los agentes de nucleación, los antiestáticos, los estabilizantes, los colorantes y los pigmentos, los agentes auxiliares de la fluencia, los polvos inorgánicos finamente divididos con un diámetro medio de las partículas menor o igual que 200 nm y los agentes protectores contra la llama y

55 G. en caso dado, un polímero de injerto, preparado según un procedimiento en emulsión.

2. Masas de moldeo según la reivindicación 1, que contienen 60 hasta 98,5 partes en peso de policarbonato aromático y/o de poliéstercarbonato.

3. Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 y 2, que contienen de 1 hasta 40 partes en peso del componente B y de 0 hasta 30 partes en peso del componente C.

4. Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 3, que contienen de 1 hasta 18 partes en peso del compuesto del fósforo según la fórmula (I).

5. Masas de moldeo según la reivindicación 4, que contienen de 8,5 hasta 17 partes en peso del compuesto del fósforo según la fórmula (I).

6. Masas de moldeo según la reivindicación 1, en las que el contenido en caucho del componente B asciende desde un 5% en peso hasta un 25% en peso.

7. Masas de moldeo según las reivindicaciones anteriores, en las que los monómeros vinílicos B.1 son mezclas constituidas por

B.1.1 estireno, α -metilestireno, estirenos substituidos en el núcleo por halógeno o por alquilo y/o (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono y

B.1.2 nitrilos insaturados, (met)acrilato de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

10 8. Masas de moldeo según las reivindicaciones anteriores, en las que la base para el injerto B.2 se elige entre, al menos, un caucho del grupo de los cauchos diénicos, cauchos EP(D)M, caucho de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y/o de etileno/acetato de vinilo.

15 9. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, que contienen como componente B polímeros de injerto en masa y polímeros de injerto en emulsión.

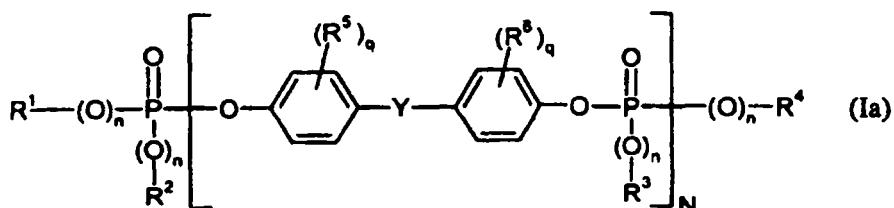
10 10. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, que contienen como componente D de 10 hasta 90% en peso, al menos, de un compuesto de monofosfato de la fórmula (I) y 90 hasta 10 partes en peso, (referido respectivamente a la cantidad total de los compuestos del fósforo) de, al menos, un compuesto del fósforo oligómero de la fórmula (I).

11. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, presentando en la fórmula (I) N un valor medio de 0,3 hasta 20.

25 12. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores que contienen como compuesto monofosforado de la fórmula (I) el fosfato de tributilo, el fosfato de tris-(2-cloroetilo), el fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), el fosfato de trifenilo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de difenilcresilo, el fosfato de difeniloctilo, el fosfato de difenil-2-etilcresilo, el fosfato de tri-(isopropilfenilo), los arilfosfatos halógenosubstituidos, el metilfosfonato de dimetilo, el metilfosfonato de difenilo, el fenilfosfonato de dietilo, el óxido de trifenilfosfina y/o el óxido de tricresilfosfina.

30 13. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, que contienen como componente D m-fenileno-bis(difenil-fosfato).

35 14. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, que contienen como componente D un compuesto del fósforo de la fórmula (Ia)



en la que

R^1, R^2, R^3, R^4, n y N tienen los significados anteriormente descritos,

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

q significa 0, 1 o 2 y

55 Y significa alquilideno con 1 a 7 átomos de carbono, alquieno con 1 a 7 átomos de carbono, cicloalquieno con 5 a 12 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 12 átomos de carbono, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ o $-CO-$.

15. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores que contienen hasta un 35% en peso, referido al conjunto de la masa de moldeo, de, al menos, un agente protector contra la llama diferente del componente D.

60 16. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, que contienen un compuesto finamente dividido de los grupos principales 1º a 5º o de los grupos secundarios 1º a 8º del Sistema Periódico de los Elementos con, al menos, un elemento elegido del grupo formado por oxígeno, azufre, boro, carbono, fósforo, nitrógeno, hidrógeno y silicio.

65 17. Empleo de las masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de cuerpos moldeados.

18. Cuerpos moldeados, fabricables a partir de las masas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 16.