



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 286 871**

⑮ Int. Cl.:

**C08K 5/49** (2006.01)

**C08K 5/523** (2006.01)

**C08K 5/52** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08K 13/02** (2006.01)

⑫

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **99300797 .0**

⑯ Fecha de presentación : **03.02.1999**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **0936243**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.1999**

④ Título: **Composición de polímero de carbonato retardante de la llama.**

⑩ Prioridad: **13.02.1998 US 23929**

⑦ Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**  
**1 River Road**  
**Schenectady, New York 12345, US**

⑤ Fecha de publicación de la mención BOP: **01.12.2007**

⑦ Inventor/es: **Campbell, John Robert;**  
**Rodgers, Patrick A.;**  
**Wroczynski, Ronald James y**  
**Barren, James Paul**

⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.12.2007**

⑦ Agente: **Carpintero López, Francisco**

**ES 2 286 871 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**

Composición de polímero de carbonato retardante de la llama.

5 Esta invención se refiere a una composición de polímero retardante de la llama que tiene estabilidad hidrolítica mejorada.

10 El uso de retardantes de la llama de organofósforo para otorgar propiedades retardantes de la llama a resinas termoplásticas ya se conoce. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 5.204.394 describe composiciones de resina termoplástica que contienen una resina de policarbonato aromático, un copolímero de injerto que contiene estireno y un retardante de la llama de organofósforo oligomérico.

15 Se desea una composición de resina termoplástica que muestre buenas propiedades retardantes de la llama y mantenga un equilibrio global de propiedades físicas en condiciones hidrolíticas.

15 En una primera realización, la presente invención se refiere a una composición de resina termoplástica, que comprende:

20 (a) de 75 a 98 partes en peso de una resina termoplástica que comprende al menos una resina de carbonato aromática, y

(b) de 2 a 25 partes en peso de un compuesto retardante de la llama de organofósforo.

25 basado cada uno en 100 partes en peso de la cantidad combinada de resina termoplástica y compuesto de organofósforo, donde el compuesto de organofósforo (1) tiene un contenido de ácido que se puede neutralizar mediante adición con valoración de desde cero hasta el equivalente de 1,0 mg de hidróxido de potasio por gramo de compuesto de organofósforo, (2) tiene un contenido de cloruro hidrolizable de cero a 100 partes por millón en base al peso del compuesto de organofósforo medido mediante técnicas de cromatografía de gases o líquida convencionales y (3) tiene un contenido de magnesio de desde cero a 1000 partes por millón en base al peso del contenido de organofósforo.

30 En una segunda realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición de resina termoplástica retardante de la llama, que comprende combinar una resina termoplástica, comprendiendo dicha resina termoplástica al menos una resina de policarbonato aromático y una cantidad retardante de la llama de un compuesto retardante de la llama de organofósforo como se ha descrito anteriormente.

35 Como se usa en este documento, la terminología "condiciones hidrolíticas" significa condiciones que favorecen la hidrólisis de cualquier ácido y cualquier impureza que genera ácidos presentes y la terminología "equivalente" significa químicamente equivalente en el sentido en que son neutralizados por la misma cantidad de equivalentes mоляres de KOH. Las condiciones hidrolíticas incluyen aquellas en las que la composición de la presente invención se expone a humedad, típicamente, en forma de humedad ambiental elevada, tal como por ejemplo, una humedad relativa de más del 50%. Las condiciones hidrolíticas se vuelven más severas al aumentar la temperatura y la humedad y puede predecirse la estabilidad hidrolítica de la composición de la presente invención en base a ensayos de envejecimiento acelerado realizados en calor y humedad elevados, tales como por ejemplo 100°C y 100% de humedad relativa.

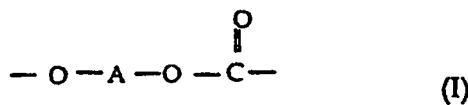
40 La composición de la presente invención muestra una estabilidad hidrolítica mejorada. Como se usa en este documento, la terminología "estabilidad hidrolítica" significa una tendencia de la composición a no experimentar un cambio del peso molecular de los componentes de la resina termoplástica de la composición, particularmente la resina de policarbonato, cuando la composición de resina se expone a condiciones hidrolíticas.

**Descripción detallada de la invención**

45 La composición de la presente invención comprende de 75 a 98 partes en peso ("pep"), más preferiblemente de 80 a 95 pep y aún más preferiblemente de 85 a 92 pep de resina termoplástica, de 2 a 25 pep, más preferiblemente de 5 a 20 pep y aún más preferiblemente de 8 a 15 pep de compuesto de organofósforo, cada una en base a 100 pep de la cantidad combinada de resina termoplástica y compuesto de organofósforo.

50 Las resinas de carbonato aromático adecuadas incluyen resinas de policarbonato aromático y resinas de carbonato copoliéster aromático.

55 Las resinas de policarbonato aromático son compuestos conocidos y también se conocen las propiedades y procedimientos para preparar resinas de policarbonato. Típicamente éstas se preparan haciendo reaccionar un fenol dihídrico con un precursor de carbonato, tal como fosgeno, un haloformato o un éster de carbonato y generalmente en presencia de un aceptor ácido y un regulador de peso molecular. En términos generales, dichos polímeros de carbonato pueden tipificarse como poseedores de unidades estructurales recurrentes de fórmula (I):



5

en la que A es un radical aromático divalente del fenol dihídrico empleado en la reacción del polímero. El fenol dihídrico que puede emplearse para proporcionar dichos polímeros de carbonato aromático son compuestos aromáticos mononucleares o polinucleares, que contienen como grupos funcionales dos radicales hidroxilo, cada uno de los cuales puede unirse directamente a un átomo de carbono de un núcleo aromático. Los fenoles dihídricos típicos son: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano; hidroquinona, resorcinol, 2-bis-(4-hidroxifenil)pentano; 2,4'-(dihidroxifenil)metano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; fluorenol bisfenol, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano; 2,2'-dihidroxifenil; 2,6-dihidroxinaftaleno; bis(4-hidroxifenil)sulfona; bis(3,5-dietil-4-hidroxifenil)sulfona; 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; 2,4-dihidroxifenilsulfona; 5'-cloro-2,4'-dihidroxifenilsulfona; 4,4'-dihidroxifenil éter; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dclorodifenil éter, espirobiindanobisfenol y similares.

Estos policarbonatos aromáticos pueden fabricarse mediante procedimientos conocidos, tales como por ejemplo y como se ha mencionado anteriormente, haciendo reaccionar un fenol dihídrico con un precursor de carbonato, tal como fosgeno, de acuerdo con procedimientos que se muestran en la bibliografía incluyendo el procedimiento de polimerización en fase fundida. Generalmente en el procedimiento de polimerización en fase fundida, se hace reaccionar un carbonato de difenilo con un bisfenol.

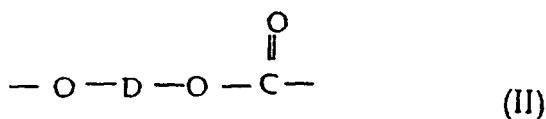
El precursor de carbonato empleado para preparar el policarbonato de esta invención puede ser haluro de carbonilo o un haloformato. Los haluros de carbonilo que pueden emplearse en este documento son, por ejemplo bromuro de carbonilo, cloruro de carbonilo, etc.; o mezclas de los mismos. Los haloformatos adecuados para su uso en este documento incluyen bishaloformatos de fenoles dihídricos (biscloroformatos de bisfenol A, hidroquinona, etc.) o glicoles (bishaloformatos de etilenglicol, neopentilglicol, polietilenglicol, etc.). Aunque los especialistas en la técnica encontrarán otros precursores de carbonato, se prefiere el cloruro de carbonilo, también conocido como fosgeno.

La reacción que se ha descrito anteriormente se conoce preferiblemente como una reacción interfacial entre el compuesto dihídrico y un cloruro de carbonilo tal como fosgeno. Otro procedimiento para preparar el policarbonato empleado en esta invención es el procedimiento de transesterificación que implica la transesterificación de un compuesto dihidroxi aromático y un diéster carbonato. Este procedimiento se conoce como el procedimiento de polimerización en fase fundida. En la práctica de esta invención, el procedimiento para producir el policarbonato aromático no es crítico. Como se usa en este documento, polímero de carbonato aromático significará e incluirá cualquiera de los policarbonatos aromáticos, mezclas de los mismos con otro polímero, copolímeros de los mismos, carbonatos de copoliéster y mezclas de los mismos.

También es posible emplear dos o más fenoles dihídricos diferentes o un copolímero de un fenol dihídrico con glicol o con un poliéster terminado en hidroxi- o en ácido o con un ácido o hidroxiácido dibásico en el caso en que se desee un copolímero o interpolímero de carbonato en lugar de un homopolímero para su uso en la preparación de las mezclas de policarbonatos de la invención. También pueden emplearse resinas de poliarilatos y de poliéster-carbonato o sus mezclas. Los policarbonatos ramificados también son útiles y se describen bien en la bibliografía. Además, pueden utilizarse en este documento mezclas de policarbonato lineal y un policarbonato ramificado. Además, pueden emplearse mezclas de cualquiera de los materiales anteriores en la práctica de esta invención para proporcionar el componente de policarbonato aromático de la composición de polímero de carbonato.

En cualquier caso, el policarbonato aromático preferido para su uso en la práctica en la presente invención es un homopolímero, por ejemplo, un homopolímero obtenido a partir de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A) y fosgeno, disponible en el mercado.

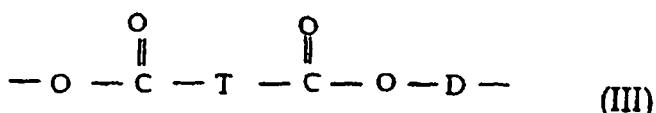
Los polímeros de carbonato aromático que también son adecuados para su uso en esta invención incluyen poliéster-carbonatos, también conocidos como copoliéster-policarbonatos, esto es, resinas que contienen además de unidades de la cadena policarbonato recurrentes de la fórmula (II):



65

en la que D es un radical aromático divalente del fenol dihídrico empleado en la reacción de polimerización, unidades de carboxilato repetidas o recurrentes, por ejemplo de la fórmula (III):

5



en la que D es como se ha definido anteriormente y T es un radical aromático tal como fenileno, naftileno, bifenileno, fenileno sustituido y similares; radical hidrocarburo alifático-aromático divalente tal como un alcarilo o radical alcarilo; o dos más grupos aromáticos conectados a través de enlaces aromáticos que se conocen en la técnica.

Las resinas de copoliéster-policarbonato también se preparan mediante técnica de polimerización interfacial, bien conocida por los especialistas en la técnica (véase por ejemplo las Patentes de Estados Unidos Nº 3.169.121 y 4.487.896).

En general, puede utilizarse cualquier ácido dicarboxílico usado de manera convencional en la preparación de poliésteres lineales, en la preparación de las resinas de carbonato copoliéster de la presente invención. Generalmente, los ácidos dicarboxílicos que pueden utilizarse incluyen los ácidos dicarboxílicos alifáticos, los ácidos dicarboxílicos aromáticos y los ácidos dicarboxílicos alifáticos-aromáticos. Estos ácidos se conocen bien y se describen por ejemplo en la Patente de Estados Unidos Nº 3.196.121.

Pueden emplearse mezclas de ácidos dicarboxílicos. Por lo tanto, donde en este documento se usa la expresión ácido dicarboxílico debe entenderse que esta expresión incluye mezclas de dos o más ácidos dicarboxílicos.

Los más preferidos como ácidos dicarboxílicos aromáticos son ácido isoftálico, ácido tereftálico y mezclas de los mismos. Un ácido carboxílico difuncional particularmente útil comprende una mezcla de ácido isoftálico y ácido tereftálico donde la proporción en peso de ácido tereftálico con respecto al ácido isoftálico está en el intervalo entre 10:1 y 0,2:9:8.

En lugar de utilizar el ácido dicarboxílico per se, es posible, y algunas veces se prefiere, emplear los derivados reactivos de dicho ácido. Los haluros de ácido son ilustrativos de estos derivados reactivos. Los haluros de ácido preferidos con dicloruros de ácido y dibromuros de ácido. De este modo, por ejemplo en lugar de usar ácido isoftálico, ácido tereftálico o mezclas de los mismos, es posible emplear dicloruro de isoftaloílo, dicloruro de tereftaloílo y mezclas de los mismos.

Las resinas de policarbonato aromático pueden ser lineales o ramificadas y generalmente tendrán un peso molecular medio de entre 10.000 y 200.000 gramos por mol ("g/mol"), preferiblemente entre 20.000 y 100.000 g/mol, según lo medido mediante cromatografía de permeabilización en gel. Dichas resinas muestran típicamente una viscosidad intrínseca, según lo determinado en cloroformo a 25°C de entre 0,3 y 1,5 decilitros por gramo (dl/g), preferiblemente entre 0,45 y 1,0 dl/g.

Los policarbonatos ramificados pueden prepararse añadiendo un agente de ramificación durante la polimerización. Estos agentes de ramificación se conocen bien y pueden comprender compuestos orgánicos polifuncionales que contienen al menos tres grupos funcionales que pueden ser hidroxilo, carboxilo, anhídrido carboxílico, haloformilo y mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos incluyen ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, tricloruro trimelítico, tris-p-hidroxifeniletano, isatin-bis-fenol, tris-fenol TC (1,3,5((p-hidroxifenil)isopropil)benceno), tris-fenol PA (4(4(1,1-bis(p-hidroxifenil)-etil)alfa,alfa-dimetilbencil)fenol), anhídrido 4-cloroformilftálico, ácido trimésico y ácido benzofenontetracarboxílico. El agente de ramificación puede añadirse a un nivel de 0,05-2,0 por ciento en peso.

Se contemplan todos los tipos de grupos finales de policarbonatos dentro del alcance de la presente invención con respecto al componente policarbonato de una composición de polímero de carbonato.

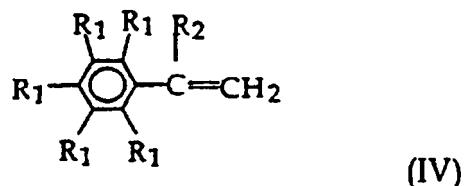
El componente de resina termoplástica de la composición de la presente invención opcionalmente puede comprender además una o más resinas termoplásticas además de la resina de carbonato aromático, tales como por ejemplo resinas de polipropilenéter, resinas de copolímeros de injerto vinil aromáticos, resinas estirénicas, resinas de poliéster, resinas de poliamida, resinas de poliesteramida, resinas de polisulfona, resinas de poliimida, resinas de polieterimida.

En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende una resina de policarbonato aromático y un copolímero de injerto vinil aromático.

En una realización preferida, el componente de resina termoplástica de la composición de la presente invención comprende, en base a 100 pep del componente de resina termoplástica, de 30 a 99 pep, más preferiblemente de 50 a 95 pep, aún más preferiblemente de 60 a 90 pep de una resina de policarbonato aromático y de 1 a 70 pep, más preferiblemente de 50 a 95 pep, aún más preferiblemente de 10 a 40 pep de un copolímero de injerto vinil aromático.

- Los copolímeros de injerto vinil aromáticos adecuados comprenden (i) un componente de copolímero de injerto monovinilideno modificado con goma y (ii) un componente de copolímero rígido no injertado y se preparan generalmente mediante polimerización por injerto de una mezcla de un monómero de monovinilideno aromático y uno o más comonómeros en presencia de uno o más sustratos poliméricos gomosos. Dependiendo de la cantidad de goma 5 presente, puede obtenerse una matriz o fase rígida continua separada de (co)polímero rígido sin injertar simultáneamente junto con el polímero injertado de monovinilideno aromático modificado con goma. Las resinas también pueden producirse mezclando un copolímero de monovinilideno aromático rígido con uno o más copolímeros de injerto de monovinilideno aromático modificados con goma. Típicamente, las resinas modificadas con goma comprenden el polímero de injerto modificado con goma a un nivel de entre el 5 y el 100 por cien en peso ("% en peso") en base al 10 peso total de la resina, preferiblemente entre el 10 y el 90% en peso de la misma y más preferiblemente 30 y el 80% en peso de la misma. La resina modificada con goma comprende el polímero rígido no injertado a un nivel de entre el 95 y el 0% en peso en base al peso total de la resina, preferiblemente entre el 90 y el 10% en peso de la misma y más preferiblemente entre el 70 y el 20% en peso de la misma.
- 15 Los monómeros de monovinilideno aromático que pueden emplearse incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, haloestrenos, esto es, dibromoestireno, mono o dialquilo, grupos sustitutos alcoxi o hidroxi en el anillo nuclear del monómero de monovinilideno aromático, esto es, viniltolueno, vinilxileno, butilestireno, parahidroxiestireno o metoxiestireno o mezclas de los mismos. Los monómeros de monovinilideno aromático utilizados se describen de forma genérica mediante la siguiente fórmula (IV):

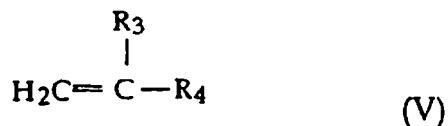
20



- 30 en la que  $R_1$  es independientemente H, alquilo ( $C_1-C_6$ ), cicloalquilo, arilo, alcarilo, alcoxi, ariloxi o halo tales como por ejemplo bromo y cloro y  $R_2$  se selecciona entre el grupo constituido por H, alquilo ( $C_1-C_6$ ) y halo. Como se usa en este documento, la notación "( $C_x-C_y$ )" en referencia a un resto orgánico significa que el resto orgánico contiene entre x carbono e y carbonos. Los ejemplos de compuestos vinilaromáticos sustituidos incluyen estireno, 4-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-n-propilestireno,  $\alpha$ -metilestireno,  $\alpha$ -metilviniltolueno,  $\alpha$ -cloroestireno,  $\alpha$ -bromoestireno, dicloroestireno, dibromoestireno, tetracloroestireno, mezclas de los mismos y similares. Los monómeros monovinilaromáticos preferidos son estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno.
- 35

- 40 Los comonómeros que pueden usarse con el monómero de monovinilideno aromático incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alquilo( $C_1-C_8$ ) o acrilato sustituido con arilo, alquilo ( $C_1-C_8$ ), metacrilato sustituido con arilo o haloarilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida, acrilamida o metacrilamida N-sustituida, anhídrido maleico, maleimida, maleimida N-alqui, aril, o haloaril sustituida, (met)acrilatos de glicidilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo o mezclas de los mismos. Los acrilonitrilo, acrilonitrilo sustituido o ésteres de ácido acrílico se describen de forma genérica mediante la siguiente fórmula (V):

45



- 55 en la que  $R_3$  es H o alquilo ( $C_1-C_6$ ) y  $R_4$  se selecciona entre el grupo constituido por ciano y alcoxcarbonilo ( $C_1-C_6$ ). Los ejemplos de dichos monómeros incluyen acrilonitrilo, etacrilonitrilo, metacrilonitrilo,  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo,  $\alpha$ -bromoacrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo y mezclas de los mismos. El monómero preferido es acrilonitrilo y los ésteres de ácido acrílico preferidos son acrilato de etilo y metacrilato de metilo. También se prefiere que los ésteres de ácido acrílico, cuando se incluyen, se empleen en combinación con estireno o acrilonitrilo.

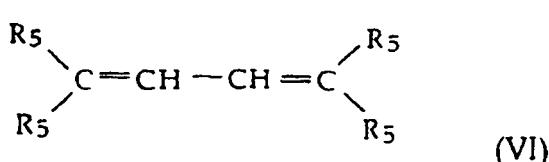
- 60 El copolímero de injerto modificado con goma comprende preferiblemente (i) el sustrato de goma y (ii) una porción de superestrato polimérico rígido injertada en el sustrato de goma. El sustrato de goma está presente preferiblemente en el copolímero de injerto a un nivel de entre el 5 y el 80% en peso en base al peso total del copolímero de injerto, más preferiblemente entre el 10 y el 70% en peso del mismo. El superestrato rígido está presente preferiblemente a un nivel de entre el 95 y el 20% en peso en base al peso total del copolímero de injerto y más preferiblemente entre el 90 y el 30% en peso del mismo.
- 65

Los ejemplos de polímeros gomosos para el sustrato incluyen: dienos conjugados, copolímeros de un dieno con estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo o acrilato de alquilo ( $C_1-C_8$ ) que contienen al menos el 50% (preferiblemente

al menos el 65% en peso) de dienos conjugados, poliisopreno o mezclas de los mismos; gomas de olefina, esto es, copolímeros de etileno propileno (EPR) o copolímeros de dieno no conjugado con etileno propileno (EPDM); gomas de silicona; o homopolímeros de acrilato de alquilo ( $C_1-C_8$ ) o copolímeros con butadieno y/o estireno. El polímero acrílico también puede contener hasta el 5%, de uno o más agentes reticulantes polifuncionales tales como (met)acrilatos de alquilendiol, tri(met)acrilatos de alquilentriol, di(met)acrilatos de poliéster, divinilbenceno, trivinilbenceno, 5 butadieno, isopreno y monómeros opcionalmente injertables tales como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, (met)acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, ésteres de trialilo de ácido cítrico o mezclas de estos agentes.

10 Las gomas de dieno pueden ser preferiblemente polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de butadieno con hasta el 35% en peso de acrilato de alquilo ( $C_1-C_6$ ) que se producen mediante polimerización por emulsión acuosa del radical. Las gomas de acrilato pueden ser copolímeros en emulsión particulada, reticulada sustancialmente de acrilatos de alquilo ( $C_1-C_8$ ), en particular acrilato de alquilo ( $C_1-C_6$ ), opcionalmente mezclado con hasta el 15% en peso de comonómeros tales como estireno, metacrilato de metilo, butadieno, vinil metil éter o acrilonitrilo y opcionalmente 15 hasta el 5% en peso de un comonómero reticulante polifuncional, por ejemplo, divinilbenceno, glicolbis-acrilatos, bisacrilamidas, trialiléster del ácido fosfórico, trialiléster del ácido cítrico, alquiésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo. También son adecuadas las mezclas de dieno y gomas de arilato de alquilo y gomas que tienen una estructura llamada concha/núcleo, por ejemplo un núcleo de goma de dieno y una 20 concha de acrilato o viceversa.

25 Los monómeros de dieno conjugado utilizados normalmente para preparar el sustrato de goma del polímero de injerto se describen de forma genérica mediante la siguiente fórmula (VI):



35 en la que cada  $\text{R}_5$  es independientemente H, alquilo ( $C_1-C_6$ ), cloro o bromo. Los ejemplos de dienos que pueden usarse son butadieno, isopreno, 1,3-heptadieno, metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-etyl-1,3-pentadieno, 1,3- y 2,4-hexadienos, butadienos cloro y bromo sustituidos tales como diclorobutadieno, bromobutadieno, dibromobutadieno, mezclas de los mismos y similares. Un dieno conjugado preferido es butadieno.

40 El polímero de sustrato, como se ha mencionado, es preferiblemente un polímero conjugado tal como polibutadieno, poliisopreno o un copolímero, tal como butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo o similares. La porción de sustrato polimérico gomoso debe mostrar una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de menos de 0°C.

45 También pueden emplearse mezclas de uno o más polímeros gomosos descritos anteriormente para preparar los polímeros de injerto de monovinilideno aromático o mezclas de uno o más polímeros de injerto de monovinilideno aromático modificado, descritas en este documento. Además, la goma puede comprender un copolímero de bloques o aleatorio. El tamaño de partícula de la goma usada en esta invención según lo medido mediante sencillos procedimientos de transmisión de luz o cromatografía hidrodinámica capilar (CHDF) puede describirse como un tamaño medio de partícula en peso de 0,05 a 1,2 micrómetros, preferiblemente 0,2 a 0,8 micrómetros para estructuras reticulares de 50 goma polimerizada basada en emulsión o de 0,5 a 10 micrómetros, preferiblemente 0,6 a 1,5 micrómetros, para sustratos de goma polimerizada en masa que también incluían oclusiones de monómeros de injerto. El sustrato de goma es preferiblemente una goma de dieno o acrilato de alquilo moderadamente reticulada y particulada y preferiblemente tiene un contenido de gel de más del 70%

55 Los superestratos de injerto preferidos incluyen copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo y polímeros o copolímeros de acrilonitrilo y metacrilato con hasta el 50% en peso de acrilatos de alquilo ( $C_1-C_6$ ), acrilonitrilo o estireno. Los ejemplos específicos de copolímeros de injerto de monovinilideno aromático incluyen aunque sin limitación, los siguientes: arilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato de butilo (ASA), metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno estireno (MABS), acrilonitrilo-etileno-propileno-dieno-estireno no conjugado (AES).

60 Los polímeros rígidos no injertados (típicamente sin goma) son polímeros termoplásticos resinosos de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, estirenos sustituidos en el núcleo tales como para-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, maleimida N-sustituida, acetato de vinilo o mezclas de los mismos. Se prefieren copolímeros de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno/acrilonitrilo y copolímeros de metacrilato de metilo/acrilonitrilo.

65 Los copolímeros rígidos no injertados se conocen y pueden prepararse mediante polimerización de radicales, en particular mediante polimerización por emulsión, suspensión, solución o en masa. Tienen preferiblemente cifras medias de peso molecular de entre 20.000 y 200.000 g/mol y cifras de viscosidad limitante  $[\eta]$  de entre 20 y 110 ml/g (determinada en dimetilformamida a 25°C).

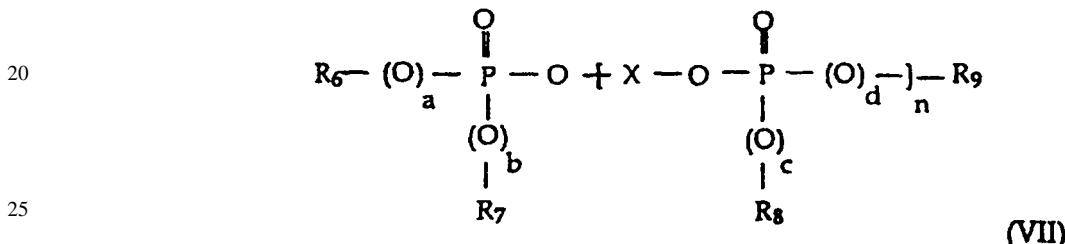
# ES 2 286 871 T3

El número de peso molecular promedio del superestrato rígido injertado de la resina de monovinilideno aromático se diseña para que esté en el intervalo entre 20.000 y 350.000 g/mol. La proporción de monómero de monovinilideno aromático con respecto al segundo y opcionalmente al tercer monómero puede variar entre 90/10 y 50/50 preferiblemente 80/20 y 60/40. El tercer monómero puede sustituir opcionalmente del 0 al 50 por ciento de uno o de ambos del primer y segundo monómeros.

Estos polímeros de injerto de monovinilideno aromático modificados con goma pueden polimerizarse mediante procedimientos de masa, emulsión, suspensión, solución o procedimientos combinados tales como masa-suspensión, emulsión-masa, masa-solución u otras técnicas bien conocidas en la técnica. Además, estos copolímeros de injerto de monovinilideno aromático modificados pueden producirse mediante procedimientos continuos, en semilotes o en lotes.

En una realización preferida, el compuesto de organofósforo comprende uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula estructural (VII):

15



en la que

30

$\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8$  y  $\text{R}_9$  son cada uno independientemente arilo, opcionalmente sustituido con halo o alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ),

$\text{X}$  es arileno, opcionalmente sustituido con halo o alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ),

35

$\text{a}, \text{b}, \text{c}$  y  $\text{d}$  son cada uno independientemente 0 ó 1, y

$\text{n}$  es un número entero de 0 a 5, más preferiblemente de 1 a 5.

40

Como se usa en este documento, el término “arilo” significa un radical monovalente que contiene uno o más anillos aromáticos por radical, que puede estar opcionalmente sustituido en el uno o más anillos aromáticos con uno o más grupos alquilo, cada uno preferiblemente alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) y que, en el caso en el que el radical contiene dos o más anillos, pueden ser anillos condensados.

50

Como se usa en este documento, el término “arileno” significa un radical divalente que contiene uno o más anillos aromáticos por radical, que puede estar opcionalmente sustituido en el uno o más anillos aromáticos con uno o más grupos alquilo, cada uno preferiblemente alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) y que, en el caso en el que el radical divalente contiene dos o más anillos, los anillos pueden estar condensados o pueden estar unidos mediante enlaces no aromáticos, tales como por ejemplo un alquileno, alquilideno, cualquiera de los cuales puede estar sustituido en uno o más sitios en el anillo aromático con un grupo halo o un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ).

55

En una realización preferida, el compuesto de organofósforo comprende una mezcla de oligómeros de compuesto de organofósforo de acuerdo con la fórmula VII, en la que  $\text{n}$  para cada oligómero es un número entero entre 1 y 5 y la mezcla tiene un valor  $\text{n}$  medio de más de 1 a menos de 5, más preferiblemente de más de 1 a menos de 3, aún más preferiblemente de más de 1 a menos de 2.

60

En una realización altamente preferida, el compuesto de organofósforo comprende uno o más ésteres de difosfato de resorcinol (“RDP”) de acuerdo con la fórmula VII, en la que  $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8$  y  $\text{R}_9$  son cada uno fenilo,  $\text{a}, \text{b}, \text{c}$  y  $\text{d}$  son cada uno 1,  $\text{X}$  es 1,3-fenileno y  $\text{n}$  es un número entero entre 1 y 5.

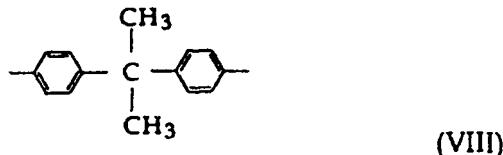
65

Más preferiblemente, el compuesto de organofósforo comprende una mezcla de oligómeros de RDP, en la que  $\text{n}$  para cada oligómero es un número entero de entre 1 y 5 y la mezcla tiene un valor  $\text{n}$  medio de más de 1 a menos de 5, más preferiblemente de más de 1 a menos de 3, aún más preferiblemente de más de 1 a menos de 2.

65

En una realización más altamente preferida, el compuesto de organofósforo comprende uno o más ésteres de difosfato de bisfenol A (“BPA-DP”) de acuerdo con la fórmula VII, en la que R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son cada uno fenilo, a, b, c y d son cada uno 1 y X es un radical aromático divalente de la fórmula estructural (VIII):

5



10

y n es un número entero de 1 a 5.

15

Más preferiblemente, el compuesto de organofósforo comprende una mezcla de oligómeros de BPA-DP, en la que n para cada oligómero es un número entero de 1 a 5 y la mezcla tiene una media del valor n de más de 1 a menos de 5, más preferiblemente de más de 1 a menos de 3 y aún más preferiblemente de más de 1 a menos de 2.

20

En otra realización preferida, el componente de compuesto de organofósforo de la composición de la presente invención comprende una mezcla de entre el 1 y el 99% en peso de uno o más ésteres de BPA-DP y entre el 1 y el 99% en peso de uno o más ésteres de RDP.

25

Se ha descubierto que las especies ácidas y/o precursores de ácidos, que en condiciones de calor y humedad elevados, conducen a la formación *in situ* de especies ácidas, típicamente están presentes en forma de impurezas en los compuestos de organofósforo descritos anteriormente. Dichas impurezas pueden resultar de fuentes como por ejemplo restos de catalizadores, materiales de partida sin reaccionar, tales como por ejemplo haluros de fosforilo o derivados de ácido fosfórico o de ésteres de fosfato inestables de productos de descomposición. también se ha descubierto que el uso de un compuesto de organofósforo que tiene un nivel alto de dichas especies ácidas y/o dichos precursores de ácidos como aditivo retardante de la llama en una composición de resina termoplástica pone en peligro la estabilidad hidrolítica de la composición de resina termoplástica. Estas especies ácidas pueden ser especies valorables y/o especies que generan ácidos que no son valorables pero pueden determinarse mediante procedimientos analíticos alternativos.

35

En una realización preferida, el compuesto de organofósforo se caracteriza por su gran pureza, de modo que cualesquiera impureza ácidas o generadoras de ácidos presentes en el compuesto no superan un nivel en el que la cantidad combinada de cualquier ácido presente inicialmente en el compuesto y cualquier ácido que pueda generarse *in situ* en condiciones hidrolíticas a partir de cualesquiera impurezas generadoras de ácidos presentes en el compuesto, es equivalente a un nivel valorable de ácido de menos de 1,0 miligramos (“mg”), más preferiblemente entre 0 y 0,5 mg y aún más preferiblemente entre 0 y 0,15 mg, de hidróxido de potasio por gramo del compuesto de organofósforo. Cuanto menor sea el nivel de ácido e impurezas generadoras de ácidos presentes en el componente retardante de la llama de organofosfato de la composición de resina termoplástica de la presente invención, mejor será la estabilidad hidrolítica de la composición de resina termoplástica.

40

45

En una realización preferida, el compuesto de organofósforo tiene un contenido de ácido que puede neutralizarse mediante una adición con valoración de entre 0 y el equivalente de 1,0 mg, más preferiblemente entre 0 y 0,5 mg y aún más preferiblemente entre 0 y 0,1 mg, de hidróxido de potasio (“KOH”) por gramo de compuesto de organofósforo. El nivel de ácido del compuesto de organofósforo se mide disolviendo una muestra del compuesto de organofósforo en isopropopanol y valorando después la solución resultante con una solución acuosa 0,1 N de KOH hasta un punto final de azul de bromofenol.

50

El compuesto de organofósforo tiene un contenido de cloruro hidrolizable de entre 0 y 100 partes por millón (“ppm”), más preferiblemente entre 0 y 50 ppm y aún más preferiblemente entre 0 y 20 ppm, en base al peso del compuesto de organofósforo. El contenido de cloruro del compuesto de organofósforo se mide mediante técnicas de cromatografía de gases o líquida convencionales.

55

En una realización más altamente preferida, el compuesto de organofósforo tiene un contenido de difenilfosfato de alquenilfenilo de entre 0 y 2000 ppm, más preferiblemente entre 0 y 1000 ppm y aún más preferiblemente entre 0 y 500 ppm, en base al peso del compuesto de organofósforo. Los difenilfosfatos de alquenilfenilo incluyen, por ejemplo, difenilfosfato de isopropenilfenilo y difenilfosfato de isobutenilfenilo. El contenido de difenilfosfato de alquenilfenilo del compuesto de organofósforo se mide mediante técnica cromatográficas convencionales, preferiblemente mediante cromatografía líquida de alta resolución de fase inversa.

65

El compuesto de organofósforo tiene un contenido de magnesio de entre 0 y 1000 ppm, más preferiblemente entre 0 y 500 ppm y aún más preferiblemente entre 0 y 250 ppm, en base al peso del compuesto de organofósforo. El contenido de magnesio del compuesto de organofósforo se mide mediante técnicas de absorción atómica convencionales.

En una realización preferida, la composición de la presente invención incluye un fluoropolímero, en una cantidad típicamente entre 0,01 y 0,5 pep de fluoropolímero por 100 pep de la composición de resina termoplástica, eficaz para

proporcionar propiedades anti-goteo a la composición de resina. Se conocen fluoropolímeros y procedimientos adecuados para preparar dichos fluoropolímeros, véase por ejemplo las Patentes de Estados Unidos Nº 3.671.487, 3.723.373 y 3.383.092. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales obtenidas a partir de uno o más monómeros de olefina fluorada. La expresión “monómero de olefina fluorada”

5 significa un monómero de olefina que incluye al menos un sustituyente átomo de flúor. Los monómeros de olefina fluorada adecuados incluyen por ejemplo fluororetílenos tales como por ejemplo,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ,  $\text{CClF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CClF}=\text{CClF}$ ,  $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CClF}$  y fluoropropilenos tales como por ejemplo,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ,  $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$  y  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ . En una realización preferida, el monómero de olefina fluorada es uno o más de tetrafluoretíleno ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ), clorotricloroetíleno (CClF=CF<sub>2</sub>), fluoruro de vinilideno (CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) y hexafluoropropileno (CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>).

10 Los homopolímeros de olefina fluorada adecuados incluyen por ejemplo, poli(tetrafluoroetíleno), poli(hexafluoroetíleno).

15 Los copolímeros de olefina fluorada adecuados incluyen copolímeros que comprenden unidades estructurales obtenidas a partir de dos o más copolímeros de olefina fluorada tales como, por ejemplo, poli(tetrafluoroetíleno-hexafluoroetíleno) y copolímeros que comprenden unidades estructurales obtenidas a partir de uno o más monómeros fluorados y uno o más monómeros monoelínicamente insaturados no fluorados que son copolimerizables con los monómeros fluorados tales como por ejemplo, copolímeros de poli(tetrafluoroetíleno-etíleno-propileno). Los monómeros monoelínicamente insaturados no fluorados adecuados incluyen, por ejemplo monómeros de olefina tales como por ejemplo etíleno, propilenbuteno, monómeros de acrilato tales como por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de butilo, éteres de vinilo tales como por ejemplo cilohexil vinil éter, etil vinil éter, n-butil vinil éter, ésteres de vinilo tales como por ejemplo acetato de vinilo y versatato de vinilo.

20 25 En una realización preferida, las partículas de fluoropolímero varían en tamaño entre 50 y 500 nm, según lo medido mediante microscopía electrónica.

En una realización altamente preferida, el fluoropolímero es un homopolímero de poli(tetrafluoroetíleno) (“PTFE”).

30 35 40 Puesto que la incorporación directa de un fluoropolímero en una composición de resina termoplástica tiende a ser difícil, se prefiere que el fluoropolímero se mezcle previamente de alguna manera con un segundo polímero tal como por ejemplo una resina de policarbonato aromático o una resina de estireno-acetonitrilo. Se conocen procedimientos para preparar pre-mezclas adecuadas. Por ejemplo, puede precipitarse al vapor una dispersión acuosa de fluoropolímero y una resina de policarbonato para formar un concentrado de fluoropolímero para su uso como aditivo inhibidor del goteo en una composición de resina termoplástica, como se describe por ejemplo en la Patente de Estados Unidos Nº 5.521.230 o como alternativa, una emulsión acuosa de resina estireno-acrilonitrilo o una emulsión acuosa de resina acrilonitrilo-butadieno-estireno y después precipitar y secar la composición de fluoropolímero-resina termoplástica co-coagulada para proporcionar un polvo de PTFE-resina termoplástica como se describe por ejemplo en la Patente de Estados Unidos Nº 4.579.906.

45 En una realización preferida el aditivo de fluoropolímero comprende entre el 30 y el 70% en peso, más preferiblemente 40 y el 60% en peso del fluoropolímero y entre el 30 y el 70% en peso, más preferiblemente 40 y el 60% en peso del segundo polímero.

50 55 En una realización preferida, se prepara un aditivo de fluoropolímero mediante polimerización por emulsión de uno o más monómeros monoelínicamente insaturados en presencia de una dispersión acuosa de fluoropolímero de la presente invención para formar un segundo polímero en presencia del fluoropolímero. Los monómeros monoelínicamente insaturados adecuados se han descrito anteriormente. Después se precipita la emulsión, por ejemplo mediante la adición de ácido sulfúrico. El precipitado se deshidrata, por ejemplo mediante centrifugado y después se seca para formar un aditivo de fluoropolímero que comprende fluoropolímero y un segundo polímero asociado. El aditivo de fluoropolímero polimerizado por emulsión seco está en forma de un polvo fluido.

60 65 En una realización preferida, los monómeros monoelínicamente insaturados que se polimerizan por emulsión para formar el segundo polímero comprenden uno o más monómeros seleccionados entre monómeros de vinilo aromático, monómero de nitrilo monoelínicamente insaturado y monómeros de (met)acrilato de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>). Los monómeros de vinilo aromático, monómero de nitrilo monoelínicamente insaturado y monómeros de (met)acrilato de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) adecuados se han descrito anteriormente.

70 75 En una realización altamente preferida, el segundo polímero comprende unidades estructurales obtenidas a partir de estireno y acetonitrilo. Más preferiblemente, el segundo polímero comprende entre el 60 y el 90% en peso de unidades estructurales obtenidas a partir de estireno y entre el 10 y el 40% en peso de unidades estructurales obtenidas a partir de acrilonitrilo.

80 85 90 La mezcla de reacción de polimerización por emulsión puede incluir opcionalmente partículas emulsionadas o dispersadas de un tercer polímero, tal como por ejemplo un látex de goma de butadieno emulsionado.

La reacción de polimerización por emulsión se inicia usando un iniciador radical libre convencional tal como por ejemplo un compuesto de peróxido orgánico tal como peróxido de benzoilo, un compuesto de persulfato, tal como por ejemplo persulfato potásico, un compuesto de azonitrilo tal como por ejemplo 2,2'-azonitrilo-2,3,3-trimetilbutironitrilo o un sistema iniciador redox tal como por ejemplo una combinación de hidroperóxido de cumeno, sulfato ferroso, 5 pirofosfato de tetrasodio y un azúcar reductor o formaldehído sulfoxilato de sodio.

Opcionalmente, puede añadirse al recipiente de reacción un agente de transferencia de cadenas, por ejemplo un compuesto de mercaptano de alquilo ( $C_9-C_{13}$ ) tal como mercaptano de nonilo, mercaptano de *t*-dodecilo, durante la 10 reacción de polimerización para reducir el peso molecular del segundo polímero. En una realización preferida, no se usa agente de transferencia de cadenas.

En una realización preferida, la dispersión de fluoropolímero estabilizado se introduce en un recipiente de reacción y se calienta con agitación. El sistema iniciador y después el uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados 15 se introducen en el recipiente de reacción y se calientan para polimerizar los monómeros en presencia de las partículas de fluoropolímero de la dispersión para formar de este modo el segundo polímero.

Los aditivos de fluoropolímero y los procedimientos de polimerización por emulsión adecuados se describen en el documento EP 0 739 914 A1.

20 En una realización preferida, el segundo polímero muestra un número de peso molecular promedio de entre 30.000 y 200.000 g/mol.

La composición de resina termoplástica de la presente invención también puede contener opcionalmente diversos 25 aditivos tales como antioxidantes, tales como por ejemplo organofosfatos por ejemplo tris(nonilfenil)fosfato, (2,4,6-tri-*terc*-butilfenil)(2-butil-2-etil-1,3-propoanodiol)fosfato, bis(2,4-di-*t*-butilfenil)pentaaeritritol difosfato o diestearil pentaaeritritol difosfato, así como monofenoles alquilados, polifenoles, productos de reacción alquilados de polifenoles con dienos, tales como por ejemplo productos de reacción butilados de para-cresol y diciclopentadieno, hidroquinonas alquiladas, éteres de tiofenilo hidroxilado, alquilideno-bisfenoles, compuestos de bencilo, acilaminofenoles, ésteres de ácido 30 beta-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, ésteres de ácido beta-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, ésteres de compuestos de tioalquilo o tioarilo, tales como por ejemplo diesteariltiopropionato, dilauriltiopropionato, ditrideciltiopropionato, 35 amidas de ácido beta-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico; absorbedores de UV y fotoestabilizadores tales como por ejemplo 2-(2'-hidroxifenil)benzotrialzoles, 2-hidroxibenzofenonas; ésteres de ácidos benzoicos sustituidos e insustituidos, acrilatos; cargas y agentes de refuerzo, tales como por ejemplo silicatos, TiO<sub>2</sub>, fibras de vidrio, negro 40 de humo, grafito, carbonato cálcico, talco, mica; otros aditivos tales como por ejemplo lubricantes tales como por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, cera EBS, fluidos de silicona, plastificantes, abrillantadores ópticos, pigmentos, tintes, colorantes, agentes de resistencia a la llama, agentes anti-estáticos, agentes de soplado, así como otros agentes retardantes de la llama además de los compuestos de organofósforo descritos anteriormente.

#### 40 Ejemplos 1-4

Las composiciones de los Ejemplos 1-4 de la presente invención se prepararon combinando los siguientes componentes en las cantidades relativas que se muestran, en pep, a continuación en la Tabla I.

45	PC	Una resina de poli carbonato lineal obtenida de bisfenol A y fosgeno y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,48 dl/g.
50	ABS	Copolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno polimerizado por emulsión que comprende 50 pep de una fase elastomérica discontinua (polibutadieno) y 50 pep de una fase termoplástica rígida (copolímero de 75 pep de estireno y 25 pep de acrilonitrilo).
55	SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrilo (75 pep de estireno/25 pep de acrilonitrilo).
60	RDP	Mezcla de oligómeros de difosfato de resorcinol con un grado medio de polimerización de 1,13 y que tienen un nivel ácido de menos de 0,1 mg de KOH por gramo.
65	TSAN:	Aditivo preparado copolimerizando estireno y acrilonitrilo en presencia de una dispersión acuosa de PTFE (50 pep de PTFE, 50 pep de un copolímero de estireno-acrilonitrilo que contiene el 75% en peso de estireno y el 25% en peso de acrilonitrilo).
	BPA-DP-1	Mezcla de oligómeros de difosfato de bisfenol A con un grado medio de polimerización de 1,08.
	BPA-DP-2	Mezcla de oligómeros de difosfato de bisfenol A con un grado medio de polimerización de 1,08.
65	BPA-DP-3	Mezcla de oligómeros de difosfato de bisfenol A con un grado medio de polimerización de 1,08.

## ES 2 286 871 T3

Se determinaron el nivel de ácido, contenido de cloruro hidrolizable, contenido de magnesio y contenido de fosfato de difenilisopropenilfenilo de BPA-DP-1, BPA-DP-2 y BPA-DP-3. Los resultados se muestran en la Tabla I.

5

TABLA I

		BPA-DP-1	BPA-DP-2	BPA-DP-3
10	<b>Nivel de ácido (mg de KOH/g)</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,02
15	<b>Contenido de cloruro hidrolizable (ppm)</b>	1450	22	4
20	<b>Contenido de magnesio (ppm)</b>	576	1296	< 60
	<b>Contenido de fosfato de difenilisopropenilfenilo</b>	> 1%	> 1%	< 1%

Se siguió el siguiente procedimiento general para preparar y ensayar los compuestos de los Ejemplos 1-4. Se prepararon mezclas secas bien mezcladas de los componentes de la composición dispersando los componentes en un mezclador Henschel. Estas mezclas secas se extruyeron en un extrusor de doble tornillo de laboratorio a una temperatura de 250°C a 300°C y después se moldearon muestras de ensayo en un moldeador por inyección Engel de 30 toneladas con una temperatura de fusión nominal de aproximadamente 240,6°C (465°F).

30 Se moldearon y se ensayaron barras de tracción ASTM de tipo I de cada una de las composiciones. La estabilidad hidrolítica se midió exponiendo parte de una barra de tracción a 100°C y al 100% de humedad relativa durante diversos períodos de tiempo ("t"). Después se cortó parte de la barra y se determinó el peso molecular ("Pm") medio de policarbonato mediante cromatografía de permeabilización en gel (GPC). Todos los pesos moleculares se presentan en relación con patrones de poliestireno mono-dispersado de peso molecular conocido. Los resultados de la determinación del peso molecular medio de las muestras después de la exposición a temperatura y humedad durante diversos períodos ("Pm" (g/mol x 10<sup>-3</sup>), después de envejecer a 100°C y al 100% de HR durante un tiempo de residencia t (horas) se muestran en la Tabla II para cada uno de los Ejemplos 1-4.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

## ES 2 286 871 T3

TABLA II

	1	2	3	4
PC	70,05	67,75	67,75	67,75
ABS	9	9	9	9
SAN	8,3	8,3	8,3	8,3
PTFE/PC	0,4	0,4	0,4	0,4
RDP	11,5	--	--	--
BPA-DP-1	--	13,8	--	--
BPA-DP-2	--	--	13,8	--
BPA-DP-3	--	--	--	13,8
Estabilizantes y Lubricantes	0,75	0,75	0,75	0,75
Pm (g/mol x 10 <sup>-3</sup> ) después de envejecer a 100°C y al 100% de HR durante un tiempo de residencia t (horas)				
t = 0	52,7	44	52,9	53,3
t = 3,75	52,1	42,4	48,8	52,1
t = 6,5	48,8	41,2	47,5	51,5
t = 12	46,8	41,6	45,1	49,3
t = 15	43,5	40	41,6	50,2
t = 19	39,5	38,8	38,3	48,7
t = 24	32,2	36,4	34,1	47,9

La composición del Ejemplo 4 mostró una estabilidad mejorada, como se muestra mediante el cambio relativamente pequeño de peso molecular en las condiciones de envejecimiento.

45

50

55

60

65

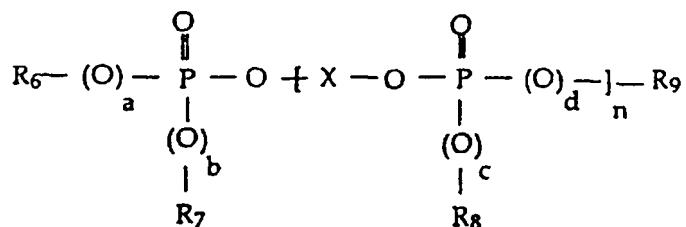
## REIVINDICACIONES

## 1. Una composición de resina termoplástica que comprende

5 a. de 75 a 98 partes en peso de una resina termoplástica que comprende al menos una resina de policarbonato aromático, y b. de 2 a 25 partes en peso de un compuesto retardante de la llama de organofósforo, basado cada uno en 100 partes en peso de la cantidad combinada de resina termoplástica y compuesto de organofósforo, donde el compuesto de organofósforo (1) tiene un contenido de ácido que se puede neutralizar mediante adición valoración de cero hasta el equivalente de 1,0 mg de hidróxido de potasio por gramo de compuesto de organofósforo, (2) tiene un contenido de cloruro hidrolizable de cero a 100 partes por millón en base al peso del compuesto de organofósforo medido mediante técnicas de cromatografía de gases o líquida convencionales y (3) tiene un contenido de magnesio de desde cero a 1000 partes por millón en base al peso del contenido del organofósforo.

10 15 2. Composición de resina termoplástica de la reivindicación 1, en la que el compuesto de organofósforo tiene un contenido de fosfato de alquenilfenildifenilo de cero a 2000 partes por millón en base al peso del compuesto de organofósforo.

20 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de organofósforo es de acuerdo con la fórmula estructural:



en la que

35  $R_6, R_7, R_8$  y  $R_9$  son cada uno independientemente arilo, opcionalmente sustituido con halo o alquilo ( $C_1-C_6$ ),

X es arileno, opcionalmente sustituido con halo o alquilo ( $C_1-C_6$ ),

40 a, b, c y d son cada uno independientemente 0 ó 1, y

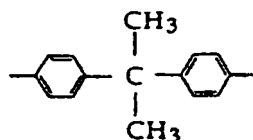
n es un número entero entre 0 y 5.

45 4. La composición de la reivindicación 3, en la que X es un radical divalente que contiene dos o más anillos aromáticos unidos mediante un enlace no aromático, cualquiera de los cuales puede estar sustituido en uno o más sitios del anillo aromático con un grupo halo o grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ) y en la que el compuesto de organofósforo tiene un contenido de fosfato de alquenilfenildifenilo de entre 0 y 2000 partes en peso por millón de partes en peso del compuesto de organofósforo.

50 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente (a) de la composición comprende además un copolímero de injerto vinil aromático.

6. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un fluoropolímero en una cantidad eficaz para proporcionar propiedades anti-goteo a la composición de resina.

55 7. La composición de la reivindicación 3, en la que  $R_6, R_7, R_8$  y  $R_9$  son cada uno fenilo, a, b, c y d son cada uno 1 y X es un radical aromático divalente de la fórmula estructural:



65

y n es un número entero entre 1 y 5.

# ES 2 286 871 T3

8. Un procedimiento para preparar una composición de resina termoplástica retardante de la llama, que comprende combinar una resina termoplástica, comprendiendo dicha resina al menos una resina de policarbonato aromático, y una cantidad retardante de la llama de un compuesto de organofósforo retardante de la llama como se ha definido en la reivindicación 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65