



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 287 136**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01945169 .9**

(86) Fecha de presentación : **21.05.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1297063**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

(54) Título: **Masas de moldeo de policarbonato ignífugas, translúcidas.**

(30) Prioridad: **02.06.2000 DE 100 27 341**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

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

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

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

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

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo de policarbonato ignífugas, translúcidas.

5 La presente invención se refiere a masas de moldeo de policarbonato ignífugas, translúcidas, que contienen oligofosfatos y poliolefinas fluoradas, especiales, que presentan una excelente protección contra la llama y excelentes propiedades ópticas (translucidez) así como buena estabilidad a los productos químicos.

10 La publicación US-A 4 220 583 describe masas de moldeo de policarbonato protegidas contra la llama, translúcidas, que contienen pequeñas cantidades de poliolefinas parcialmente fluoradas así como pequeñas cantidades de sales orgánicas alcalinas o alcalinotérreas y que presentan una buena tenacidad.

15 La publicación EP-A 415 072 describe masas de moldeo de policarbonato protegidas contra la llama, transparentes, que se han equipado de manera resistente a la llama con unidades de sililarilsiloxi.

Las masas de moldeo según las publicaciones US-A 4 220 583 y EP-A 415 072 sin embargo no muestran siempre una combinación satisfactoria de propiedades en lo que se refiere al comportamiento a la fluencia, al comportamiento a la transformación y a la estabilidad a los productos químicos.

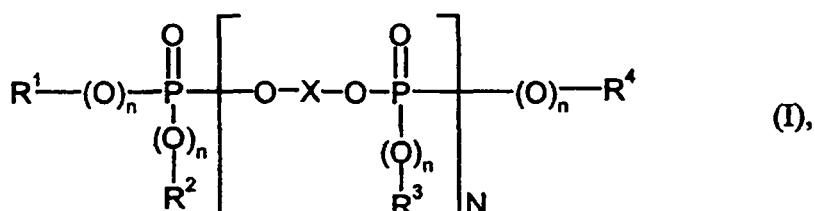
20 La publicación EP-A 173 856 divulga masas de moldeo de policarbonato que contienen policarbonatos termoplásticos especiales a base de difenoles tetraalquilados, ésteres de fosfato aromáticos y polímeros de tetrafluoretileno. Se describe que pueden obtenerse mezclas translúcidas mediante la adición de politetrafluoretilenos. Las masas de moldeo presentan inconvenientes en lo que se refiere al comportamiento a la fluencia y a la estabilidad a los productos químicos.

25 La publicación DE-A-197 34 66173 869 divulga composiciones que contienen (A) policarbonato aromático, (B) en caso dado, (co)polímero de vinilo, (C) polímero de injerto (D) oligofosfatos según la fórmula (I), (E) politetrafluoretileno, que se emplea a modo de mezcla coagulada con polímero de injerto y (F) material de refuerzo inorgánico (página 2, líneas 59-60).

30 La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición masas de moldeo de PC protegidas contra la llama, que se caractericen por un alto nivel de protección contra la llama, especialmente mediante tiempos de propagación de la combustión cortos, por un buen comportamiento a la transformación y por buenas propiedades mecánicas así como por propiedades translúcidas. De este modo, estas masas de moldeo son adecuadas especialmente para aquellas aplicaciones en las cuales pueda producirse el contacto con medios especiales tales como por ejemplo disolventes, lubricantes, agentes de limpieza, etc.

35 Se ha encontrado ahora que las masas de moldeo de policarbonato modificadas, que contienen oligofosfatos y preparaciones especiales de poliolefinas fluoradas, presentan el perfil de propiedades deseado.

40 El objeto de la invención está constituido, por lo tanto composiciones de policarbonato, que contienen
 A) desde 70 hasta 99,5, preferentemente desde 80 hasta 99, especialmente desde 85 hasta 98,5 partes en peso de policarbonato y
 45 B) desde 0,5 hasta 18, preferentemente desde 0,7 hasta 15, especialmente desde 0,9 hasta 11 partes en peso de compuestos del fósforo de la fórmula (I)



en la que

60 R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, respectivamente alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, 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,

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

N significa un número comprendido entre 0,1 y 10,

ES 2 287 136 T3

- X significa un resto aromático mono o polinuclear con 6 hasta 30 átomos de carbono, o un resto alifático lineal o ramificado, con 2 hasta 30 átomos de carbono, que puede estar substituido por OH y que puede contener hasta 8 enlaces de éter,
- 5 y
- C.1) como mezcla coagulada con, al menos un (co)polímero de vinilo, mezclándose la poliolefina fluorada C o bien la mezcla de poliolefinas fluoradas en forma de emulsión con, al menos, una emulsión de los componentes y coagulándose, a continuación,
- 10 o
- C.2) como mezcla madre con, al menos, un (co)polímero de vinilo, mezclándose la poliolefina fluorada C en forma de polvo con un polvo o con un granulado del (co)polímero de vinilo y amasándose en fusión, en general a temperaturas desde 208°C hasta 330°C en los dispositivos usuales tales como las amasadoras internas, las extrusoras o los husillos de doble árbol,
- 15 o
- C.3) en forma de una preparación, que se obtiene por polimerización de los monómeros de vinilo, adecuados, en presencia de emulsiones de poliolefina fluorada,
- 20 con la condición de que los (co)polímeros de vinilo, empleados, sean de tipo resinoso, termoplásticos y que estén exentos de caucho, y
- D) en caso dado otros aditivos elegidos entre, al menos, uno del grupo formado por compuestos orgánicos finalmente divididos, materiales de carga y de refuerzo, agentes de deslizamiento y para el desmoldeo, agentes denucleación, agentes antiestáticos, agentes estabilizantes, colorantes y pigmentos.

La suma de las partes en peso de todos los componentes da 100.

30 Se entenderá en el sentido según la invención por translucidez la propiedad que tiene un material de dejar pasar ciertamente la luz a su través pero que la desvía mediante pequeñas partículas sólidas, opacas, de tal manera que ya no pueden reconocerse claramente los objetos situados por detrás del material. De acuerdo con la concentración de las partículas opacas en el material se produce por lo tanto un efecto de translucidez débil hasta fuerte. Los materiales translúcidos son siempre permeables a la luz. Los materiales transparentes dejarán pasar la luz a su través sin desviárla ni dispersarla (de modo similar al cristal).

35 De acuerdo con la invención se clasifica la translucidez en cinco niveles (desde (0) transparente hasta (4) opaco) con, respectivamente, transparencia decreciente o bien translucidez creciente.

- 40 (0) no translúcido (completamente transparente, que es atravesado como el vidrio) o como el policarbonato puro (completamente transparente)
- 45 (1) translucidez mínima (casi transparente, que puede ser atravesado casi como el vidrio, pocas partículas sólidas reconocibles)
- (2) débilmente translúcido (ligeramente lechoso, pero todavía transparente)
- (3) translúcido (lechoso, pero todavía transparente)
- 50 (4) no translúcido, no transparente (opaco).

55 Las composiciones que presentan las clasificaciones (1) hasta (3) pertenecen a la invención. Es decir que pueden leerse sin problema objetos, por ejemplo un escrito que se encuentre por detrás de una muestra del material con un espesor de 3,2 mm. Además podría reconocerse aún claramente el interior de un dispositivo cuando se utilice el material en carcasa DV (por ejemplo teléfonos móviles, ordenadores, monitores, impresoras) con un espesor de pared de 3,2 mm.

60 Las composiciones según la invención se caracterizan por una combinación óptima de propiedades entre translucidez y transparencia y se subdividen en su evaluación en las clasificaciones (1) hasta (3). Las composiciones especialmente preferentes son aquellas que presentan la evaluación (1) y (2).

Componente A

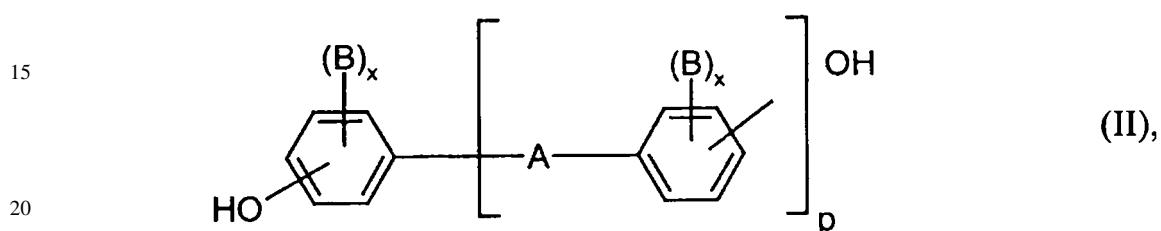
65 Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos, adecuados según la invención, según el componente A, son conocidos por la literatura o pueden prepararse según procedimientos conocidos por la literatura (para la obtención de los policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como las publicaciones DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS

ES 2 287 136 T3

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).

- 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 dihalogenuros de ácidos bencenodicarboxílicos, 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.

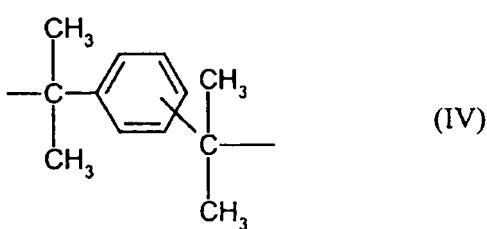
10 Los difenoles para la obtención de los policarbonatos aromáticos y/o de los poliéstercarbonatos aromáticos son, preferentemente, aquellos de la fórmula (II)



en la que

- 25 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-, -SO₂-, 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)



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

x significan respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 o 2,

55 p significa 1 o 0, y

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

60 X¹ significa carbono y

m significa un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que R⁷ y R⁸ signifiquen alquilo simultáneamente al menos en uno de los átomos X¹.

65 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 derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

ES 2 287 136 T3

Los difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol-A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenil-sulfona, así como sus derivados dibromados y tetrabromados 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 publicación DE-A 2 842 005 o monoalquilfenoles o bien dialquilfenoles con un total de 8 hasta 20 átomos de carbono en los substituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc.-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc.-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 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 aromáticos, termoplásticos, tienen pesos moleculares medio en peso (M_w , medidos por ejemplo por ultracentrifugación o por medida de la dispersión de la luz) de 10.000 hasta 200.000, preferentemente de 20.000 hasta 80.000.

Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, pueden ramificarse 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 o más de tres grupos fenólicos.

Son adecuados tanto homopolícarbonatos 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 hidroxi-ariloxi. Éstos son conocidos (véase por ejemplo la patente US 3 419 634) o bien pueden obtenerse según procedimientos conocidos por la literatura. La obtención de los copolicarbonatos que contienen polidiórganosiloxano se describe por ejemplo en la publicación DE-A 3 334 782.

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 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 dícloruros 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 dícloruros 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 dícloruros de 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 la publicación DE-A 2 940 024 y la publicación DE-A 3 007 934).

Como agentes ramificadores pueden emplearse, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos trifuncionales o con una funcionalidad mayor que 3, tales como tricloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalinatetracarboxílico 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 trivalentes o con una funcionalidad mayor que 3, tales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,4-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-di-hidroxitifenil]-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.

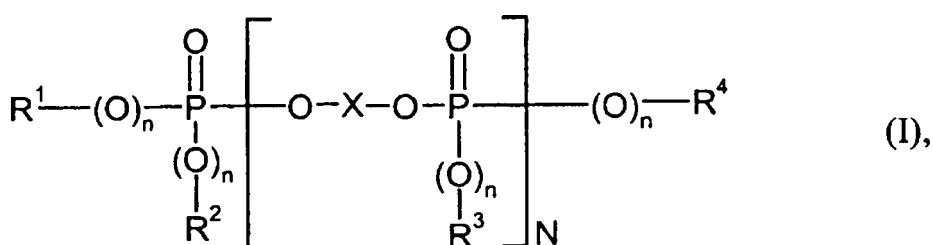
En los poliéstercarbonatos aromáticos, termoplásticos, puede variar arbitrariamente la proporción de unidades estructurales de carbonato. Preferentemente la proporción de grupos carbonato asciende hasta un 100% en moles, especialmente hasta un 80% en moles, de forma especialmente preferente hasta un 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.

20 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 de 1,22 hasta 1,3 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o de poliéstercarbonato en 100 ml de cloruro de metileno a 25°C).

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

Componente B

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



en la que los restos tienen los significados anteriormente indicados.

45 Preferentemente R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos aromáticos R¹, R², R³ y R⁴, pueden estar substituidos por su parte por grupos alquilo, preferentemente están substituidos por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Los restos arilo especialmente preferentes son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo.

En la fórmula (I) preferentemente

X significa un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 hasta 30 átomos de carbono. Éste se deriva, preferentemente, de difenoles de la fórmula (II).

55 Preferentemente, en la fórmula (I)

n es igual a 1.

N puede tomar valores de 0,1 hasta 10, siendo preferentes los valores de 0,7 hasta 5, especialmente preferentes de 0,7 hasta 3, especialmente de 0,9 hasta 1,5. Como componentes B, según la invención, pueden emplearse también mezclas de diversos fosfatos según la fórmula (I). En este caso N puede tomar, como valor medio, los valores anteriormente citados. En las mezclas pueden estar contenidos también compuestos monofosforados ($N=0$).

Los compuestos monofosforados de la fórmula (I) son, especialmente, fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), metilfosfonato de dimetilo, metilfosfonato de difenilo, fenilfosfonato de dietilo, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina. El compuesto monofosforado, especialmente preferente es el fosfato de trifenilo.

ES 2 287 136 T3

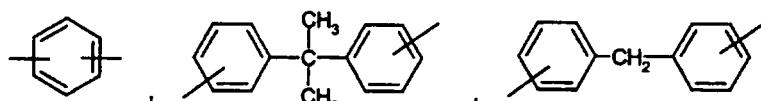
Los valores promedios N pueden determinarse por determinación de la composición de la mezcla de fosfato (distribución de los pesos moleculares) por medio de procedimientos adecuados (cromatografía gaseosa (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de permeación de gel (GPC)) y calculándose a partir de ésta los valores medios para N.

5

De forma especialmente preferente

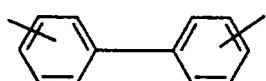
X significa

10



15

o



20

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

Componente C

30 Las poliolefinas fluoradas C son de elevado peso molecular y tienen temperaturas de transición vítrea preferentemente por encima de -30°C, por regla general por encima de 100°C, contenidos en flúor de 65 hasta 76, especialmente de 70 hasta 76% en peso, diámetro medio 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 politetrafluoretileno, el fluoruro de polivinilideno, los copolímeros de tetrafluoretileno/hexafluoropropileno y de etileno/tetrafluoretileno. Las poliolefinas fluoradas son conocidas (véase "Vinyl and Related Polymers" de Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, páginas 484-494; "Fluorpolymers" de Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, tomo 13, 1970, páginas 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, tomo 47, Nr. 10 A, Octubre 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, páginas 134 y 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Octubre 1975, tomo 52, Nr. 10, A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, páginas 27, 28 y 472 y US-PS 3 671 487, 3 723 373 y 3 838 092).

35 Pueden prepararse según procedimientos conocidos por ejemplo mediante polimerización de tetrafluoretileno en medio acuoso con un catalizador formador de radicales libres, por ejemplo el peroxidisulfato de sodio, de potasio o de amonio a presiones de 7 hasta 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). De acuerdo con la forma de empleo, las densidades de estos materiales están comprendidas entre 1,2 y 2,3 g/cm³, el diámetro medio de las partículas está comprendido entre 0,5 y 1.000 μm .

40 Las poliolefinas fluoradas C, preferentes según la invención, se emplean en forma de emulsión 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 o en forma de polvo con diámetros medios de las partículas desde 100 hasta 1.000 μm y densidades desde 2,0 g/cm³ hasta 2,3 g/cm³.

45 Según la invención se emplearán poliolefinas fluoradas C en forma de preparaciones especiales:

50 C.1) en forma de mezcla coagulada con, al menos, un (co)polímero vinílico, mezclándose la poliolefina fluorada C o bien la mezcla de poliolefinas, en forma de emulsión, con al menos una emulsión de los componentes y coagulándose a continuación,

55 O

C.2) en forma de mezcla madre con, al menos, un (co)polímero vinílico, mezclándose la poliolefina fluorada C en forma de polvo con un polvo o con un granulado del (co)polímero vinílico y amasándose en fusión, en general a temperaturas de 208°C hasta 330°C en los dispositivos usuales tales como amasadoras internos, extrusoras o husillos de doble árbol.

60

65 Los componentes C, según la invención, pueden obtenerse también por polimerización de los monómeros vinílicos adecuados en presencia de emulsiones de la poliolefina fluorada.

ES 2 287 136 T3

Como (co)polímeros vinílicos 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 carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente adecuados los (co)polímeros constituidos por

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

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

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

El copolímero especialmente preferente está constituido por C.1.1 estireno y por C.1.2 acrilonitrilo.

20 Los (co)polímeros 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, determinado mediante difracción de la luz o por sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

25 A continuación se coagula la mezcla en emulsión de manera conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización, liofilizado o coagulación por medio de la adición de sales inorgánicas u orgánicas, ácidos, bases o disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como alcoholes, cetonas, preferentemente a temperaturas de 20 hasta 150°C, especialmente de 50 hasta 100°C. En caso necesario puede secarse a 50 hasta 200°C, preferentemente a 70 hasta 100°C.

30 Son preferentes polvo puro de PTFE (PTFE = politetrafluoretileno) o preparaciones de PTFE con elevada proporción en PTFE.

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

40 En la mezcla madre la proporción en peso entre el (co)polímero vinílico y la poliolefina fluorada es de 95:5 hasta 5:95, preferentemente de 70:30 hasta 30:70. De forma especialmente preferente el contenido en PTFE es > 40% y < 70%.

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

50 Las composiciones según la invención pueden contener otros aditivos y polímeros o mezclas de los mismos, efectuándose la elección de los aditivos y de los polímeros de tal manera que éstos no perjudiquen esencialmente la translucidez de la masa de moldeo ni el perfil deseado de propiedades. Son especialmente ventajosos aquellos polímeros o copolímeros que sean miscibles con el policarbonato. A continuación se indican algunos aditivos posibles.

55 Las composiciones según la invención pueden contener compuestos inorgánicos finamente divididos. Estos compuestos inorgánicos comprenden componentes de uno o varios metales de los grupos primero hasta quinto principales o de los grupos primero hasta octavo secundarios del Sistema Periódico de los Elementos, preferentemente de los grupos segundo hasta quinto principales o de los grupos cuarto hasta octavo secundarios, de forma especialmente preferente de los grupos tercero a quinto principales o de los grupos cuarto hasta octavo secundarios con los elementos oxígeno, azufre, boro, fósforo, carbono, nitrógeno, hidrógeno y/o silicio.

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

65 Los compuestos inorgánicos finamente divididos, especialmente preferentes son, por ejemplo, TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, Al(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, 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 también mezclas y compuestos dopados. Además, las partículas a nanoscala pueden estar superficialmente modificadas con moléculas orgánicas, para conseguir una mejor compatibilidad con los polímeros. De este modo pueden generarse superficies hidrófobas o hidrófilas.

Los diámetros medios de las partículas son menores o iguales que 200 nm, preferentemente menores o iguales que 150 nm, especialmente de 1 a 100 nm.

ES 2 287 136 T3

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

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

10 Los polvos pueden incorporarse en los materiales sintéticos termoplásticos según procedimientos usuales, por ejemplo mediante amasado directo o extrusión de los componentes de las masas de moldeo y de los polvos inorgánicos finamente divididos. Los procedimientos preferentes representan la fabricación de una mezcla madre, por ejemplo en los aditivos protectores contra la llama, otros aditivos, monómeros, disolventes, en componente A o la coprecipitación de las dispersiones de los componentes B o C con dispersiones, suspensiones, pastas o soles de los materiales inorgánicos finamente divididos.

15 Las masas de moldeo según la invención pueden contener además al menos uno de los aditivos usuales, tales como lubricantes y agentes de desmoldeo, por ejemplo tetraestearato de pentaeritrita, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizantes, cargas y agentes de refuerzo así como colorantes y pigmentos, en tanto en cuanto no se influya negativamente sobre el perfil deseado de propiedades.

20 Las masas de moldeo según la invención pueden contener hasta un 35% en peso, referido al conjunto de la masa de moldeo, de otro agente protector contra la llama, que, en caso dado, tenga acción sinérgica, en tanto en cuanto no se influya negativamente sobre el perfil deseado de propiedades. De manera exemplificativa se citarán como otros agentes protectores contra la llama compuestos orgánicos halogenados, como decabromobisfeniléter, tetrabromobisfenol, compuestos inorgánicos halogenados tales como bromuro de amonio, compuestos nitrogenados, tales como melamina, resinas de melaminaformaldehído, hidroxicomponentes inorgánicos tales como hidróxido de Mg, de Al, compuestos inorgánicos tales como óxidos de antimonio, metaborato de bario, hidroxoantimonato, óxido de circonio, hidróxido de circonio, óxido de molibdeno, molibdato de amonio, borato de cinc, borato de amonio, metaborato de bario, talco, silicato, óxido de silicio y óxido de estaño así como compuestos de siloxano. Como agentes protectores contra la llama pueden emplearse además también compuestos de monofosfato, compuestos de fosfato oligómeros o mezclas de los mismos. Tales compuestos del fósforo se han descrito en las publicaciones EP-A 363 608, EP-A 345 522 y DE-OS 197 21 628.

35 Las masas de moldeo según la invención contienen los componentes A hasta C y, en caso dado, otros aditivos conocidos tales como estabilizantes, colorantes, pigmentos, lubricantes y agentes desmoldeantes, agentes de nucleación, así como antiestáticos, cargas y agentes de refuerzo se preparan por mezcla de los componentes correspondientes de manera conocida y por amasado en fusión y extrusión en fusión a temperaturas desde 200°C hasta 300°C en dispositivos usuales, tales como amasadores internos, extrusoras y husillos de doble árbol, preferentemente en extrusoras.

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

Así pues el objeto de la invención es también un procedimiento para la obtención de masas de moldeo.

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

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

60 Piezas para el revestimiento interno en vehículos ferroviarios, carcasas para dispositivos eléctricos que contengan pequeños transformadores, carcasas para aparatos para el tratamiento y la transmisión de información, carcasas y revestimientos para fines medicinales, aparatos para masaje y carcasas para los mismos, vehículos de juguete para niños, elementos planos para pared, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes para el transporte con aislamiento térmico, dispositivo para el mantenimiento o el cuidado de animales pequeños, piezas moldeadas para instalaciones sanitarias y de baño, rejillas de cobertura para aberturas de ventilación, piezas moldeadas para cajas de jardín y de aparatos, carcasas para aparatos de jardinería.

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

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

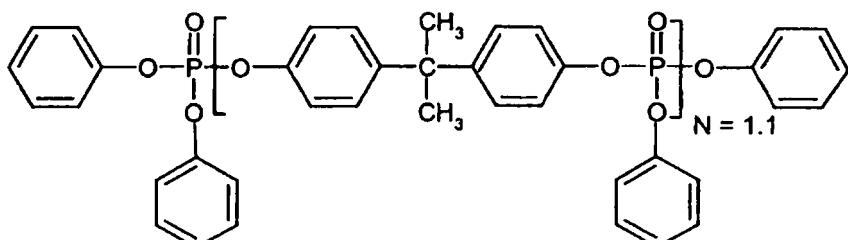
Ejemplos

Componente A

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

Componente B

10



15

20 Para la determinación de los valores N promedios en número indicados se determinan, en primer lugar, las proporciones de los fosfatos oligómeros con ayuda de mediciones con HPLC:

Tipo de columna: LiChrosorp RP-8

25 Eluyente en el gradiente: Acetonitrilo/agua 50:50 hasta 100:0

Concentración: 5 mg/ml.

30

A partir de las proporciones de los componentes individuales (monofosfatos y oligofosfatos) se calcularon a continuación, según procedimientos conocidos, los valores medios de N en promedio en número.

Componente C

35 C.1 Blendex® 449: Preparado PTFE de la firma General Electric Plastics constituido por 50% en peso de PTFE y 50% en peso de copolímero de estireno/acrilonitrilo.

C.2: Polvo de PTFE Teflon CFP 6000 N (DuPont, Wilmington, Dellawere, USA).

40

Fabricación y ensayo de las masas de moldeo según la invención

45 Se lleva a cabo la mezcla de los componentes con los agentes de transformación usuales en una extrusora de doble árbol ZSK 25. Los cuerpos moldeados se fabrican en una máquina de colada por inyección de tipo Arburg 270E a 260°C.

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

50

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

55

La resistencia a la llama se determina según UL 94V, el tiempo total de propagación de la combustión se determina también según UL 94V.

60

El comportamiento a la rotura bajo tensión (comportamiento ESC) se ensaya en barretas con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm, temperatura de prensado 220°C. Como medio de ensayo se utiliza una mezcla constituida por 60% en volumen de tolueno y 40% en volumen de isopropanol. Las probetas se someten a una dilatación previa por medio de una plantilla en forma de arco de círculo (dilatación previa ε_x en porcentaje) y se almacenan a temperatura ambiente en el medio de ensayo. El comportamiento a la rotura bajo tensión se evalúa por la formación de grietas o bien por la rotura en función de la dilatación previa en el medio de ensayo.

65

La medida MVR (velocidad volumétrica en fusión -melt-volume-rate-) (240/5) [cm³/10 min] se lleva a cabo según ISO 1133. La medida de la viscosidad se lleva a cabo según DIN 54 811.

Tabla 1
Composición y propiedades de las masas de moldeo

	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2
A	100	95	93	92,5	96,1
B	-	6	6	5,5	3,25
C-1	-	-	-	0,5	0,25
C-2	-	-	1	-	-
Vicat B 120 [°C]	144,4	124,9	124,3	125,9	133
a.k ISO 180 1A [kJ/m ²] RT	10,9	6,4	6,5	6,9	6,3
Comportamiento ESC	0,6	0,4	0,4	0,4	0,6
Rotura a Ex [%]					
Evaluación 1,6 mm UL 94V	V2 54	n.b.*	V0 6	V0 17	V0 14
Tiempo total de propagación de la combustión [segundos]					
MVR	7,9	17,85	14,6	14,9	-
Viscosidad 260°C 1.000 Pa.s ⁻¹	584	365	370,0	403	-
Translucidez	0	0	4	1	3
	transparente	transparente	opaco	según la invención	según la invención

*n.b = no determinado.

ES 2 287 136 T3

Las masas de moldeo según la invención (ejemplos 1 y 2) muestran la combinación deseada de propiedades formada por una excelente protección contra la llama, buenas propiedades mecánicas, un buen comportamiento a la fluencia con propiedades ópticas excelentes (translucidez). Los ejemplos comparativos 1 y 2 (sin PTFE) muestran ciertamente una excelente transparencia, sin embargo no ofrece una protección contra la llama suficiente. El ejemplo comparativo 5 3 (con polvo puro de PTFE) es ciertamente excelentemente ignífugo pero sin embargo no es transparente/translúcido.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

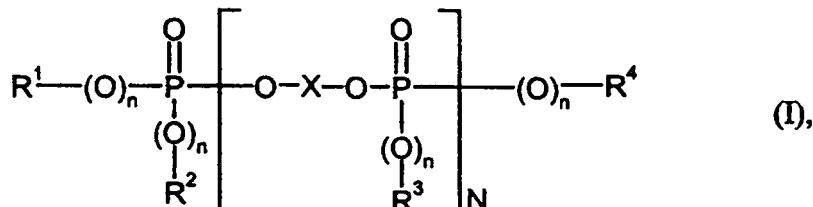
60

65

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen

- 5 A) desde 70 hasta 99,5 partes en peso de policarbonato y
 B) desde 0,5 hasta 18 partes en peso de compuesto del fósforo de la fórmula (I)



en la que

- 20 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ y R^4 significan, independientemente entre sí, respectivamente alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, 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,
- 25 n significan, independientemente entre sí, 0 o 1,
 N significa un número comprendido entre 0,1 y 10,
 X significa un resto aromático mono o polinuclear con 6 hasta 30 átomos de carbono, o un resto alifático lineal o ramificado, con 2 hasta 30 átomos de carbono, que puede estar substituido por OH y que puede contener hasta 8 enlaces de éter,
- 30 C) desde 0,01 hasta 0,7 partes en peso de poliolefina fluorada,
- 35 C.1) como mezcla coagulada con, al menos un (co)polímero de vinilo, mezclándose la poliolefina fluorada C o bien la mezcla de poliolefinas fluoradas en forma de emulsión con, al menos, una emulsión de los componentes y coagulándose, a continuación,
 o
- 40 C.2) como mezcla madre con, al menos, un (co)polímero de vinilo, mezclándose la poliolefina fluorada C en forma de polvo con un polvo o con un granulado del (co)polímero de vinilo y amasándose en fusión, en general a temperaturas desde 208°C hasta 330°C en los dispositivos usuales tales como las amasadoras internas, las extrusoras o los husillos de doble árbol,
- 45 o
- C.3) en forma de una preparación, que se obtiene por polimerización de los monómeros de vinilo, adecuados, en presencia de emulsiones de poliolefina fluorada,
 con la condición de que los (co)polímeros de vinilo, empleados, sean de tipo resinoso, termoplásticos y que estén exentos de caucho, y
- D) en caso dado otros aditivos elegidos entre, al menos, uno del grupo formado por compuestos orgánicos finalmente divididos, materiales de carga y de refuerzo, agentes de deslizamiento y para el desmoldeo, agentes de enucleación, agentes antiestáticos, agentes estabilizantes, colorantes y pigmentos.

2. Composición según la reivindicación 1, que contiene desde 80 hasta 99 partes en peso de policarbonato.

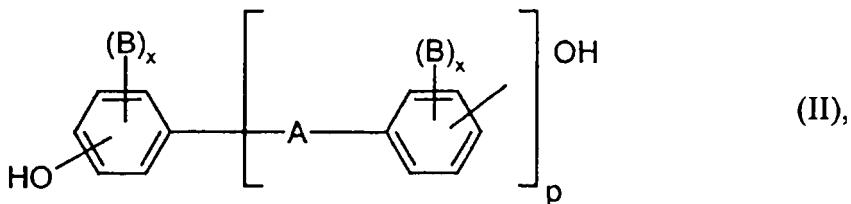
3. Composición según las reivindicaciones 1 o 2 que contiene desde 0,7 hasta 15 partes en peso de compuesto del fósforo de la fórmula (I).

4. Composición según las reivindicaciones 1 a 3, que contiene desde 0,05 hasta 0,5 partes en peso de poliolefina fluorada.

65 5. Composición según las reivindicaciones 1 a 4, que contiene poliolefina fluorada, añadiéndose la poliolefina fluorada como polvo en forma de una mezcla coagulada con, al menos, un (co)polímero vinílico o en forma de una premezcla o de una mezcla madre.

6. Composición según las reivindicaciones 1 a 5, que contiene compuestos del fósforo de la fórmula (I), en la que R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo o fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y los grupos aromáticos pueden estar insustituidos o sustituidos.

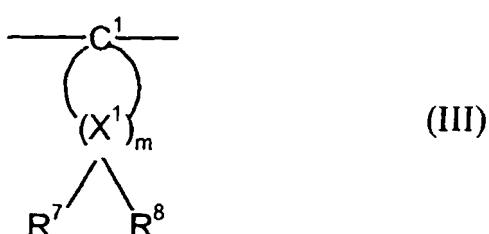
5 7. Composición según las reivindicaciones 1 a 6, que contiene compuestos del fósforo de la fórmula (I), en la que X se deriva de difenoles de la fórmula (II):



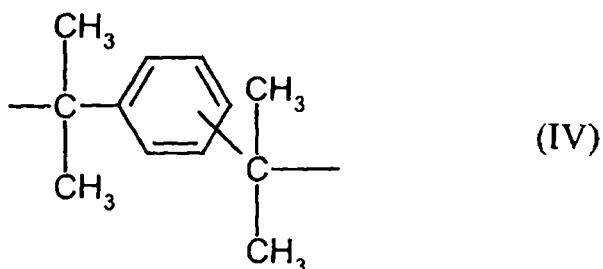
en la que

20 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-, -SO₂-, arileno con 6 a 12 átomos de carbono, sobre el que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contengan, en caso dado, heteroátomos,

25 o un resto de la fórmula (III) o (IV)



35



50 B significan, respectivamente, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o halógeno,

x significan respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 o 2,

p significa 1 o 0, y

55 R⁷ y R⁸ que pueden elegirse individualmente para cada X¹, significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

X¹ significa carbono y

60 m significa un número entero de 4 a 7,

con la condición de que R⁷ y R⁸ signifiquen alquilo simultáneamente al menos en uno de los átomos X¹.

65 8. Composición según las reivindicaciones 1 a 7, que contienen compuestos del fósforo de la fórmula (I), en la que N significa de 0,7 hasta 5.

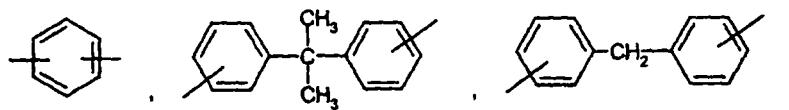
9. Composición según las reivindicaciones 1 a 8, que contienen compuestos del fósforo de la fórmula (I), en la que N significa de 0,7 hasta 3.

ES 2 287 136 T3

10. Composición según las reivindicaciones 1 a 9, que contiene una mezcla de fosfatos según la fórmula (I).

11. Composición según las reivindicaciones 1 a 6, en la que X en la fórmula (I) significa

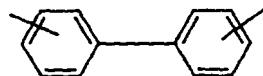
5



10

o

15



20

12. Composición según las reivindicaciones 1 a 11, que contienen, como componente B, una mezcla constituida por fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), metilfosfonato de dimetilo, metilfosfenato de difenilo, fenilfosfonato de dietilo, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina con oligofosfatos, designando el valor medio de la mezcla el intervalo dado para N en la reivindicación 1.

25

13. Composición según las reivindicaciones 1 a 12, que contienen desde 0,05 hasta 0,5 partes en peso de componente C.

30

14. Procedimiento para la obtención de composiciones según las reivindicaciones 1 a 13, en el que se mezclan y amasan los componentes individuales.

35

15. Empleo de las composiciones según las reivindicaciones 1 a 13, para la fabricación de cuerpos moldeados y de piezas moldeadas.

40

16. Cuerpos moldeados y piezas moldeadas, obtenibles a partir de las composiciones según las reivindicaciones 1 a 13.

45

50

55

60

65