



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 094**

51 Int. Cl.:
C08K 7/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07846556 .4**

96 Fecha de presentación : **10.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2097477**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54 Título: **Composiciones de policarbonato con carga modificadas con resistencia al impacto.**

30 Prioridad: **24.11.2006 DE 10 2006 055 479**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2011

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Eckel, Thomas;
Feldermann, Achim;
Thuermer, Burkhard y
Buchholz, Vera**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 094 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

Composiciones de policarbonato con carga modificadas con resistencia al impacto

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato con carga modificadas con resistencia al impacto y a masas de moldeo que cumplen los altos requisitos del perfil de propiedades mecánicas y presentan un comportamiento de flujo mejorado en el procesamiento, a un procedimiento para su preparación y a su uso para la fabricación de cuerpos moldeados.

10 En el documento EP-A 198 648 se dan a conocer masas de moldeo termoplásticas que contienen una carga hueca esférica con un tamaño de partícula inferior a 500 μm . La carga tiene una relación de diámetro externo con respecto al espesor de pared de 2,5 - 10 y conduce a una elevación de la rigidez y la resistencia con bajo peso. No se describe la resistencia al rayado ni la fluidez de aquellas masas de moldeo.

El documento EP-A 391 413 describe el uso de talco como carga en policarbonato modificado con resistencia al impacto. No se describe la influencia sobre la resistencia al rayado ni el encogimiento debido al procesamiento.

15 Se conocen masas de moldeo altamente resistentes al rayado. Por ejemplo, en el documento DE-A 2 721 887 se dan a conocer masas de moldeo de un material termoplástico y esferas de vidrio macizas. Las láminas de este material tienen una buena transmisión de la luz y resistencia al rayado. No se informa nada de la fluidez, la rigidez ni el encogimiento debido al procesamiento de estas masas de moldeo.

El documento JP-A 01-104637 describe mezclas de polipropileno cristalino y polipropileno modificado a las que se añadieron partículas huecas de $\text{AlO}_3\text{-SiO}_2$. En comparación con una mezcla correspondiente con talco, mediante estas partículas se obtuvo una resistencia al rayado mejorada con módulo de flexión reducido.

20 El objetivo de la presente invención es proporcionar una masa de moldeo que destaque por una alta fluidez (medida como MVR) y por una buena resistencia a productos químicos (comportamiento ESC) con alta resistencia al rayado invariable. Las masas de moldeo serán preferiblemente resistentes a la llama y cumplirán los requisitos UL94 con V-0 también a espesores de pared delgados (es decir, espesor de pared de 1,5 mm).

Se encontró sorprendentemente que composiciones que contienen

- 25 A) 10 - 90 partes en peso, preferiblemente 50 - 85 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) 0,5 - 30 partes en peso, preferiblemente 1 - 25 partes en peso, con especial preferencia 2 - 20 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,
- 30 C) 0,1 - 50 partes en peso, preferiblemente 0,3 - 30 partes en peso, con especial preferencia 0,5 - 20 partes en peso de esferas de cerámica huecas, presentando las esferas de cerámica huecas una densidad específica de 2- 3 g/cm^3 ,
- D) 0 - 20 partes en peso, preferiblemente 1 - 18 partes en peso, con especial preferencia 2 - 16 partes en peso de agente ignífugo que contiene fósforo,
- 35 E) 0 - 40 partes en peso, preferiblemente 1 - 30 partes en peso de (co)polímero de vinilo (E.1) y/o poli(tereftalato de alquileño) (E.2),
- F) 0 - 10 partes en peso, preferiblemente 0,5 - 5 partes en peso de aditivos,

estando normalizados todos los datos de partes en peso en la presente solicitud de forma que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F en la composición resulte 100, presentan el perfil de propiedades deseado.

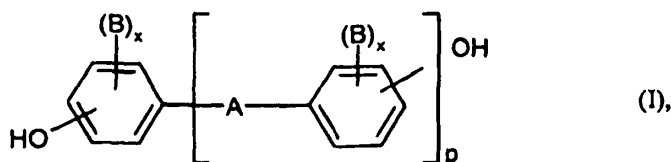
40 Componentes A

45 Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según la invención son conocidos en la bibliografía o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véanse, 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 preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 007 934.

La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con

5 halogenuros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles, y dado el caso usando agentes de ramificación trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente aquellos de fórmula (I)



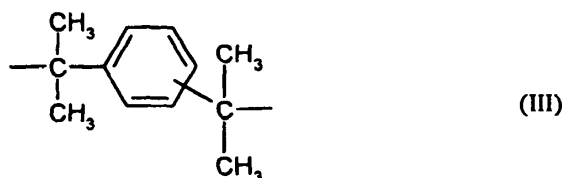
10 siendo

A un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el caso contienen heteroátomos,

o un resto de fórmula (II) o (III)



15



B es respectivamente alquilo C₁ a C₁₂, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,

x es respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 ó 2,

p es 1 ó 0, y

20 R⁵ y R⁶ seleccionables individualmente para cada X¹, independientemente entre sí, significan hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ significa carbono y

m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ sean al mismo tiempo alquilo.

25 Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos, así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo. 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, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como sus derivados di y tetrabromados o clorados como, por

30 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 son conocidos en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

5 Interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga 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, como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que va a utilizarse asciende en general a entre el 0,5% en moles y el 10% en moles, referido a la suma de moles de los difenoles respectivamente utilizados.

10 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios promedio en peso (M_w , medido, por ejemplo, por GPC, ultracentrífuga o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 24.000 a 32.000 g/mol.

15 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida y concretamente preferiblemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0% en moles, referido a la suma de los difenoles utilizados, de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos.

20 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A también pueden utilizarse del 1 al 25% en peso, preferiblemente del 2,5 al 25% en peso, referido a la cantidad total de difenoles que van a utilizarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxil-arilo. Éstos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. Igualmente son adecuados copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos; la preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 3 334 782.

25 Policarbonatos preferidos son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15% en moles, referido a las sumas de moles de difenoles, de difenoles distintos de los mencionados como preferidos o especialmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

30 Se prefieren especialmente mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliéstercarbonatos se usan conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

35 Además de los monofenoles ya mencionados, como interruptores de cadena para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos también se consideran sus ésteres de ácido clorocarbónico, así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos alquilo C_1 a C_{22} , así como cloruros de ácido monocarboxílico C_2 a C_{22} alifático.

40 La cantidad de interruptores de cadena asciende a respectivamente del 0,1 al 10% en moles, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a moles de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

En la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos puede utilizarse adicionalmente uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de manera conocida (para esto véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

45 Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri o polifuncional, como tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0% en moles (referido a los dicloruros de ácido dicarboxílico utilizados) o fenoles tri o polifuncionales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-

hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0% en moles referido a los difenoles utilizados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles; los agentes de ramificación de cloruros de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

- 5 En los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variarse discrecionalmente la proporción de unidades estructurales de carbonato. La proporción de grupos carbonato asciende preferiblemente 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. La proporción tanto de éster como de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o estadísticamente distribuida en el policondensado.
- 10 La viscosidad relativa en disolución (η_{rel}) de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferiblemente 1,20 a 1,32 (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 100 ml de disolución de cloruro de metileno a 25°C).

Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden utilizarse solos o en mezcla discrecional.

15 **Componente B**

El componente B comprende uno o varios polímeros de injerto de

B.1 5 al 95, preferiblemente 30 al 90% en peso de por lo menos un monómero de vinilo en

B.2 95 al 5, preferiblemente 70 al 10% en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10°C, preferiblemente < 0°C, con especial preferencia < -20°C.

- 20 La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño medio de partícula (valor de d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferiblemente 0,1 a 5 μm , con especial preferencia 0,2 a 1 μm .

Los monómeros B.1 son preferiblemente mezclas de

B.1.1 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

- 25 B.1.2 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleimida.

- 30 Los monómeros B.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros especialmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

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

- 35 Las bases de injerto B.2 preferidas son cauchos diénicos, por ejemplo, basados en butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo según B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 se encuentre por debajo de < 10°C, preferiblemente < 0°C, con especial preferencia < -10°C. Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

- 40 Los polímeros B especialmente preferidos son, por ejemplo, polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión) como se describen, por ejemplo, en el documento DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes. La proporción de gel de la base de injerto B.2 asciende a al menos el 30% en peso, preferiblemente a al menos el 40% en peso (medida en tolueno).

- 45 Los copolímeros de injerto B se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa, preferiblemente mediante polimerización en

emulsión o en masa.

También son cauchos de injerto especialmente adecuados los polímeros ABS que se preparan en el procedimiento de polimerización en emulsión mediante iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4 937 285.

- 5 Como en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan necesariamente completamente en la base de injerto, según la invención también se entienden por polímeros de injerto B aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se producen concomitantemente en el procesamiento.

- 10 Los cauchos de acrilato adecuados según B.2 de los polímeros B son preferiblemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40% en peso, referido a B.2, de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C₁ a C₈, por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogenoalquílicos C₁-C₈ como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

- 15 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales como di y trivinilbencenos; pero también
20 fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulantes asciende preferiblemente a del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2% en peso, referido a la base de injerto B.2. En
25 el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a inferior al 1% en peso de la base de injerto B.2.

- “Otros” monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferidos que dado el caso pueden servir, además de los ésteres de ácido acrílico, para la preparación de la base de injerto B.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α-metilestireno, acrilamidas, éteres vinilalquílicos C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el
30 60% en peso.

Otras bases de injerto adecuadas según B.2 son cauchos de silicona con sitios activos para injerto como se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

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

El tamaño medio de partícula d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo del cual están respectivamente el 50% en peso de las partículas. Puede determinarse mediante medición en ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Componente C

- 40 Las masas de moldeo según la invención contienen como componente C esferas de cerámica huecas, preferiblemente esferas de cerámica de silicio-aluminio huecas. Esferas de cerámica huecas preferidas presentan una proporción de Al₂O₃ del 15 al 45% en peso, preferiblemente del 20 al 35% en peso.

- 45 Las esferas de cerámica huecas presentan una densidad específica de 2 - 3 g/cm³, preferiblemente 2,2 - 2,6 g/cm³. Las esferas de cerámica huecas especialmente preferidas tienen una resistencia a la compresión de 50 - 700 MPa, preferiblemente 200 - 500 MPa. En el caso de la resistencia a la compresión especificada se trata de la resistencia frente a una presión isostática a la que el 80% de las esferas quedan sin dañar cuando se someten a la presión mencionada en una columna de líquido.

Las esferas de cerámica huecas presentan preferiblemente un diámetro medio de partícula (d₅₀) de 0,5 - 100 μm, preferiblemente 1 - 50 μm, con especial preferencia 5 - 30 μm.

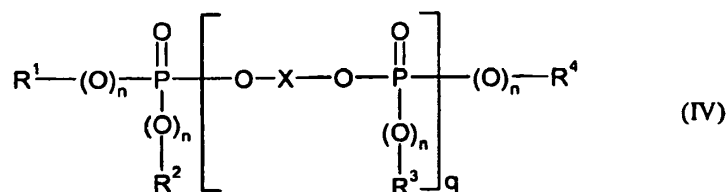
- 50 Las esferas de cerámica huecas pueden estar tratadas superficialmente, por ejemplo, silanizadas, para garantizar

una mejor compatibilidad con el polímero.

Componente D

5 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, fosfonatoaminas y fosfacenos, pudiendo también utilizarse como agentes ignífugos mezclas de varios componentes seleccionados de uno o más de estos grupos. También pueden utilizarse compuestos de fósforo sin halógenos no especialmente mencionados en este documento solos o en combinación discrecional con otros compuestos de fósforo sin halógenos.

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



10

en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ y R^4 significan, independientemente entre sí, respectivamente alquilo C_1 a C_8 dado el caso halogenado, respectivamente cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} o aralquilo C_7 a C_{12} dado el caso sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo,

15

n significa, independientemente entre sí, 0 ó 1

q significa 0 a 30 y

X significa un resto aromático de uno o varios núcleos 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 enlaces éter.

20

Preferiblemente, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ y R^4 representan, independientemente entre sí, alquilo C_1 a C_4 , fenilo, naftilo o fenilalquilo C_1 - C_4 . Los grupos aromáticos $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ y R^4 pueden estar sustituidos a su vez con grupos halógeno y/o alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 a C_4 . Los restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

25

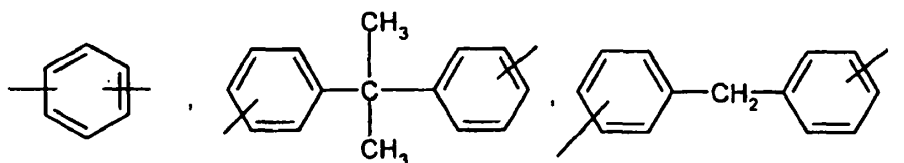
X en la fórmula (IV) significa preferiblemente un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferiblemente de difenoles de fórmula (I).

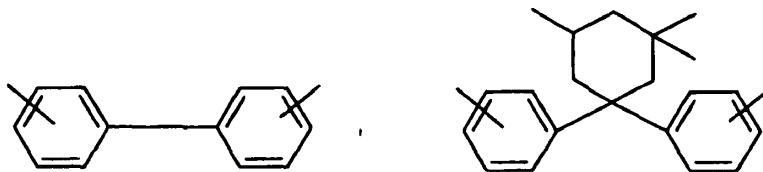
n en la fórmula (IV) puede ser, independientemente entre sí, 0 ó 1, preferiblemente n es igual a 1.

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 preferida de 1,1 a 1,6.

30

X representa con especial preferencia



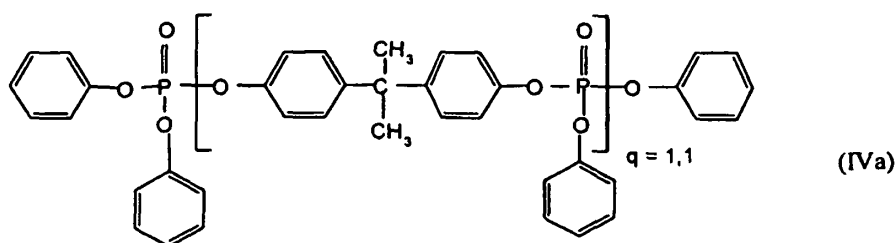


o sus derivados clorados o bromados, X se deriva especialmente de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. X se deriva con especial preferencia de bisfenol A.

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

- 5 Los compuestos de fósforo de fórmula (IV) 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), oligofosfato con puentes de resorcina y oligofosfato con puentes de bisfenol A. Se prefiere especialmente la utilización de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV) que se derivan de bisfenol A.

El más preferido como componente D es el oligofosfato basado en bisfenol A según la fórmula (IVa).



10

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

- 15 Si se utilizan mezclas de distintos compuestos de fósforo y en el caso de compuestos de fósforo oligoméricos, en el caso del valor de q especificado se trata del valor de q promedio. El valor de q promedio puede determinarse determinando la composición del compuesto de fósforo (distribución de pesos moleculares) mediante procedimientos adecuados (cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de exclusión molecular (GPC)) y calculando a partir de éstas los valores promedio para q.

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

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

Componente E

- 25 El componente E comprende uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos E.1 y/o poli(tereftalatos de alquilenos) E.2.

Como (co)polímeros de vinilo E.1 son adecuados polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Especialmente son adecuados (co)polímeros de

30

- E.1.1 50 a 99, preferiblemente 60 a 80 partes en peso, de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres alquílicos (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico como, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

- 35 E.1.2 1 a 50, preferiblemente 20 a 40 partes en peso, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, como ácido maleico,

y/o derivados, como anhídridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleimida.

Los (co)polímeros E.1 son resiniformes, termoplásticos y sin caucho. Se prefiere especialmente el copolímero de E.1.1 estireno y E.1.2 acrilonitrilo.

5 Los (co)polímeros según E.1 son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa. Los (co)polímeros poseen preferiblemente pesos moleculares M_w (promedio en peso, determinado mediante dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

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

15 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 de 1,4-butanodiol.

20 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 como, por ejemplo, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

25 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-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante introducción de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri o tetrahidroxílicos o ácidos carboxílicos tri o tetrabásicos, por ejemplo según los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

35 Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno) que se han preparado sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres dialquílicos) 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 al 50% en peso, preferiblemente del 1 a 30% en peso, de poli(tereftalato de etileno) y del 50 al 99% en peso, preferiblemente del 70 al 99% en peso, de poli(tereftalato de butileno).

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

Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden prepararse según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff Handbuch, tomo VIII, pág. 695 y siguientes, editorial Carl-Hanser, Múnich 1973).

Otros aditivos F

45 La composición puede contener otros aditivos de polímeros habituales como sinergistas ignífugantes, agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas, así como fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, estabilizadores, antiestáticos (por ejemplo, negros de humo conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono, así como antiestáticos orgánicos como polialquilenéteres, alquilsulfonatos o polímeros que contienen poliamida), así como colorantes y pigmentos.

Preparación de masas de moldeo y cuerpos moldeados

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención se preparan mezclando de manera conocida los constituyentes respectivos y combinándolos en masa fundida y extruyéndolos en masa fundida a temperaturas de 200°C a 300°C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras o tornillos de doble husillo.

- 5 El mezclado de los distintos constituyentes puede realizarse de manera conocida tanto sucesiva como simultáneamente, y concretamente tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como a mayor temperatura.

También son objeto de la invención procedimientos para la preparación de las masas de moldeo y el uso de las masas de moldeo para la fabricación de cuerpos moldeados.

- 10 Las masas de moldeo según la invención pueden usarse para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstos pueden fabricarse mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de las placas o láminas previamente fabricadas.

- 15 Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, piezas de carcasas de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopiadoras; placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones exteriores) así como componentes eléctricos y electrónicos como interruptores, clavijas y enchufes, así como componentes de carrocería e interiores para vehículos industriales, especialmente para el sector del automóvil.

- 25 Las masas de moldeo según la invención también pueden utilizarse especialmente, por ejemplo, para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados: piezas de instalación interior para vehículos sobre raíles, barcos, aviones, autobuses y otros automóviles, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasas y revestimientos de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte calorifugados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baños, rejillas de protección para orificios de ventilación y carcasas para útiles de jardinería.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

Ejemplos30 **Componente A1**

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular promedio en peso M_w de 27500 g/mol (determinado por GPC).

Componente A2

- 35 Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular promedio en peso M_w de 25000 g/mol (determinado por GPC).

Componente B1

Polímero de ABS preparado mediante polimerización en emulsión de 43% en peso (referido al polímero de ABS) de una mezcla de 27% en peso de acrilonitrilo y 73% en peso de estireno en presencia de 57% en peso (referido al polímero de ABS) de un caucho de polibutadieno reticulado particulado (diámetro medio de partícula $d_{50} = 0,35 \mu\text{m}$).

40 **Componente C1**

Esferas de cerámica huecas constituidas por cerámica de silicio-aluminio con una proporción de Al_2O_3 del 24,6% en peso. Las esferas de cerámica huecas presentan una densidad específica de $2,5 \text{ g/cm}^3$ y poseen una resistencia a la compresión isostática de 420 MPa. Las esferas tienen un diámetro medio de partícula de $4 \mu\text{m}$.

Componente C2

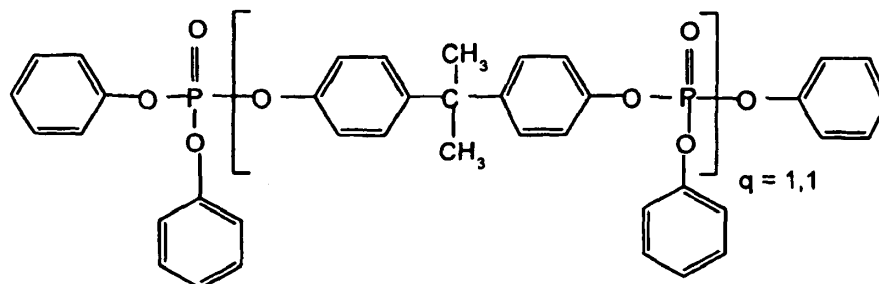
- 45 Esferas de vidrio macizas Vitrolite 20 de VitroCo Enterprises (Irvine, CA, EE.UU.). Esta carga está constituida por silicatos amorfos y aluminosilicatos de sodio, potasio, calcio, magnesio y hierro y tiene un diámetro medio de $12 \mu\text{m}$.

Componente C3

Talco, Luzenac[®] A3C de la empresa Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH con un contenido de MgO del 32% en peso, un contenido de SiO₂ del 61% en peso y un contenido de Al₂O₃ del 0,3% en peso.

Componente D

- 5 Oligofosfato basado en bisfenol A (Reofoss BAPP)

**Componente E1**

Copolímero del 77% en peso de estireno y el 23% en peso de acrilonitrilo con un peso molecular promedio en peso M_w de 130 kg/mol (determinado por GPC), preparado según el procedimiento en masa.

- 10 **Componente E2**

Copolímero del 72% en peso de estireno y el 28% en peso de acrilonitrilo con un peso molecular promedio en peso M_w de 140 kg/mol (determinado por GPC), preparado según el procedimiento en masa.

Componente F

- F1: Polvo de politetrafluoroetileno, CFP 6000 N, empresa Du Pont.
 15 F2: Tetraestearato de pentaeritritol como lubricante/agente de desmoldeo
 F3 Estabilizador de fosfito, Irganox[®] B 900, empresa Ciba Speciality Chemicals

Preparación y ensayo de las masas de moldeo

- 20 En una prensa extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner y Pfleiderer) se combinan y se granulan las sustancias iniciales citadas 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. Los gránulos preparados se procesan en una máquina de moldeo por inyección para dar las probetas correspondientes (temperatura de la masa 240°C (Ejemplos 3-5) o 260°C (Ejemplos 1-2), temperatura del molde 80°C, velocidad del frente fundido 240 mm/s).

Para la caracterización de las propiedades de las probetas se aplican los siguientes procedimientos:

- 25 La fluidez se determinó según DIN EN ISO 1133 como índice volumétrico de fusión (melt volume flow rate, MVR), así como dado el caso mediante ISO 11443 como viscosidad en masa fundida.

La resistencia a la rotura se mide según DIN EN ISO 527.

La rigidez se mide como módulo de elasticidad a la tracción según DIN EN ISO 527.

- 30 La resistencia al rayado se determina según ASTM D-3363 como dureza de lápiz. A este respecto, lápices de la dureza 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B y 3B (aquí dureza decreciente) se conducen sobre la superficie con presión fijada. La dureza de lápiz especifica el lápiz más duro con el que no puede apreciarse ningún arañazo sobre la superficie.

El comportamiento al fuego se mide según UL-Subj. 94V en barras de dimensiones 127 x 12,7 x 1,5 mm.

- 35 El comportamiento de tensofisuración (comportamiento ESC) se estudia en barras de dimensiones 80 x 10 x 4 mm. El medio de prueba respectivamente usado se especifica en la Tabla 1 o la Tabla 2. Las probetas de ensayo se deforman previamente mediante una plantilla de arco circular (deformación previa $\epsilon_x = 2,4\%$) y se almacenan a temperatura ambiente en el medio de prueba. El comportamiento de tensofisuración se valora mediante la

formación de fisuras o la rotura ("ROT").

Tabla 1: Composición y propiedades de las masas de moldeo

Composición [% en peso]	1	2 (Comparativo)
A1	56,3	56,3
B1	16,2	16,2
C1	4,8	-
C2	-	4,8
E1	5,7	5,7
E2	16,2	16,2
F2	0,7	0,7
F3	0,1	0,1
MVR (260°C/5 kg) [cm³/10 min]	13,6	12,6
Resistencia al rayado según ASTM D-3363	F	F
Resistencia a tensofisuración (comportamiento ESC)	ROT	ROT
Aceite de colza al 2,4%	4,3 h	3,0 h
Módulo de elasticidad a la tracción [N/mm]	2316	2261

5 De la Tabla 1 se deduce que la composición según la invención según el Ejemplo 1 en comparación con la composición del Ejemplo comparativo 2 presenta un comportamiento ESC mejorado y una fluidez mejorada con buena resistencia al rayado.

10 En el caso de las composiciones ignífugas de la Tabla 2, sólo la composición según la invención según el Ejemplo 3 cumple el objetivo según la invención, es decir, a resistencia al rayado comparable (en comparación con el Ejemplo comparativo 4) se consigue un comportamiento ESC mejorado y una fluidez mejorada. El Ejemplo comparativo 5 con talco como carga no cumple el criterio de la alta resistencia al rayado. Además, el Ejemplo 3 muestra el mejor comportamiento al fuego (evaluación V0 con el tiempo de postcombustión más corto (29 s) en comparación con los Ejemplos comparativos 4 y 5).

Tabla 2: Composición y propiedades de las masas de moldeo ignífugas

Composición [% en peso]	3	4 (Comparativo)	5 (Comparativo)
A2	61,2	61,2	61,2
B1	8,6	8,6	8,6
C1	4,8	-	-
C2	-	4,8	-
C3	-	-	4,8
D	14,4	14,4	14,4
E1	10,0	10,0	10,0
F1	0,5	0,5	0,5

Composición [% en peso]	3	4 (Comparativo)	5 (Comparativo)
F2	0,4	0,4	0,4
F3	0,1	0,1	0,1
Viscosidad de la masa fundida [Pas]			
1000 s ⁻¹ /240°C	208	217	209
1000 s ⁻¹ /260°C	138	151	144
1000 s ⁻¹ /280°C	84	97	92
MVR (240°C/5 kg) [cm³/10 min]	24,9	22,0	20,9
Módulo de elasticidad a la tracción [N/mm]	2996	2920	3300
Alargamiento a la rotura [%]	15,5	13,8	11,8
Resistencia al rayado según ASTM D-3363	H	H	F
Resistencia a tensofisuración (comportamiento ESC)			
1) Tolueno/isopropanol al 2,4%	SR ¹⁾ 10 min	SR ¹⁾ 10 min	ROT 8 min
2) Aceite hidráulico al 2,4%	ROT 64,5 h	ROT 7,9 h	ROT 7,5 h
3) Aceite de colza al 2,4%	ROT 13 min	ROT 2,5 min	ROT 2,5 min
Comportamiento al fuego (UL 94V) / tiempo de postcombustión total	V0/29 s	V1/55 s	V0/34 s
1) Sin rotura después de 10 min.			

REIVINDICACIONES

1.- Composiciones que contienen

A) 10 - 90 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,

B) 0,5 - 30 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,

5 C) 0,1 - 50 partes en peso de esferas de cerámica huecas, presentando las esferas de cerámica huecas una densidad específica de 2 - 3 g/cm³.

D) 0 - 20 partes en peso de agente ignífugo que contiene fósforo,

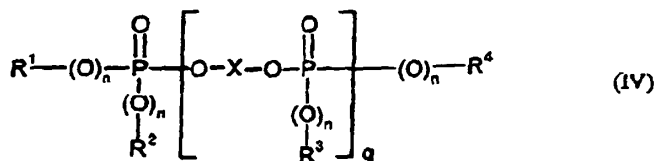
E) 0 - 40 partes en peso de (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),

F) 0 -10 partes en peso de aditivo.

10 2.- Composiciones según la reivindicación 1 en las que las esferas de cerámica huecas presentan una proporción de Al₂O₃ del 15 al 45% en peso.

3.- Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 2 en las que las esferas de cerámica huecas presentan una resistencia a la compresión de 50 - 700 MPa.

15 4.- Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 3 que contienen agente ignífugo que contiene fósforo (D) de fórmula general (IV)



en la que

20 R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, respectivamente alquilo C₁ a C₈ dado el caso halogenado, respectivamente cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂ dado el caso sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo,

n significa, independientemente entre sí, 0 ó 1

q significa 0 a 30 y

X significa un resto aromático de uno o varios núcleos 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 enlaces éter.

25 5.- Composiciones según la reivindicación 4 en las que X en la fórmula (IV) representa bisfenol A.

6.- Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 que contienen como componente F al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por sinergistas ignifugantes, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizadores, antiestáticos, colorantes y pigmentos.

30 7.- Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección o termoconformado.

8.- Cuerpos moldeados que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6.

9.- Cuerpos moldeados según la reivindicación 8, caracterizados porque el cuerpo moldeado es una parte de un vehículo, vehículo sobre raíles, aeronave o vehículo acuático o una carcasa de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasa para aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasa y revestimiento de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasa para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasa para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte calorifugados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baños, rejilla de protección para orificios de ventilación o una carcasa para útiles de jardinería.