



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 046**

51 Int. Cl.:

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08L 51/08** (2006.01)

**C08K 5/523** (2006.01)

**C08K 5/34** (2006.01)

**C08F 283/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07723144 .7**

96 Fecha de presentación : **09.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1999211**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54

Título: **Composiciones de policarbonato modificadas con respecto a la resistencia a los choques ignifugas.**

30

Prioridad: **22.03.2006 DE 10 2006 012 988**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.04.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.04.2011**

73

Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**  
**Suevenstr. 5**  
**50679 Köln, DE**

72

Inventor/es: **Wenz, Eckhard;**  
**Eckel, Thomas;**  
**Buchholz, Vera;**  
**Wittmann, Dieter y**  
**Thuermer, Burkhard**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 046 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).

# ES 2 357 046 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de policarbonato modificadas con respecto a la resistencia a los choques ignífugas.

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato modificadas con respecto a la resistencia a los choques que cumplen los elevados requisitos técnicos de protección contra incendios, a un procedimiento para su producción y a su uso para la producción de cuerpos moldeados.

10 En el documento JP-A 111 997 68 se describen combinaciones de PC/ABS que están dotadas de manera resistente a la inflamación de ésteres de ácido fosfórico monoméricos y oligoméricos, mejorándose claramente la resistencia a la inflamación mediante la adición de un material de carga inorgánico, tal como por ejemplo talco. La reducción realizable de este modo del contenido en fosfato con una resistencia a la inflamación estable es sin embargo insuficiente para conseguir las viscosidades de masa fundida necesarias para aplicaciones de extrusión. Además, el material de carga inorgánico afecta en general de manera perjudicial a las propiedades mecánicas, especialmente a la tenacidad de la combinación polimérica.

15 Los documentos US-A 5 849 827 y WO 99/07782 describen materiales de moldeo de PC/ABS que están dotados de manera resistente a la inflamación de oligofosfato a base de bisfenol A o a base de resorcinol, reduciéndose claramente los tiempos de postcombustión mediante la adición de materiales inorgánicos a escala nanométrica en pequeñas concentraciones. Además los materiales de moldeo descritos en este caso presentan en cambio una estabilidad de masa fundida insuficiente para aplicaciones de extrusión.

20 El documento WO 99/57198 describe materiales de moldeo de PC/ABS, que están dotados de manera resistente a la inflamación de un oligofosfato derivado de resorcinol y destacan por un contenido en teflón muy bajo de sólo el 0,1% en peso (correspondiente a un contenido en flúor del 0,076%). En los materiales de moldeo se utilizan policarbonatos lineales y ramificados con alto peso molecular (31.000 ó 32.000 g/mol). Las propiedades reológicas de los materiales de moldeo descritos (MVR) permiten un procesamiento en el procedimiento de extrusión. No obstante, los materiales de moldeo destacan por una debilidad en el comportamiento ESC y en la indeformabilidad por calor, especialmente cuando se utiliza suficiente agente ignífugo contra la llama, para obtener una resistencia a la inflamación suficiente también en el caso de grosores de pared finos.

25 El documento US 2002/0077417 A1 da a conocer composiciones de policarbonato-resina resistentes a la inflamación a partir de policarbonato ramificado, un copolímero de injerto compuesto de acrilato/silicona, ésteres de ácido fosfórico oligoméricos, politetrafluoroetileno y eventualmente talco. No se dan a conocer ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de tipo BDP.

30 El documento WO 02/100948 A1 da a conocer materiales de moldeo termoplásticos que contienen policarbonato ramificado, polímero de injerto, talco con un tamaño de partícula medio inferior a 1000 nm así como eventualmente oligofosfatos, copolímeros de vinilo y agentes antigoteo. El documento WO 01/48074 A1 da a conocer materiales de moldeo termoplásticos que contienen policarbonato ramificado, polímero de injerto, talco de una pureza particular así como eventualmente oligofosfatos, copolímeros de vinilo y agentes antigoteo.

35 El documento US-B1-6448316 da a conocer composiciones de policarbonato resistentes a la llama, que se componen de los siguientes componentes (véase ejemplo 11-72):

- 45 - 80,9 partes en peso de policarbonato aromático,
- 19,1 partes en peso de polímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno que contiene de 28 a 37 partes en peso de butadieno,
- 50 - 12,7 partes en peso de fosfato de trifenilo (TPP),
- 14,7 partes en peso de talco,
- 55 - 0,5 partes en peso de politetrafluoroetileno (PTFE).

Sin embargo no se da a conocer un policarbonato aromático ramificado y el polímero de injerto no contiene bases de injerto seleccionadas del grupo de cauchos de silicio y cauchos de acrilato de silicio.

60 Era objetivo de la presente invención proporcionar un material de moldeo libre de cloro y bromo, que cumpliera particularmente las elevadas condiciones de resistencia a la inflamación así como las condiciones sobre materiales en vehículos sobre carriles americanos (Docket 90 A) y debido a una alta estabilidad de masa fundida pudiera procesarse en el procedimiento de extrusión. Especialmente, el material de moldeo según Docket 90 A en la norma ASTM E 162 no puede mostrar ningún goteo en combustión y debe presentar un índice de propagación de la llama  $I_s$  inferior a 35 así como según la norma ASTM E 662 debe presentar una densidad del gas de combustión baja ( $D_s$  1,5 min. < 100 y  $D_s$  4 min. < 200). Los materiales de moldeo deben presentar simultáneamente un módulo de elasticidad a tracción de al menos 3500 N/mm<sup>2</sup>, para garantizar una resistencia mecánica suficiente.

## ES 2 357 046 T3

Sorprendentemente se encontró que las composiciones que contienen

- 5
- A) 40-78 partes en peso, preferiblemente 60-78 partes en peso, con especial preferencia 65-78 partes en peso de policarbonato aromático ramificado y/o de poliestercarbonato aromático ramificado,
- 10
- B) 1-25 partes en peso, preferiblemente 2-9 partes en peso, con especial preferencia 4-8 partes en peso, de manera muy especialmente preferible 4,7-6,6 partes en peso de un polímero de injerto que contiene una o varias bases de injerto (B.2) seleccionadas del grupo de los cauchos de silicona (B.2.1) y cauchos de acrilato de silicona (B.2.2),
- 15
- C) 9-18 partes en peso, preferiblemente 10-15 partes en peso, con especial preferencia 10-12 partes en peso de talco,
- D) 11-20 partes en peso, preferiblemente 11-17 partes en peso, con especial preferencia 13-16 partes en peso de agente ignífugo que contiene fósforo,
- 20
- E) 0-3 partes en peso, preferiblemente 0,01-1 parte en peso, con especial preferencia 0,1-0,6 partes en peso de agente antigoteo, y
- F) 0-1,5 partes en peso, preferiblemente 0-1 parte en peso de (co)polímero de vinilo termoplástico (F.1) y/o poli(tereftalato de alquileno) (F.2), con especial preferencia la composición está libre de (co)polímeros de vinilo termoplásticos (F.1) y/o poli(tereftalatos de alquileno) (F.2),

estando todos los datos de partes en peso en la presente solicitud normalizados de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes en la composición den como resultado 100, presentan el perfil de propiedades deseado.

### Componente A

Los policarbonatos aromáticos ramificados y/o poliestercarbonatos aromáticos ramificados adecuados según la invención según el componente A se conocen en la bibliografía o pueden producirse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la producción de policarbonatos aromáticos véase por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como los documentos DE- AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la producción de poliestercarbonatos aromáticos por ejemplo el documento DE-A 3 077 934).

35

La producción de poli(éster)carbonatos aromáticos se realiza por ejemplo mediante la reacción de difenoles con halogenuros de ácidos carbónicos, preferiblemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, eventualmente con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y con el uso de agentes de ramificación fenólicos trifuncionales o tetrafuncionales, que como grupos funcionales activos pueden contener también funcionalidades amina, produciéndose la ramificación en este caso mediante enlaces amida. Como agente de ramificación son adecuados por ejemplo trifenoles o tetrafenoles y de manera preferida también aquellos agentes de ramificación fenólicos con al menos tres grupos funcionales adecuados para una reacción de condensación con reactividad escalonada. También es adecuado como agente de ramificación 1,1,1-tris-(p-hidroxifenil)etano.

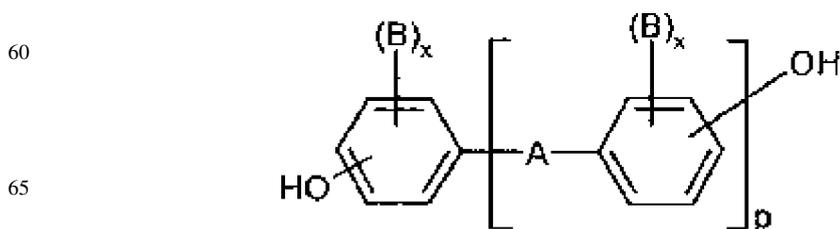
45

Con especial preferencia se utiliza isatin-bis-cresol como agente de ramificación.

Los agentes de ramificación se utilizan en una cantidad desde el 0,01% en moles hasta el 5% en moles, preferiblemente desde el 0,02% en moles hasta el 2% en moles, especialmente desde el 0,05% en moles hasta el 1% en moles, con especial preferencia desde el 0,1% en moles hasta el 0,5% en moles, referido a la suma de difenol y agente de ramificación en el poli(éster)carbonato.

Los policarbonatos ramificados adecuados según la invención pueden producirse también según el procedimiento de polimerización de masa fundida conocido mediante reacción de compuestos difenólicos con carbonato de difenilo con el uso de los interruptores de cadena y agentes de ramificación mencionados anteriormente.

Los difenoles para la producción de los policarbonatos aromáticos y/o poliestercarbonatos aromáticos ramificados son preferiblemente aquéllos de fórmula (I)

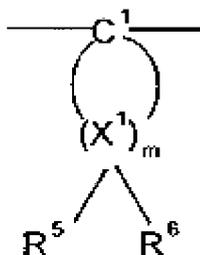


(I),

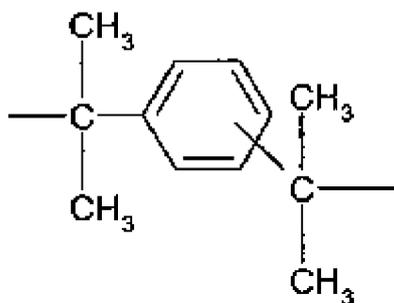
significando

A un enlace simple, alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que eventualmente contienen heteroátomos,

o un resto de fórmula (II) o (III)



(II)



(III)

B en cada caso alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo

x en cada caso independientemente entre sí 0, 1 ó 2,

p 1 ó 0, y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> que para cada X<sup>1</sup> pueden seleccionarse individualmente, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X<sup>1</sup> carbono y

m un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que al menos un átomo X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sea simultáneamente alquilo.

Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y  $\alpha,\alpha$ -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados con cloro en el núcleo y/o con bromo en el núcleo.

Los difenoles especialmente preferidos 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, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados tales como por ejemplo 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A).

Los difenoles pueden utilizarse por separado o como mezclas discretionales. Los difenoles se conocen en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

Para la producción de los policarbonatos ramificados aromáticos, termoplásticos, los interruptores de cadena adecuados son por ejemplo fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de C en total en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-

## ES 2 357 046 T3

octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que ha de utilizarse asciende a, en general, entre el 0,5% en moles y el 10% en moles, referido a la suma de moles de los difenoles utilizados en cada caso.

5 Como interruptores de cadena para la producción de los poliester carbonatos aromáticos se tienen en cuenta además de los monofenoles ya mencionados también sus ésteres de ácidos clorocarbónicos así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que eventualmente pueden estar sustituidos con grupos alquilo  $C_1$  a  $C_{22}$  o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos  $C_2$  a  $C_{22}$  alifáticos.

10 La cantidad de interruptores de cadena asciende a, en cada caso, del 0,1% en moles al 10% en moles, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a los moles de difenoles y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a los moles de dicloruros de ácidos dicarboxílicos.

15 Los poliester carbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

En los poliester carbonatos aromáticos, termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar discrecionalmente. Preferiblemente el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100% en moles, especialmente hasta el 80% en moles, con especial preferencia hasta el 50% en moles, referido a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Ambos, el porcentaje de éster y el porcentaje de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuido estadísticamente en el policondensado.

20 Los policarbonatos y poliester carbonatos ramificados aromáticos, termoplásticos pueden utilizarse solos o en cualquier mezcla. Las composiciones preferidas según la invención están libres de policarbonatos y poliester carbonatos lineales.

25 Las viscosidades de disolución relativas de los poli(éster)carbonatos adecuados según la invención se encuentran en el intervalo desde 1,20 hasta 1,50, preferiblemente desde 1,24 hasta 1,40, especialmente desde 1,25 hasta 1,35, medidas en  $CH_2Cl_2$  como disolvente a 25°C y en una concentración de 0,5 g/100 ml.

### 30 Componente B

El componente B comprende uno o varios polímeros de injerto de

35 B.1 del 5% en peso al 95% en peso, preferiblemente del 10% en peso al 90% en peso de uno o varios monómeros de vinilo sobre

B.2 del 95% en peso al 5% en peso, preferiblemente de 90% en peso al 10% en peso de una o varias bases de injerto seleccionadas del grupo de los cauchos de silicona (B.2.1) y cauchos de acrilato de silicona (B.2.2).

40 Los copolímeros de injerto B se producen mediante polimerización por radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en disolución o en masa, preferiblemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

45 Los monómeros adecuados B.1 son monómeros de vinilo tales como compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno), éster de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido metacrílico (tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de alilo), éster de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido acrílico (tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo), ácidos orgánicos (tales como ácido acrílico, ácido metacrílico), y/o cianuros de vinilo (tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleimida). Estos monómeros de vinilo pueden usarse solos o en mezclas de al menos dos monómeros.

50 Los monómeros B.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilonitrilo. Con especial preferencia se utiliza como monómero B.1 metacrilato de metilo.

55 Las temperaturas de transición vítrea de las bases de injerto B.2 ascienden a  $< 10^\circ C$ , preferiblemente  $< 0^\circ C$ , con especial preferencia  $< -20^\circ C$ . La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño de partícula medio (valor  $d_{50}$ ) desde 0,05  $\mu m$  hasta 10  $\mu m$ ; preferiblemente de 0,06  $\mu m$  a 5  $\mu m$ , con especial preferencia de 0,08  $\mu m$  a 1  $\mu m$ .

60 El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran en cada caso el 50% en peso de las partículas. Puede determinarse por medio de medición con ultracentrifuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

65 Los cauchos de silicona adecuados según B.2.1 son cauchos de silicona con posiciones activas respecto al injerto, cuyo procedimiento de producción se describe por ejemplo en los documentos US 2891920, US 3294725, DE-OS 3 631 540, EP 249964, EP 430134 y US 4888388.

## ES 2 357 046 T3

El caucho de silicona según B.2.1 se produce preferiblemente mediante polimerización en emulsión, en la que se utilizan elementos monoméricos de siloxano, agentes de reticulación o ramificación (IV) y eventualmente agentes de injerto (V).

5 Como elementos monoméricos de siloxano se utilizan por ejemplo y preferiblemente dimetilsiloxano u organosiloxanos cíclicos con al menos 3 miembros de anillo, preferiblemente de 3 a 6 miembros de anillo, tales como por ejemplo y preferiblemente hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, trimetil-trifenil-ciclotrisiloxanos, tetrametil-tetrafenil-ciclotetrasiloxanos, octa-fenilciclotetrasiloxano.

10 Los monómeros de organosiloxano pueden utilizarse solos o en forma de mezclas con 2 o más monómeros. El caucho de silicona contiene preferiblemente no menos del 50% en peso y con especial preferencia no menos del 60% en peso de organosiloxano, referido al peso total del componente de caucho de silicona.

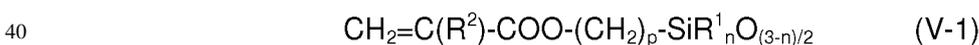
15 Como agente de reticulación o ramificación (IV) se usan preferiblemente agentes de reticulación a base de silano con una funcionalidad de 3 ó 4, con especial preferencia 4. A modo de ejemplo y preferiblemente se mencionan: trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano y tetrabutoxisilano. El agente de reticulación puede utilizarse solo o en mezcla de dos o más. Con especial preferencia es tetraetoxisilano.

20 El agente de reticulación se utiliza en un intervalo de cantidades entre el 0,1% en peso y el 40% en peso referido al peso total del componente de caucho de silicona. La cantidad de agente de reticulación se selecciona de modo que el grado de hinchamiento del caucho de silicona, medido en tolueno, se encuentre entre 3 y 30, preferiblemente entre 3 y 25, y con especial preferencia entre 3 y 15. El grado de hinchamiento se define como la proporción en peso entre la cantidad de tolueno que absorbe el caucho de silicona cuando se satura con tolueno a 25°C y la cantidad de caucho de silicona en estado seco. La determinación del grado de hinchamiento se describe en detalle en el documento EP 249964.

25 Cuando el grado de hinchamiento es menor que 3, es decir, cuando el contenido en agente de reticulación es demasiado alto, el caucho de silicona no muestra una elasticidad de caucho suficiente. Cuando el índice de hinchamiento es mayor que 30, el caucho de silicona no puede formar una estructura de dominios en la matriz polimérica y por tanto tampoco mejorar una resistencia a los golpes, el efecto sería entonces similar a una simple adición de polidimetilsiloxanos.

30 Se prefieren los agentes de reticulación tetrafuncionales con respecto a los trifuncionales, porque entonces el grado de hinchamiento puede controlarse de manera más sencilla dentro de los límites descritos anteriormente.

Como agente de injerto (V) son adecuados compuestos que pueden formar estructuras de las siguientes fórmulas:



45 en las que

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente metilo, etilo o propilo, o fenilo,

50 R<sup>2</sup> representa hidrógeno o metilo,

n significa 0, 1 ó 2 y

55 p significa un número de 1 a 6.

Los acrilóil- o metacrilóiloxisilanos son especialmente adecuados para formar la estructura (V-I) mencionada anteriormente, y tienen una alta eficacia de injerto. De esta manera se garantiza una formación eficaz de las cadenas de injerto y por tanto se favorece la resistencia a los choques de la composición de resina resultante.

60 A modo de ejemplo y preferiblemente se mencionan: β-metacrilóiloxi-etildimetoximetil-silano, γ-metacrilóiloxi-propilmetoxidimetil-silano, γ-metacrilóiloxi-propildimetoximetil-silano, γ-metacrilóiloxi-propiltrimetoxi-silano, γ-metacrilóiloxi-propiletoxidietil-silano, γ-metacrilóiloxi-propildietoximetil-silano, δ-metacrilóil-oxi-butildietoximetil-silanos o mezclas de los mismos.

65 Preferiblemente se utiliza del 0% en peso al 20% en peso de agente de injerto referido al peso total del caucho de silicona.

## ES 2 357 046 T3

El caucho de silicona puede producirse mediante polimerización en emulsión, tal como se describe por ejemplo en los documentos US 2891920 y US 3294725. El caucho de silicona se presenta a este respecto en forma de un látex acuoso. Para ello se mezcla con agua una mezcla que contiene organosiloxano, agente de reticulación y eventualmente agente de injerto bajo cizalladura, por ejemplo mediante un homogeneizador, en presencia de un emulsivo a base de ácido sulfónico tal como por ejemplo ácido alquilbencenosulfónico o ácido alquilsulfónico, polimerizándose completamente la mezcla para dar látex de caucho de silicona. Es especialmente adecuado un ácido alquilbencenosulfónico, dado que actúa no sólo como emulsivo, sino también como iniciador de la polimerización. En este caso es favorable una combinación del ácido sulfónico con una sal metálica de un ácido alquilbencenosulfónico o con una sal metálica de un ácido alquilsulfónico, porque de esta manera se estabiliza el polímero durante la polimerización por injerto posterior.

Tras la polimerización se termina la reacción, neutralizándose la mezcla de reacción mediante adición de una disolución alcalina acuosa, por ejemplo mediante adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio.

Como bases de injerto B.2 son adecuados según la invención también cauchos de acrilato de silicona (B.2.2). Estos cauchos de acrilato de silicona son cauchos compuestos con posiciones activas respecto al injerto que contienen el 10-90% en peso de porcentaje de caucho de silicona y del 90% en peso al 10% en peso de porcentaje de caucho de poli((met)acrilato de alquilo), interpenetrándose ambos componentes de caucho mencionados en el caucho compuesto, de modo que no pueden separarse esencialmente uno del otro.

Cuando en el caucho compuesto el porcentaje del componente de caucho de silicona es demasiado alto, las composiciones de resina acabadas tienen propiedades superficiales perjudiciales y una capacidad de coloración empeorada. Cuando en cambio el porcentaje del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) en el caucho compuesto es demasiado alto, la resistencia a los golpes de la composición de resina acabada se ve influida de manera perjudicial).

Se conocen cauchos de acrilato de silicona y se describen por ejemplo en los documentos US 5.807.914, EP 430134 y US 4888388.

Los componentes de caucho de silicona adecuados para ello son aquéllos tal como ya se describieron en B.2.1.

Los componentes de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) adecuados de los cauchos de acrilato de silicona según B.2.2 pueden producirse a partir de ésteres de alquilo del ácido metacrílico y/o ésteres de alquilo del ácido acrílico, un agente de reticulación (VI) y un agente de injerto (VII). En este sentido son ésteres de alquilo del ácido metacrílico y/o ésteres de alquilo del ácido acrílico preferidos y a modo de ejemplo los ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo éster de metilo, etilo, n-butilo, t-butilo, n-propilo, n-hexilo, n-octilo, n-laurilo y 2-etilhexilo; ésteres de halogenoalquilo, preferiblemente éster de halógeno-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tales como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros. Se prefiere especialmente el acrilato de n-butilo.

Como agente de reticulación (VI) para el componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) del caucho de acrilato de silicona pueden utilizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Los ejemplos preferidos para monómeros de reticulación son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y de alcoholes monohidroxilados insaturados con 3 a 12 átomos de C, o de polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,4-butilenglicol. Los agentes de reticulación pueden usarse solos o en mezcla de al menos dos agentes de reticulación.

Los agentes de injerto (VII) preferidos y a modo de ejemplo son metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo o mezclas de los mismos. El metacrilato de alilo puede utilizarse también como agente de reticulación (VI). Los agentes de injerto pueden usarse solos o en mezclas de al menos dos agentes de injerto.

La cantidad de agente de reticulación (VI) y agente de injerto (VII) asciende del 0,1% en peso al 20% en peso, referido al peso total del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) del caucho de acrilato de silicona.

El caucho de acrilato de silicona se produce produciéndose en primer lugar el caucho de silicona según B.2.1 como látex acuoso. Este látex se enriquece a continuación con los ésteres de alquilo del ácido metacrílico y/o ésteres de alquilo del ácido acrílico, el agente de reticulación (VI) y el agente de injerto (VII) que van a usarse, y se realiza una polimerización. Preferiblemente es una polimerización en emulsión iniciada por radicales, por ejemplo mediante un iniciador redox, azo o de peróxido. Se prefiere especialmente el uso de un sistema de iniciador redox, especialmente de un sistema de iniciador de sulfoxilato producido mediante la combinación de sulfato de hierro, etilendiaminotetraacetato de disodio, rongalita e hidroperóxido.

El agente de injerto (V), que se usa en la producción del caucho de silicona, lleva a este respecto a que el porcentaje de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) se una covalentemente al porcentaje de caucho de silicona. Durante la polimerización se interpenetran los dos componentes de caucho y forman así el caucho compuesto que, tras la polimerización, ya no puede separarse en sus constituyentes de componente de caucho de silicona y componente de poli((met)acrilato de alquilo).

## ES 2 357 046 T3

Para la producción de los cauchos de injerto de (acrilato de) silicona B mencionado como componente B) se injertan los monómeros B.1 sobre la base de caucho B.2.

5 A este respecto pueden emplearse los procedimientos de polimerización descritos por ejemplo en los documentos EP 249964, EP 430134 y US 4888388.

10 Por ejemplo, la polimerización por injerto se realiza según los siguientes procedimientos de polimerización: en una polimerización en emulsión iniciada por radicales de una o varias etapas se polimerizan los monómeros de vinilo B.1 deseados sobre la base de injerto, que se encuentra como látex acuoso. La eficacia de injerto debe ser a este respecto tan alta como sea posible y asciende preferiblemente a más que el o igual al 10%. La eficacia de injerto depende de manera determinante del agente de injerto (V) o (VII) usado. Tras la polimerización para dar caucho de injerto de (acrilato de) silicona se añade el látex acuoso a agua caliente, en la que previamente se disolvieron sales metálicas, tales como por ejemplo cloruro de calcio o sulfato de magnesio. A este respecto el caucho de injerto de (acrilato de) silicona coagula y a continuación puede separarse.

15 Los cauchos de injerto de ésteres de alquilo de ácido metacrílico y ésteres de alquilo del ácido acrílico mencionados como componente B) pueden obtenerse comercialmente. A modo de ejemplo se mencionan: Metablen® SX 005 y Metablen® SRK 200 de Mitsubishi Rayon Co. Ltd.

20 Componente C

Por talco se entiende un talco natural o producido de manera sintética.

25 El talco puro tiene la composición química  $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y por tanto un contenido en MgO del 31,9% en peso, un contenido en  $\text{SiO}_2$  del 63,4% en peso y un contenido en agua unida químicamente del 4,8% en peso. Se trata de un silicato con estructura de capas.

30 Los materiales de talco naturales no tienen en general la composición ideal indicada anteriormente, dado que están contaminados por un intercambio parcial del magnesio por otros elementos, por un intercambio parcial de silicio por, por ejemplo, aluminio y/o por intercrecimientos con otros minerales tales como por ejemplo dolomita, magnesita y clorita.

35 Los tipos de talco especiales en el sentido de la presente invención destacan por una pureza especialmente alta, caracterizada por un contenido en MgO del 28% en peso al 35% en peso, preferiblemente del 30% en peso al 33% en peso, con especial preferencia del 30,5% en peso al 32% en peso y un contenido en  $\text{SiO}_2$  del 55% en peso al 65% en peso, preferiblemente del 58% en peso al 64% en peso, con especial preferencia del 60% en peso al 62,5% en peso. Los tipos de talco preferidos destacan además por un contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inferior al 5% en peso, con especial preferencia inferior al 1% en peso, especialmente inferior al 0,7% en peso.

40 Un tipo de talco comercialmente disponible que corresponde a esta definición es, por ejemplo, Luzenac® A3 de la empresa Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH (Graz, Austria).

45 Los tipos de talco no en el sentido según la invención son por ejemplo Luzenac SE-Standard, Luzenac SE-Super, Luzenac SE-Micro así como Luzenac ST 10, 15, 20, 30 y 60, que todos juntos se venden por la empresa Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH.

50 Es ventajosa especialmente la utilización del talco según la invención en forma de tipos finamente molidos con un tamaño de partícula medio  $d_{50}$  desde  $0,1 \mu\text{m}$  hasta  $20 \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $0,2 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$ , con especial preferencia de  $1,1 \mu\text{m}$  a  $5 \mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferible de  $1,15 \mu\text{m}$  a  $2,5 \mu\text{m}$ .

55 El talco puede estar tratado en superficie, por ejemplo silanizado, para garantizar una mejor compatibilidad con el polímero. En cuanto al procesamiento y la producción de los materiales de moldeo también es ventajosa la utilización de talco compactado.

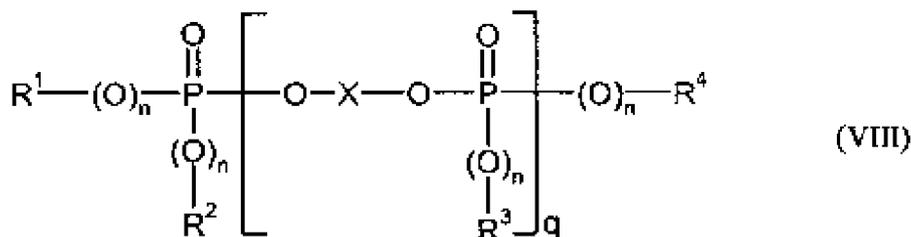
Componente D

60 Los agentes ignífugos que contienen fósforo (D) en el sentido según la invención se seleccionan preferiblemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono- y oligoméricos, fosfonataminas y fosfacenos, pudiendo utilizarse también mezclas de varios componentes seleccionados de uno o distintos de estos grupos como agente protector contra la llama. También pueden utilizarse otros compuestos de fósforo libres de halógenos no mencionados especialmente en el presente documento solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo libres de halógenos.

65

## ES 2 357 046 T3

Los ésteres de ácido fosfórico o fosfónico mono- y oligoméricos preferidos son compuestos de fósforo de fórmula general (VIII)



significando

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> en cada caso eventualmente halogenado, cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> o aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub> en cada caso eventualmente sustituidos con alquilo, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo,

n independientemente entre sí, 0 ó 1

q de 0 a 30 y

X un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 uniones éter.

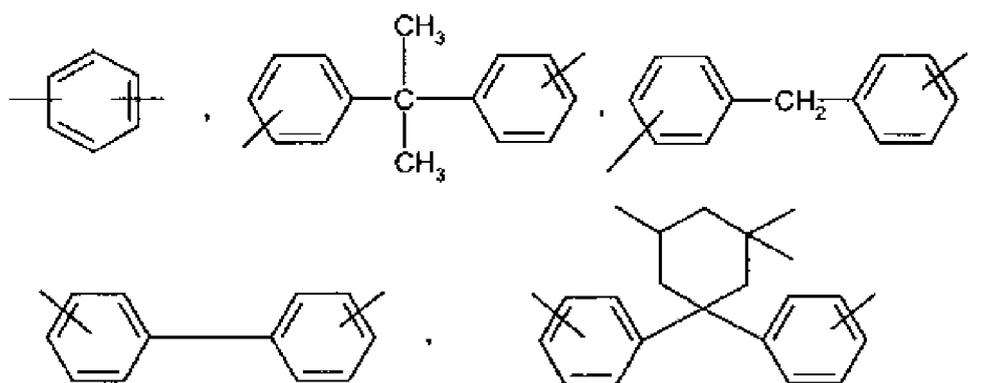
Preferiblemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, fenilo, naftilo o fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los grupos aromáticos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden por su parte estar sustituidos con grupos halógeno y/o alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Los restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

X en la fórmula (VII) significa preferiblemente un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferiblemente de difenoles de fórmula (I).

n en la fórmula (VIII) puede, independientemente entre sí, ser 0 ó 1, preferiblemente n es igual a 1.

q representa valores de 0 a 30, preferiblemente de 0,3 a 20, con especial preferencia de 0,5 a 10, especialmente de 0,5 a 6, de manera muy especialmente preferible de 1,1 a 1,6.

X representa con especial preferencia



o sus derivados clorados o bromados, especialmente X se deriva de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. Con especial preferencia X se deriva de bisfenol A.

Como componente D según la invención pueden utilizarse también mezclas de distintos fosfatos.

Los compuestos de fósforo de fórmula (VIII) 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), difosfato con puente de resorcina y difosfato con puente de bisfenol A. La utilización de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (VIII), que se derivan del bisfenol A, es especialmente preferible.

## ES 2 357 046 T3

Los compuestos de fósforo según el componente D se conocen (véanse por ejemplo los documentos EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) o pueden producirse según procedimientos conocidos de manera similar (por ejemplo Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 18, página 301 y siguientes 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 12/1, página 43; Beilstein tomo 6, página 177).

Los valores  $q$  medios pueden determinarse estableciendo la composición de la mezcla de fosfatos (distribución del peso molecular) por medio de procedimientos adecuados (cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de permeación en gel (CPG)) y a partir de ahí calcularse los valores medios para  $q$ .

Además pueden utilizarse como agentes ignífugos fosfonatoaminas y fosfacenos, tal como se describen en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105.

Los agentes ignífugos pueden utilizarse solos o en cualquier mezcla entre sí o en mezcla con otros agentes ignífugos.

### Agente antigoteo E

Como agente antigoteo las composiciones según la invención pueden contener preferiblemente poliolefinas E fluoradas. Las poliolefinas fluoradas se conocen en general (véase por ejemplo el documento EP-A 640 655). Un producto habitual en el comercio es por ejemplo Teflon<sup>®</sup> 30 N de la empresa DuPont.

Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse también en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de las poliolefinas fluoradas con emulsiones de los polímeros de injerto B) o de una emulsión de un copolímero F.1) preferiblemente a base de estireno/acrilonitrilo, mezclándose la poliolefina fluorada como emulsión con una emulsión del polímero de injerto o copolímero y a continuación coagulándose.

Además, las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse como compuesto previo con el polímero de injerto B) o un copolímero F.1) preferiblemente a base de estireno/acrilonitrilo. Las poliolefinas fluoradas se mezclan como polvo con un polvo o producto granulado del polímero de injerto o copolímero y se combinan en la masa fundida en general a temperaturas desde 200°C hasta 330°C en unidades habituales tales como mezcladoras internas, prensas extrusoras o husillos de dos árboles.

Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse también en forma de una mezcla madre, que se produce mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Los componentes monoméricos preferidos son estireno, acrilonitrilo y mezclas de los mismos. El polímero se utiliza tras precipitación ácida y posterior secado como polvo suelto.

Los productos coagulados, compuestos previos o mezclas madres tienen habitualmente contenidos de sólido en poliolefina fluorada desde el 5% en peso hasta el 95% en peso, preferiblemente del 7% en peso al 60% en peso.

### Componente F

El componente F comprende uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos F.1 y/o poli(tereftalatos de alquilo) F.2.

Son adecuados como (co)polímeros de vinilo F.1 los polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente adecuados (co)polímeros de

F.1.1 de 50 partes en peso a 99 partes en peso, preferiblemente de 60 partes en peso a 80 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

F.1.2 de 1 parte en peso a 50 partes en peso, preferiblemente de 20 partes en peso a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, y/o derivados, tales como anhídridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenilmaleimida).

Los (co)polímeros de vinilo F.1 son de tipo resina, termoplásticos y libres de caucho. Con especial preferencia el copolímero de F.1.1 es estireno y F.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros según F.1 se conocen y pueden producirse mediante polimerización por radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en disolución o en masa. Los (co)polímeros tienen preferible-

## ES 2 357 046 T3

mente pesos moleculares medios Mw (media ponderada, calculada mediante dispersión de la luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

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

10 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, referido al componente de ácido dicarboxílico de restos de ácido tereftálico y al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en moles, referido al componente de diol de restos de etilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

15 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta el 20% en moles, preferiblemente hasta el 10% en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, tales como por ejemplo restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

20 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de etilenglicol o 1,4-butanodiol hasta el 20% en moles, preferiblemente hasta el 10% en moles, de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo restos de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-etil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-( $\beta$ -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(4- $\beta$ -hidroxietoxi-fenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxiopropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2407 776, 25 715 932).

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrahidroxilados o ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos, por ejemplo según los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Los ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloetano y -propano y pentaeritrita.

35 Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno) que se han producido sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

Las mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) contienen del 1% en peso al 50% en peso, preferiblemente del 1% en peso al 30% en peso de poli(tereftalato de etileno) y del 50% en peso al 99% en peso, preferiblemente del 70% en peso al 99% en peso de poli(tereftalato de butileno).

40 Los poli(tereftalatos de alquileno) usados preferiblemente tienen en general una viscosidad límite desde 0,4 dl/g hasta 1,5 dl/g, preferiblemente desde 0,5 dl/g hasta 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (partes en peso 1:1) a 25°C en el viscosímetro Ubbelohde.

45 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden producirse según procedimientos conocidos (véase por ejemplo *Kunststoff-Handbuch*, tomo VIII, página 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973).

### *Otras sustancias adicionales G*

50 Los materiales de moldeo según la invención pueden contener al menos otro de los aditivos habituales, tales como por ejemplo lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, colorantes y pigmentos así como sustancias de carga y de refuerzo distintas de talco.

55 El componente G comprende también compuestos inorgánicos de partículas muy finas, que destacan por un diámetro de partícula medio menor o igual a 200 nm, preferiblemente menor o igual a 150 nm, especialmente de 1 nm a 100 nm.

60 Los compuestos inorgánicos de partículas muy finas adecuados se componen preferiblemente de al menos un compuesto polar de uno o varios metales del 1<sup>er</sup> al 5<sup>o</sup> grupo Ia a Va o del grupo Ib al VIIIb del sistema periódico, preferiblemente del grupo IIa al Va o del grupo IVb al VIIIb, con especial preferencia del grupo IIIa al Va o del grupo IVb al VIIIb, o de compuestos de estos metales con al menos un elemento seleccionado de oxígeno, hidrógeno, azufre, fósforo, boro, carbono, nitrógeno o silicio. Los compuestos preferidos 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 Preferiblemente los compuestos inorgánicos de partículas muy finas se componen de óxidos, fosfatos, hidróxidos, preferiblemente de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, boehmita, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fosfatos de aluminio, óxidos de hierro, además TiN, WC, AlO(OH), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> óxidos de hierro, NaSO<sub>4</sub>, dióxidos de vanadio, borato de cinc, silicatos tales como

## ES 2 357 046 T3

silicatos de Al, silicatos de Mg, silicatos mono-, bi- y tridimensionales. También pueden usarse mezclas y compuestos dopados. Además, estos compuestos inorgánicos de partículas muy finas pueden estar modificados en superficie con moléculas orgánicas, para obtener una mejor compatibilidad con los polímeros. De esta manera pueden generarse superficies hidrófobas o hidrófilas.

5 Son especialmente preferibles hidróxidos de aluminio que contienen hidratos (por ejemplo boehmita) o  $\text{TiO}_2$ .

10 El tamaño de partícula y el diámetro de partícula significa siempre el diámetro de partícula medio  $d_{50}$ , determinado mediante mediciones con ultracentrífuga según W. Scholtan *et al.*, *Kolloid-Z. y Z. Polymere* 250 (1972), páginas 782-796.

Los compuestos inorgánicos pueden encontrarse como polvos, pastas, soles, dispersiones o suspensiones. Mediante precipitación pueden obtenerse a partir de dispersiones, soles o suspensiones, polvos.

15 Los compuestos inorgánicos pueden introducirse en los materiales de moldeo termoplásticos según procedimientos habituales, por ejemplo mediante extrusión o amasado directo de materiales de moldeo y los compuestos inorgánicos de partículas muy finas. Los procedimientos preferidos representan la producción de una mezcla madre, por ejemplo en aditivos de ignifugación y al menos un componente de los materiales de moldeo según la invención en monómeros o disolventes, o la precipitación conjunta de un componente termoplástico y los compuestos inorgánicos de partículas muy finas, por ejemplo mediante precipitación conjunta de una emulsión acuosa y los compuestos inorgánicos de partículas muy finas, eventualmente en forma de dispersiones, suspensiones, pastas o soles de los materiales inorgánicos de partículas muy finas.

25 Las composiciones se producen mezclando de manera conocida los constituyentes correspondientes y combinándose en estado fundido y extruyéndolos en estado fundido a temperaturas desde 200°C hasta 300°C en unidades habituales tales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y husillos de dos árboles.

El mezclado de los constituyentes individuales puede tener lugar de manera conocida tanto de manera sucesiva como simultánea, a saber tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como a temperatura más alta.

30 Los materiales de moldeo termoplásticos son adecuados, debido a su destacada resistencia a la inflamación y a su alta indeformabilidad por calor, para la producción de cuerpos moldeados de todo tipo. Debido a la indeformabilidad por calor y a las propiedades reológicas se prefieren temperaturas de procesamiento superiores a 240°C.

35 También son objeto de la invención procedimientos para la producción de los materiales de moldeo y el uso de los materiales de moldeo para la producción de cuerpos moldeados.

40 Los materiales de moldeo pueden procesarse mediante fundición inyectada para dar cuerpos moldeados o preferiblemente pueden extruirse los materiales de moldeo para dar placas o láminas, con especial preferencia para dar placas.

Otro objeto de la invención es la producción de cuerpos moldeados mediante termoconformado a partir de placas o láminas producidas previamente.

45 Los procedimientos de termoconformado se describen por ejemplo por G. Burkhardt *et al.* ("Plastics, Processing", en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002), o en Römpf Lexikon Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1999. Los procedimientos de termoconformado describen en general procesos en los que se calientan productos de plástico semiacabados y se conforman bajo la acción de fuerzas externas (calor, presión o vacío) para dar productos tridimensionales.

50 Aunque en el conformado por embutición (termoconformado) se introduce una placa de plástico calentada previamente entre las dos partes de la herramienta, la positiva y la negativa, y ésta se comprime entonces, mediante lo cual la pieza de plástico obtiene su forma, el conformado por embutición funciona con pisadores elásticos. El proceso sin herramienta negativa se describe como conformado por embutición profunda; también es posible una deformación mediante un vacío (conformado por vacío).

55 Los cuerpos moldeados bidimensionales extruidos descritos en el presente documento pueden procesarse por ejemplo en el procedimiento de conformado por embutición profunda a temperaturas superficiales desde 150°C hasta 220°C, con especial preferencia a temperaturas superficiales desde 160°C hasta 215°C.

60 Por tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para la producción de los cuerpos moldeados termoconformados según la invención en el que

- 65 (i) en una primera etapa se funden y se mezclan los componentes de la composición de policarbonato,
- (ii) en una segunda etapa se enfría y se granula la masa fundida resultante,

## ES 2 357 046 T3

- (iii) en una tercera etapa se funde el producto granulado y se extruye para dar placas, y
- (iv) en una cuarta etapa se conforman las placas para dar un producto tridimensional, preferiblemente por medio de termoconformado, conformado por embutición, conformado por embutición profunda o conformado por vacío bajo la acción de fuerzas externas, por ejemplo por medio de una herramienta de una o dos partes y/o por medio de vacío, conformándose el producto tridimensional preferiblemente en el procedimiento de conformado por embutición profunda y preferiblemente a una temperatura superficial de la placa desde 150°C hasta 220°C, con especial preferencia a temperaturas superficiales desde 160°C hasta 215°C.

Los cuerpos moldeados son adecuados para las siguientes aplicaciones: partes de vehículos o partes de instalaciones interiores para automóviles, autobuses, vehículos de carga, autocaravanas, vehículos sobre carriles, aeronaves, vehículos acuáticos u otros vehículos, placas de cubierta para el sector de la construcción, elementos de pared bidimensionales, paredes divisorias, listones protectores de los bordes y protectores de paredes, perfiles para conductos de instalación eléctrica, conductores de cables, cubiertas de carriles conductores, perfiles para puertas y para ventanas, partes de muebles y señales de tráfico. Los cuerpos moldeados son adecuados especialmente para las siguientes aplicaciones: partes de vehículos o partes de instalaciones interiores para automóviles, autobuses, vehículos de carga, autocaravanas, vehículos sobre carriles y aeronaves.

Con especial preferencia son adecuados los cuerpos moldeados para la producción de cubiertas, revestimientos laterales y de techos, compuertas de compartimentos para equipaje de mano y revestimientos interiores similares para vehículos sobre carriles y aeronaves.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

### Ejemplos

#### Componente A1

Polycarbonato ramificado a base de bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de  $\eta_{rel} = 1,34$ , medida en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente a 25°C y una concentración de 0,5 g/100 ml, que se ramificó mediante la utilización del 0,3% en moles de isatinbisresol referido a la suma de bisfenol A e isatinbisresol.

#### Componente A2

Polycarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de  $\eta_{rel} = 1,29$ , medida en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente a 25°C y una concentración de 0,5 g/100 ml.

#### Componente A3

Polycarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de  $\eta_{rel} = 1,28$ , medida en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente a 25°C y una concentración de 0,5 g/100 ml.

#### Componente B1

Polímero de injerto de ABS, producido mediante polimerización en emulsión del 43% en peso referido al polímero de ABS de una mezcla del 27% en peso de acrilonitrilo y el 73% en peso de estireno en presencia del 57% en peso referido al polímero de ABS de un caucho de polibutadieno reticulado en forma de partículas (diámetro de partícula medio  $d_{50} =$  de 0,3  $\mu\text{m}$  a 0,4  $\mu\text{m}$ ).

#### Componente B2

Modificador de la resistencia a los golpes, caucho de acrilato de silicona modificado con metacrilato de metilo, Metablen® SX 005 de la empresa Mitsubishi Rayon Co., Ltd., CAS 143106-82-5.

#### Componente B3

Modificador de la resistencia a los golpes, caucho de acrilato de silicona modificado con estireno-acrilonitrilo, Metablen® SRK 200 de la empresa Mitsubishi Rayon Co., Ltd., CAS 178462-89-0.

## ES 2 357 046 T3

### Componente C1

Talco, Luzenac® A3C de la empresa Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH con un contenido en MgO del 32% en peso, un contenido en SiO<sub>2</sub> del 61% en peso y un contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 0,3% en peso.

### Componente C2

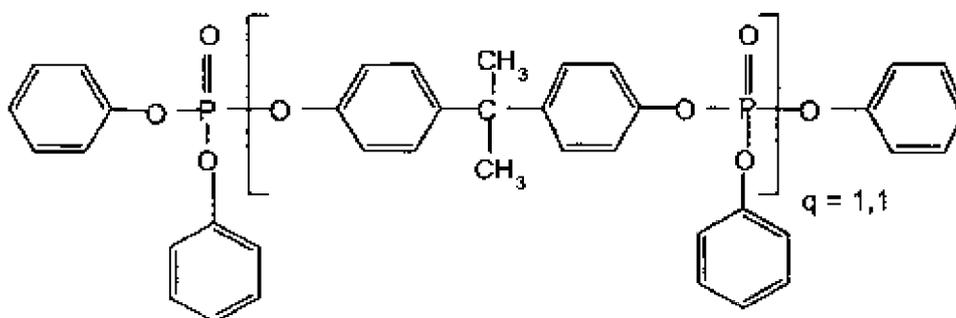
Caolín (arcilla de China), Supreme de la empresa Imerys Minerals Ltd.

### Componente C3

Wolastonita, Nyglos® 4W de la empresa Nyco con una proporción de aspecto de 11:1

### Componente D

Oligofosfato a base de bisfenol-A



### Componente E

Polvo de politetrafluoretileno, CFP 6000 N, empresa Du Pont.

### Componente F

Copolímero del 77% en peso de estireno y el 23% en peso de acrilonitrilo con un peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> de 130 kg/mol (determinado mediante CPG), producido según el procedimiento en masa.

### Componente G

Mezcla de 0,2 partes en peso de tetraestearato de pentaeritrita como lubricante y agente de desmoldeo y 0,1 partes en peso de estabilizador de fosfito, Irganox® B 900, empresa Ciba Speciality Chemicals.

### Producción y examen de los materiales de moldeo

En una prensa extrusora de dos husillos (ZSK-25) (empresa Werner und Pfleiderer) se combinan y granulan las sustancias utilizadas representadas en la tabla 1 a un número de revoluciones de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de la máquina de 260°C.

Se procesan los productos granulados acabados en una máquina de moldeo por inyección para dar los correspondientes cuerpos de muestra (temperatura de la masa 260°C, temperatura de la herramienta 80°C, velocidad del flujo frontal 240 mm/s). La caracterización tiene lugar según la norma DIN EN ISO 180/1A (resistencia a los choques en la probeta entallada según Izod), la norma DIN EN ISO 527 (módulo de elasticidad a tracción), la norma DIN ISO 306 (temperatura de reblandecimiento Vicat, procedimiento B con carga de 50 N y una velocidad de calentamiento de 120 K/h), la norma ISO-11443 (viscosidad de la masa fundida), la norma DIN EN ISO 1133 (índice volumétrico de fusión, *melt volume-flow rate* MVR) y la norma UL 94 V.

Además, en una instalación de placas y láminas de la empresa Breyer, Singen, a 270°C de temperatura de masa fundida se extruyen placas de 3 mm de espesor (prensa extrusora de desgasificación, Breyer 60 sin secado previo del producto granulado, calandria de satinar de tres rodillos, salida de dos rodillos, medición radiométrica del espesor).

## ES 2 357 046 T3

A partir de las placas extruidas se cortan las correspondientes formas geométricas de probetas para las normas ASTM E 162 y ASTM E 662. La determinación del índice de propagación de la llama (Is) y del comportamiento de goteo se realiza según la norma ASTM E 162 (con depósito de aluminio, d = 3 mm). La determinación de la densidad del gas de combustión se realiza según la norma ASTM E 662 (con llama de encendido, d = 3 mm).

5

Los requisitos de los materiales para vehículos sobre carriles americanos están depositados en la denominada Docket 90 A (Recommended Fire Safety Practices for Transit Bus and Van Materials Selection (prácticas de seguridad recomendadas contra el fuego para la selección de materiales para furgonetas y autobuses de transporte) - emitido por el Department of Transportation, Federal Transit Administration, Federal Register, Vol. 58, N° 201). Por tanto, los materiales para revestimientos interiores en la norma ASTM E 162 no pueden mostrar ningún goteo en combustión y deben presentar un índice de propagación de la llama Is inferior a 35, además, según la norma ASTM E 662 deben presentar una baja densidad del gas de combustión (Ds 1,5 min. < 100 y Ds 4 min. < 200).

10

La capacidad de termoconformado puede demostrarse mediante la producción de las denominadas pirámides de conformado por embutición profunda, conformándose por embutición profunda las placas extruidas en una pirámide escalonada con seis elementos a 200°C hasta una profundidad de 20 cm. La calidad superficial de las pirámides de conformado por embutición profunda se valora visualmente. A este respecto la valoración "buena" significa que no aparece ninguna fisura en los bordes ni ninguna rotura blanca en las esquinas. La valoración "mala" significa que aparecen fisuras en los bordes y/o bien roturas blancas en las esquinas.

15

20

A partir de la tabla 1 es evidente que sólo las composiciones de los ejemplos 8-11 y 18-20 con la combinación de policarbonato ramificado, modificador de la resistencia a los golpes de silicona, BDP y talco resuelven el objetivo según la invención y cumplen los requisitos según la norma americana para vehículos sobre carriles (Docket 90 A), es decir según la norma ASTM E 162 presentan un índice de propagación de la llama Is inferior a 35, en la prueba según la norma ASTM E 162 no presentan ningún goteo en combustión y cumplen los requisitos respecto a la densidad del gas de combustión según la norma ASTM E 662 (Ds 1,5 min. < 100 y Ds 4 min. < 200). El módulo de elasticidad a tracción se encuentra además en los ejemplos 8-11 y 18-20 según la invención claramente por encima de 3500 N/mm<sup>2</sup>. Los ejemplos de comparación C1-C7 y C12-C17 no cumplen en cambio ni siquiera uno de los requisitos mencionados anteriormente.

25

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1 Composición y propiedades de los materiales de moldeo

Componentes (% en peso)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	8	9	10
A1	84,5	82,6	71,6	84,5	81,6	73,6	74,5	71,6	70,6	69,6
B1	4,7	3,7	4,7							
B2				4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	5,7	4,7
C1			10			8	10	10	10	12
D	10,1	13	13	10,1	13	13	10,1	13	13	13
E	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
G	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Propiedades</b>										
Resistencia a los choques en la probeta entallada según Izod / TA (DIN EN ISO 180/1A)										
Módulo de elasticidad a tracción (DIN EN ISO 527)	30,3	9,8	8,6	11,2	30,8	12,4	13,8	11,0	13,8	10,1
Vicat B 120 (DIN ISO 306)	2618	2755	4055	2515	2604	3612	3749	3813	3806	4149
Viscosidad de la masa fundida (260°C) [100 s <sup>-1</sup> ] (ISO 11443)	115	108	105	114	105	103	112	103	102	102
Viscosidad de la masa fundida (260°C) [1000 s <sup>-1</sup> ] (ISO 11443)	1016	828	856	1075	866	775	1161	821	792	734
Viscosidad de la masa fundida (260°C) [1500 s <sup>-1</sup> ] (ISO 11443)	399	336	329	408	337	297	406	306	290	281
MVR 260°C/5 kg (DIN EN ISO 1133)	313	267	259	317	269	235	315	242	228	224
UL 94 V (d = 1,5 mm): clasificación	11,3	15,8	12,0	10,5	12,4	14,1	7,5	13	11,5	14,5
	V0									

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

UL 94 V (d = 1,5 mm): tiempo de postcombustión total	s	14	13	11	13	11	10	10	7	10	9
Índice de propagación de la llama ls (ASTM E 162 (d=3 mm))		46	24	8	26	6	11	5	6	4	
¿Goteo en combustión? (ASTM E 162 (d= 3 mm))	Sí/No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	No	No
Densidad del gas de combustión Ds tras 1,5 min. (ASTM E 662 (d = 3 mm))		n.d.	n.d.	n.d.	15	5	n.d.	6	7	3	
Densidad del gas de combustión Ds tras 4 min. (ASTM E 662 (d = 3 mm))		n.d.	n.d.	n.d.	254	73	n.d.	91	74	70	
Prueba según Docket 90 A (d = 3 mm) / ¿superada?	Sí/No	No	No	No	No	No	No	Sí	Sí	Sí	
Valoración visual de las pirámides de conformado por embutición profunda	Buena/Mala	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Buena	Buena	Buena	Buena

n.d. = no determinada

Tabla 1 (continuación)

Componentes (% en peso)	11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	18	19	20
A1	70,6	69,6	71,6	71,6		35,8	50,1	71,6	70,6	69,6
A2					71,6					
A3						35,8	21,5			
B2	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7			
B3								4,7	5,7	4,7
C1	10	10			10	10	10	10	10	12
C2			10							
C3				10						
D	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
E	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
F	1	2								
G	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Propiedades</b>										
Resistencia a los choques en la probeta entallada según Izod / TA (DIN EN ISO 180/1A)	11,3	10,9	8,5	13,5	11,2	11	11,2	10,3	10,8	7,7
Módulo de elasticidad a tracción (DIN EN ISO 527)	3873	3889	3410	3434	3737	3802	3809	4148	4077	4549
Vicat B 120 (DIN ISO 306)	103	103	102	103	103	103	104	104	103	103





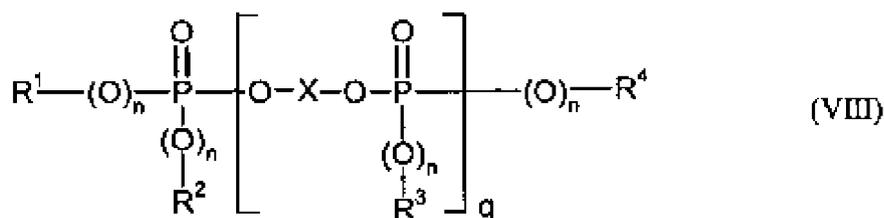
REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen

- A) 40-78 partes en peso de policarbonato aromático ramificado y/o de poliestercarbonato aromático ramificado,
- B) 1-25 partes en peso de polímero de injerto que contiene una o varias bases de injerto seleccionadas del grupo de los cauchos de silicona y cauchos de acrilato de silicona,
- C) 9-18 partes en peso de talco,
- D) 11-20 partes en peso de agente ignífugo que contiene fósforo,
- E) 0-3 partes en peso de agente antigoteo, y
- F) 0-1,5 partes en peso de (co)polímero de vinilo termoplástico y/o poli(tereftalato de alquileno).

2. Composiciones según la reivindicación 1 que contienen policarbonato o poliestercarbonato aromático ramificado (componente A) que como grupos funcionales activos contiene funcionalidades amina.

3. Composiciones según las reivindicaciones 1 o 2 que contienen como agente ignífugo que contiene fósforo (D) ésteres de ácido fosfórico o fosfónico mono- y oligoméricos de fórmula general (VIII)



significando

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> en cada caso eventualmente halogenado, cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> o aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub> en cada caso eventualmente sustituidos con alquilo, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo,

n independientemente entre sí, 0 ó 1

q de 0 a 30 y

X un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 uniones éter.

4. Composiciones según la reivindicación 3 en las que X en la fórmula (VIII) representa bisfenol A.

5. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 4 que contienen de 4,7 partes en peso a 6,6 partes en peso de componente B.

6. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 que contienen de 10 partes en peso a 12 partes en peso de componente C.

7. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 6, presentando el talco según el componente C un tamaño de partícula medio (d<sub>50</sub>) desde 1,1 μm hasta 5 μm.

8. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 7 que contienen lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, colorantes y pigmentos así como sustancias de carga y de refuerzo distintas de talco.

## ES 2 357 046 T3

9. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados termoconformados según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que

- (i) se funden y se mezclan los componentes de la composición de policarbonato,
- (ii) se enfría y se granula la masa fundida resultante,
- (iii) se funde el granulado y se extruye para dar placas, y
- (iv) se conforman las placas para dar un producto tridimensional.

5

10

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que en la etapa (iv) la placa se conforma por medio de termoconformado, conformado por embutición, conformado por embutición profunda o por vacío bajo la influencia de fuerzas externas para dar un producto tridimensional.

15

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la placa se conforma por medio de conformado por embutición profunda a una temperatura superficial de la placa desde 150°C hasta 220°C para dar un producto tridimensional.

20

12. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuerpos moldeados termoconformados o moldeados por inyección.

13. Cuerpo moldeado que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8.

25

14. Cuerpo moldeado según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado es una parte de un automóvil, autobús, vehículo de carga, autocaravana, vehículo sobre carriles, vehículo acuático u otro vehículo o es una placa de cubierta para el sector de la construcción, elemento de pared bidimensional, pared divisoria, listón protector de los bordes y protector de paredes, perfil para conductos de instalación eléctrica, conductores de cables, cubierta de carril conductor, perfil para puertas y para ventanas, parte de mueble o una parte de una señal de tráfico.

30

15. Cuerpo moldeado según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado es una parte de una aeronave.

35

40

45

50

55

60

65