



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 272**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/52** (2006.01)  
**C08L 51/04** (2006.01)  
**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08864635 .1**  
96 Fecha de presentación : **16.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2225322**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Composiciones de policarbonato modificadas con respecto a la resistencia a los choques protegidas contra la llama.**

30 Prioridad: **20.12.2007 DE 10 2007 061 761**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.10.2011**

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

72 Inventor/es: **Eckel, Thomas;**  
**Taschner, Vera y**  
**Wenz, Eckhard**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 366 272 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 modificadas con respecto a la resistencia a los choques protegidas contra la llama

La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato modificadas con respecto a la resistencia a los choques, que contienen una sal de un ácido fosfínico así como talco, al uso de las composiciones de policarbonato para la fabricación de cuerpos moldeados y a los propios cuerpos moldeados.

El documento WO-A 2005/044906 da a conocer materiales de moldeo termoplásticos que contienen al menos una sal metálica del ácido hipofosfórico y al menos una resina de policarbonato aromático y su mezcla con una resina de copolímero de injerto que contiene estireno con un porcentaje en caucho del 5-15 %. Los porcentajes del copolímero de injerto que contiene estireno ascienden al 10-40 % en peso. Los materiales de moldeo obtenidos se caracterizan por una buena resistencia a la inflamación, alta estabilidad térmica en condiciones de procesamiento y buena resistencia a la intemperie. Debido al bajo porcentaje en caucho, otras propiedades, especialmente las propiedades mecánicas están a un bajo nivel.

El documento WO-A 1999/57192 describe materiales de moldeo termoplásticos que contienen el 5-96 % en peso de un poliéster o policarbonato, el 1-30 % en peso de una sal de ácido fosfínico y/o de una sal de ácido difosfínico y/o sus polímeros, el 1-30 % en peso de al menos un protector contra la llama que contiene fósforo orgánico, y otros aditivos posibles.

El documento DE-A 102004049342 da a conocer materiales de moldeo termoplásticos que contienen el 10-98 % en peso de polímero termoplástico, el 0,01 - 50 % en peso de policarbonato altamente ramificado o poliéster altamente ramificado o sus mezclas, el 1-40 % en peso de protector contra la llama libre de halógeno seleccionado del grupo de los compuestos que contienen P o que contienen N o de los condensados P-N o sus mezclas, y otros aditivos posibles.

El documento JP-A 2001-335699 describe composiciones de resina protegidas contra la llama que contienen dos o más resinas termoplásticas seleccionadas de resina de estireno, resina de poliéster aromática, resina de poliamida, resina de policarbonato y resina de polifeniléneter y una o varias sales (in)orgánicas de ácido fosfínico, y otros aditivos posibles.

El documento JP-A 2001-261973 (Daicel Chemical Industries Ltd.) describe composiciones de resinas termoplásticas y sales (in)orgánicas de ácido fosfínico. Como ejemplo se menciona una combinación de PBT, fosfinato de calcio y PTFE.

El documento JP-A 2002-161211 da a conocer composiciones de resinas termoplásticas y protectores contra la llama tales como sales del ácido fosfínico y fosfórico y sus derivados. Como ejemplo se menciona una combinación de PBT, ABS, polioxfenileno, fosfinato de calcio, un fosfato orgánico y fibras de vidrio.

Según el estado de la técnica, protectores contra la llama habituales para combinaciones de policarbonato/ABS son fosfatos orgánicos aromáticos. Estos compuestos pueden encontrarse con bajo peso molecular como mezcla de distintos oligómeros o como mezcla de oligómeros con compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo, documentos WO-A 99/16828 y WO-A 00/31173). La buena eficacia como protectores contra la llama contrarresta el efecto fuertemente de reblandecimiento de estos compuestos sobre los constituyentes poliméricos como desventaja, de modo que la resistencia a la deformación por calor de estos materiales de moldeo no es satisfactoria para muchas aplicaciones.

Es objetivo de la presente invención la preparación de materiales de moldeo de policarbonato modificados con respecto a la resistencia a los choques con una combinación óptima de alta resistencia a la deformación por calor, buena protección contra la llama, excelentes propiedades mecánicas y una buena resistencia a productos químicos y a la hidrólisis.

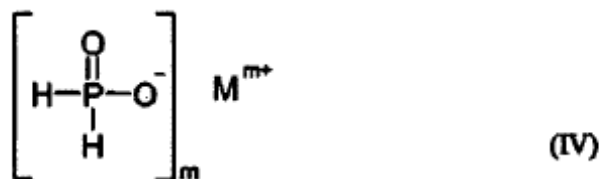
Sorprendentemente se encontró ahora que materiales de moldeo o composición que contiene A) policarbonato, B) polímero de injerto modificado con caucho, C) una sal de un ácido fosfínico y D) talco presentan el perfil de propiedades deseado.

Por tanto se encontró sorprendentemente que composiciones que contienen

A) de 38 a 99,3 partes en peso, preferentemente de 61 a 97 partes en peso, de manera especialmente preferente de 71 a 84 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,

B) de 0,5 a 12 partes en peso, preferentemente de 1 a 9 partes en peso, de manera especialmente preferente de 2 a 5 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de polímero de injerto modificado con caucho,

C) de 0,1 a 25 partes en peso, preferentemente de 1 a 15 partes en peso, de manera especialmente preferente de 7 a 12 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de una sal o una mezcla de sales de un ácido fosfínico de fórmula (IV),



siendo

$\text{M}^{m+}$  un catión metálico seleccionado de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  siendo  $m = 1$ ), de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  siendo  $m = 2$ ,  $\text{Al}^{3+}$  siendo  $m = 3$ , y  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$  siendo  $m$  un número entero de 1 a 6,

5 y

D) de 0,1 a 25 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de talco,

E) de 0 a 20 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D = 100) de (co)polímero de vinilo libre de caucho y/o poli(tereftalato de alquileno), estando preferentemente la

10 composición libre de (co)polímero de vinilo libre de caucho y/o poli(tereftalato de alquileno),

F) de 0 a 50 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 25 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D = 100) de aditivos,

estando normalizados todos los datos de porcentaje en peso en la presente solicitud de modo que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D en la composición suman 100, solucionan el objetivo técnico

15 mencionado anteriormente.

Un porcentaje demasiado alto de componente B tiene la desventaja de que se empeoran el comportamiento al fuego y la resistencia a la deformación por calor (Vicat B).

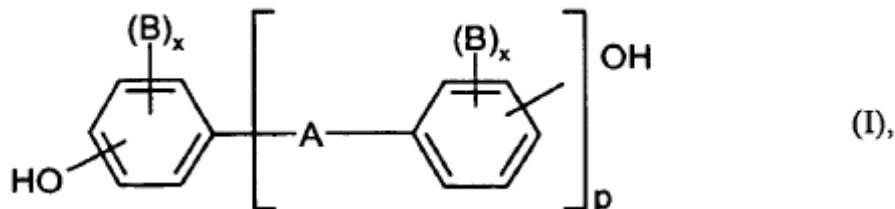
### Componente A

20 Los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según la invención según el componente A se conocen en la bibliografía o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación 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 preparación de poliéstercarbonatos aromáticos por ejemplo el documento DE-A 3 077 934).

25 La preparación de policarbonatos aromáticos tiene lugar por ejemplo mediante la reacción de difenoles con halogenuros de ácidos carbónicos, preferentemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihalogenuros de ácidos bencenodicarboxílicos, según el procedimiento de interfase, opcionalmente con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y opcionalmente con el uso de

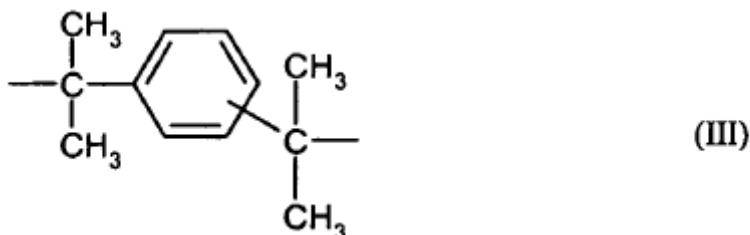
30 agentes de ramificación trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Asimismo es posible una preparación a través de un procedimiento de polimerización en fundido mediante la reacción de difenoles con por ejemplo carbonato de difenilo.

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



35 siendo

A un enlace simple, alquileno  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ , alquilideno  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_5$ , cicloalquilideno  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_6$ , -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contienen opcionalmente heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



- B en cada caso alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo  
 x en cada caso independientemente entre sí 0, 1 ó 2,  
 5 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>, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,  
 X<sup>1</sup> carbono y  
 10 m un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 ó 5, con la condición de que al menos un átomo X<sup>14</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sea simultáneamente alquilo.

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 α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados con bromo en el núcleo y/o con cloro en el núcleo.

- 15 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).
- 20 Los difenoles pueden usarse individualmente o como mezclas aleatorias. Los difenoles se conocen en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

- Para la preparación de los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, 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-[2-(2,4,2-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o 25 monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de carbono en total en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que ha de usarse asciende a, en general, entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, con respecto a los moles totales de los difenoles usados en cada caso.

- 30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares ponderados medios medios (M<sub>w</sub>, medido por ejemplo mediante medición de dispersión luminosa, con ultracentrífuga o CPG) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 15.000 a 80.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 24.000 a 32.000 g/mol.

- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida, y concretamente, de 35 manera preferible mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto al total de los difenoles usados, en los compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquéllos con tres y más grupos fenólicos.

- 40 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos según la invención según el componente A puede usarse también del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de difenoles que van usarse, polidiorganosiloxanos con grupos terminales de hidroxiariloxilo. Éstos se conocen (documento US 3 419 634) y pueden producirse según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.

Policarbonatos preferidos son además de los homopolicarbonatos de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en moles, con respecto a los moles totales de difenoles, distintos de los difenoles mencionados preferentemente o de manera especialmente preferente, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

5 Dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

Se prefieren especialmente mezclas de los cloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en una razón entre 1:20 y 20:1.

10 En la preparación de poliester carbonatos se usa conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

Como interruptores de cadena para la preparación de los poliester carbonatos aromáticos se tienen en cuenta además de los monofenoles ya mencionados incluso sus ésteres de ácidos clorocarbónicos así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que opcionalmente pueden estar sustituidos con grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub> alifáticos.

15 La cantidad de interruptores de cadena asciende a, en cada caso, del 0,1 % al 10 % en moles, con respecto en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a los moles de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a los moles de cloruro de ácido dicarboxílico.

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

20 Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de manera conocida (véanse con respecto a esto los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

25 Como agente de ramificación pueden usarse por ejemplo cloruros de ácidos carboxílicos tri o multifuncionales, tales como, tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naptalentetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (con respecto a los dicloruros de ácidos dicarboxílicos usados) o fenoles tri o multifuncionales, tales 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-hidroxifenil-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxifenil]-metil-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles con respecto a los difenoles usados. Los agentes de reticulación fenólicos pueden presentarse con los difenoles, agentes de reticulación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los cloruros de ácido.

35 En los poliester carbonatos aromáticos, termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar aleatoriamente. Preferentemente el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, de manera especialmente preferente hasta el 50 % en moles, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto el porcentaje de éster como el porcentaje de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuido estadísticamente en el policondensado.

40 La viscosidad de disolución relativa ( $\eta_{rel}$ ) de los poliester carbonatos y policarbonatos aromáticos se encuentra en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferentemente de 1,20 a 1,32, (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliester carbonato en 100 ml de disolución de cloruro de metileno a 25 °C).

Los poliester carbonatos y policarbonatos aromáticos, termoplásticos pueden usarse solos o en cualquier mezcla.

### **Componente B**

El componente B comprende uno o varios polímeros de injerto de

45 B.1 del 5 al 95, preferentemente del 30 al 90 % en peso, de al menos un monómero de vinilo sobre  
B.2 del 95 al 5, preferentemente del 70 al 10 % en peso de al menos una base de injerto seleccionada del grupo que consiste en cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M (es decir aquéllos a base de etileno/propileno y opcionalmente dieno), cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, acrilato de silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.

50 La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño de partícula medio (valor  $d_{50}$ ) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

B.1.1 de 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo

sustituídos en el núcleo (tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y  
 B.1.2 de 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo)  
 5 y/o ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico y N-fenil-meleinimida.

Monómeros B.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, los monómeros B.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo. Monómeros especialmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

Bases de injerto B.2 preferidas son cauchos de acrilato de silicona, cauchos de dieno (por ejemplo a base de butadieno e isopreno) o mezclas de cauchos de dieno. Entre los cauchos de dieno en el sentido según la invención se entienden también copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo según B.1.1 y B.1.2). Las bases de injerto B.2 presentan en general una temperatura de transición vítrea de  
 15 < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -10 °C.

Polímeros B especialmente preferidos son por ejemplo polímeros de ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), tal como se describen por ejemplo en el documento DE-OS 2 035 390 (igual que el documento US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (igual que el documento GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns, Enzyklopadie der Technischen Chemie, volumen 19 (1980), pág. 280 y siguientes. El porcentaje de gel de la base de injerto B.2 asciende al menos al 20 % en peso, en el caso de las bases de injerto B.2 producidas en polimerización en emulsión preferentemente al menos al 40 % en peso (medido en tolueno).

Preferentemente, el polímero de injerto a partir de los componentes B.1 y B.2 presenta una estructura núcleo-corteza, en la que el componente B.1 forma la corteza (también denominada envoltura) y el componente B.2 constituye el núcleo (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, Vol. A21, 1992, página 635 y página 656).

Los copolímeros de injerto B se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

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

Dado que en el caso de la reacción de injerto los monómeros de injerto, tal como se sabe, no se injertan necesariamente de manera completa sobre la base de injerto, según la invención por polímeros de injerto B se entienden también aquéllos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se preparan conjuntamente durante el tratamiento.

Cauchos de acrilato adecuados según B.2 de los polímeros B son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico, opcionalmente con hasta el 40 % en peso, con respecto a B.2 de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres del ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos  $C_1$  a  $C_8$ , por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres alquílicos de halógeno, preferentemente ésteres alquílicos  $C_1$ - $C_8$  de halógeno, tales como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

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

Monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados, "distintos", que pueden servir además de los ésteres de ácido acrílico opcionalmente para la preparación de la base de injerto B.2, son por ejemplo acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamida, vinilalquil ( $C_1$ - $C_6$ ) éter, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos

como base de injerto B.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

Cauchos de silicona adecuados según B.2. pueden prepararse mediante polimerización en emulsión, tal como se describe por ejemplo en el documento US 2891920 y US 3294725. Otras bases de injerto adecuadas según B.2 son cauchos de silicona con sitios activos de injerto, tal 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. Como bases de injerto B.2 son adecuados según la invención también cauchos de acrilato de silicona. Estos cauchos de acrilato de silicona son cauchos compuestos con sitios activos de injerto que contienen del 10 – 90 % en peso de porcentaje de caucho de silicona y del 90 al 10 % en peso de porcentaje de caucho de polialquil(met)acrilato, penetrando mutuamente los dos componentes de caucho mencionados en el caucho compuesto, de modo que no pueden separarse esencialmente uno de otro. Cuando el porcentaje del componente de caucho de silicona en el caucho compuesto es demasiado alto, las composiciones de resina acabadas tienen propiedades superficiales desventajosas y una peor capacidad de coloración. Cuando por el contrario el porcentaje del componente de caucho de polialquil(met)acrilato en el caucho compuesto es demasiado alto, la resistencia a los choques de la composición de resina acabada se ve influida de manera desventajosa. Se conocen cauchos de acrilato de silicona y por ejemplo se describen en los documentos US 5.807.914, EP 430134 y US 4888388. Se usa preferentemente un polímero de injerto producido en polimerización en emulsión con B.1 metacrilato de metilo y B.2 caucho compuesto de acrilato de silicona.

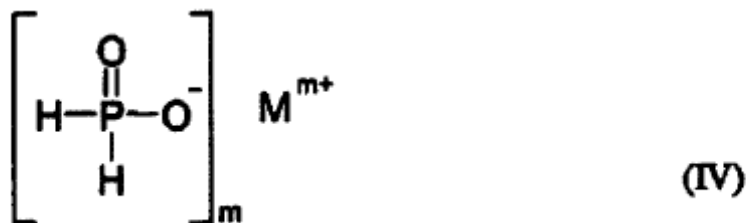
En una forma de realización preferida en el caso del polímero de injerto según el componente B) se trata de un polímero de injerto producido en un procedimiento de polimerización en masa, disolución, o en masa-suspensión, que presenta un contenido de caucho (correspondiente al porcentaje del componente B.2 en el polímero de injerto) desde el 16 hasta el 25 % en peso, preferentemente del 17 al 19 % en peso así como una envoltura de injerto, que en cada caso con respecto a los monómeros de la envoltura de injerto contiene del 22 al 27 % en peso de al menos uno de los monómeros según B.1.2 y del 73 al 78 % en peso de al menos uno de los monómeros según B.1.1. De la manera más preferible el polímero de injerto contiene un caucho de copolímero de bloque de contiene butadieno-estireno como base de injerto B.2 (núcleo) y una envoltura de estireno (B.1.1) y acrilonitrilo (B.1.2). El polímero de injerto presenta un contenido de gel (medido en acetona) del 20 al 30 % en peso, preferentemente del 22 al 26 % en peso. Si el polímero de injerto según la invención contiene un contenido de caucho inferior al 16 % en peso, esto tiene la desventaja de que las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la flexión por choque y la resistencia a productos químicos, se encuentra a un nivel que no es suficiente para muchas aplicaciones.

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, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

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

### Componente C

Entre la sal de un ácido fosfínico (componente C) en el sentido según la invención se usan la sal de un ácido fosfínico, una sal o una mezcla de sales de un ácido fosfínico de fórmula (IV),



siendo

$M^{m+}$  un catión metálico seleccionado de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  siendo  $m = 1$ ), de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  siendo  $m = 2$ ,  $\text{Al}^{3+}$  siendo  $m = 3$ , y  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$  siendo  $m$  un número entero de 1 a 6.

También pueden usarse mezclas de sales, que se diferencian en su catión metálico. En el caso de los cationes metálicos se trata de los cationes metales del primer grupo principal (metales alcalinos, preferentemente  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), del segundo grupo principal (metales alcalinotérreos; preferentemente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , de manera especialmente preferente  $\text{Ca}^{2+}$ ) o del tercer grupo principal (elementos del grupo del boro; preferentemente  $\text{Al}^{3+}$ ) y/o de los grupos secundarios segundo, séptimo u octavo (preferentemente  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) del sistema periódico.

En una forma de realización preferida el tamaño de partícula medio  $d_{50}$  de la sal de ácido fosfínico (componente C)

es menor de 80  $\mu\text{m}$ , preferentemente menor de 60  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente  $d_{50}$  es de entre 10  $\mu\text{m}$  y 55  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el diámetro, por encima y por debajo del cual en cada caso se encuentra el 50 % en peso de las partículas. También pueden usarse mezclas de sales, que se diferencian en su tamaño de partícula medio  $d_{50}$ .

- 5 Estos requisitos sobre el tamaño de partícula medio  $d_{50}$  de la sal de ácido fosfínico están relacionados en cada caso con el efecto técnico de que la eficacia de protección contra la llama de la sal de ácido fosfínico está elevada.

La sal de ácido fosfínico puede usarse o bien sola o bien en combinación con otros protectores contra la llama que contienen fósforo. Preferentemente las composiciones según la invención son composiciones libres de protectores contra la llama que contienen fósforo seleccionados del grupo de los ésteres de ácido fosfónico y fosfórico mono- y oligoméricos, fosfonataminas y fosfacenos. Estos otros protectores contra la llama que contienen fósforo tales como por ejemplo los ésteres de ácido fosfónico y fosfórico mono- y oligoméricos presentan la desventaja con respecto a las sales de ácido fosfínico de que éstas reducen la resistencia a la deformación por calor de los materiales de moldeo.

### **Componente D**

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

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 de MgO del 31,9 % en peso, un contenido de  $\text{SiO}_2$  del 63,4 % en peso y un contenido de agua unida químicamente del 4,8 % en peso. Se trata de un silicato con estructura de capas.

Los materiales de talco naturales no tienen en general la composición mencionada anteriormente para el talco puro, 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.

Preferentemente se usan tipos de talco especiales. Los tipos de talco especiales de la forma de realización preferida de la invención destacan por una pureza especialmente alta, caracterizada por un contenido de MgO del 28 al 35 % en peso, preferentemente del 30 al 33 % en peso, de manera especialmente preferente del 30,5 al 32 % en peso y un contenido de  $\text{SiO}_2$  del 55 al 65 % en peso, preferentemente del 58 al 64 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 62,5 % en peso. Los tipos de talco preferidos destacan además por un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inferior al 5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 1 % en peso, especialmente inferior al 0,7 % en peso. 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). Los tipos de talco que no satisfacen estos requisitos sobre la pureza de la forma de realización preferida de 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.

Es ventajoso especialmente el uso del talco según el componente D en forma de tipos finamente molidos con un tamaño de partícula medio  $d_{50}$  de 0,1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,2  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 1,1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente de 1,15  $\mu\text{m}$  a 2,5  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentra en cada caso el 50 % en peso de las partículas. También pueden usarse mezclas de tipos de talco que se diferencian en su tamaño de partícula medio  $d_{50}$ . Estos requisitos sobre el tamaño de partícula medio  $d_{50}$  del talco están relacionados en cada caso con el efecto técnico de modo que se mejoran las propiedades mecánicas de los materiales de moldeo resultantes.

El talco puede tener tratada la superficie, por ejemplo silanizada, para garantizar una mejor compatibilidad con el polímero. En cuanto al procesamiento y la fabricación de los materiales de moldeo también es ventajoso el uso de talco compactado.

### **Componente E**

- 45 El componente E comprende uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos E.1 y/o poli(tereftalatos de alquileño) 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 ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) 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

- E.1.1 de 50 a 99, preferentemente de 60 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 alquílicos ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, etilmetacrilato), y
- 55 E.1.2 de 1 a 50, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tales como



acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos (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-fenilmaleinimida).

- 5 Los vinil(co)polímeros E.1 son resinosos, termoplásticos y libres de caucho. De manera especialmente preferente el copolímero es E.1.1 estireno y E.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros según E.1 se conocen y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa. Los (co)polímeros tienen preferentemente pesos moleculares medios M<sub>w</sub> (peso medio determinado mediante dispersión luminosa o sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

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

- 15 Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al componente de ácido carboxílico resto de ácido tereftálico y al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en moles, con respecto al componente de diol restos de etilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

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

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de etilenglicol o 1,4-butanodiol hasta el 20 % en moles, preferentemente hasta el 10 % en moles, de otros dioles alifáticos de 3 a 12 átomos de C o dioles dcicloalifáticos de 6 a 21 átomos de C, por ejemplo restos de propano-1,3-diol, 2-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3-etilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, hexano-2,5-diol, 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-hidroxietoxi-fenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

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. Ejemplos de agentes de reticulación preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano y -propano y pentaeritritol.

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

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

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

- 45 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden producirse según métodos conocidos (véase por ejemplo Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, pág. 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

### **Componente F**

La composición puede contener otros aditivos habituales en el comercio según el componente F) tales como sinergistas protectores contra la llama, agentes antigoteo (por ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como fibras de aramida), agentes de desmoldeo y de deslizamiento (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, estabilizadores, antiestáticos (por ejemplo negro de humo, fibras de carbono, nanotubos de carbono así como antiestáticos orgánicos tales como poli(éter de alquileno), alquilsulfonatos o polímeros que contienen poliamida), ácidos, sustancias de refuerzo y de relleno (por ejemplo fibras de vidrio o de carbono, mica, caolín, talco, CaCO<sub>3</sub> y escalas de vidrio) así como colorantes y pigmentos.

**Fabricación de los materiales de moldeo y cuerpos moldeados**

Los materiales de moldeo termoplásticos según la invención se fabrican, mezclándose de manera conocida los constituyentes correspondientes y combinándose en fundido y extruyéndose en fundido a temperaturas de 260 °C a 300 °C en unidades habituales tales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y husillos de dos árboles.

- 5 El mezclado de los constituyentes individuales puede tener lugar de manera conocida tanto de manera sucesiva como simultánea, y concretamente tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a mayor temperatura.

También son objeto de la invención procedimientos para la fabricación de los materiales de moldeo y el uso de los materiales de moldeo para la fabricación de cuerpos moldeados así como las piezas moldeadas.

- 10 Los materiales de moldeo según la invención pueden usarse para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier clase. Éstos pueden producirse mediante fundición inyectada, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Una forma de adicional de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de placas o láminas producidas previamente.

- 15 Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, partes de carcasa de cualquier clase, por ejemplo para electrodomésticos tales como televisores, exprimidores, cafeteras, batidoras; para máquinas de oficina tales como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopiadoras; placas, tubos, canales para instalación electrónica, ventanas, puertas, y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones en exteriores) así como piezas eléctricas y electrónicas tales como interruptores, enchufes macho y enchufes hembra así como piezas de la carrocería o del interior para vehículos utilitarios, especialmente para el sector del automóvil.

- 20 Especialmente, los materiales de moldeo según la invención pueden usarse por ejemplo también para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: constituyentes internos para vehículos ferroviarios, barcos, aviones, autobuses y otros automóviles, carcasas de aparatos electrónicos 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 los mismos. Vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasas para medios técnicos de seguridad y para televisores, recipientes de transporte aislados térmicamente, piezas moldeadas para equipamiento sanitario y de baño, rejillas para aberturas de aire y carcasas para aparatos de jardín.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

30 **Ejemplos**

Componente A-1

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular ponderado medio  $M_w$  de 27500 g/mol (determinado mediante CPG).

Componente A-2

- 35 Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular ponderado medio  $M_w$  de aproximadamente 17000 a 19000 g/mol (determinado mediante CPG).

Componente A-3

- 40 Policarbonato ramificado a base de bisfenol A con una viscosidad en disolución relativa de  $\eta_{rel} = 1,34$ , medida en  $CH_2Cl_2$  como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml, que se ramificó mediante el uso del 0,3 % en moles de isatinbisresol con respecto a la suma del % en moles de bisfenol A e isatinbisresol.

Componente B-1

- 45 Polímero de ABS con estructura de núcleo-corteza producido mediante polimerización en masa del 82 % en peso con respecto al polímero de ABS de una mezcla del 24 % en peso de acrilonitrilo y el 76 % en peso de estireno en presencia del 18 % en peso con respecto al polímero de ABS de un caucho de copolímero de bloque de polibutadieno-estireno con un contenido de estireno del 26 % en peso. El contenido del polímero de ABS asciende al 24 % en peso (medido en acetona).

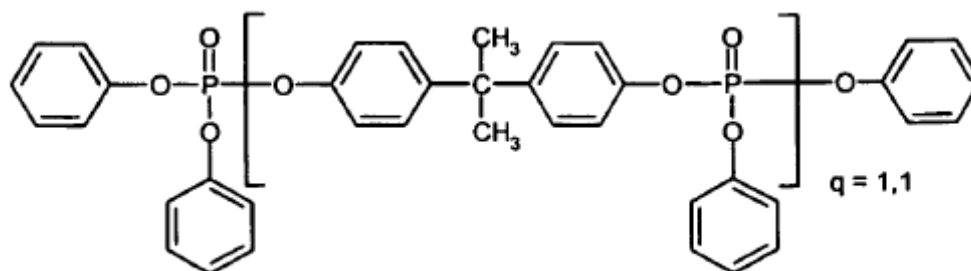
Componente B-2

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

50 Componente C

Componente C-1 (comparación)

Oligofosfato a base de bisfenol A

Componente C-2

- 5 Fosfinato de calcio, tamaño de partícula medio  $d_{50} = 50 \mu\text{m}$ .

Componente D-1

Talco, HTP Ultra® de la empresa Imi Fabi con un contenido de MgO del 31,0 % en peso, un contenido de SiO<sub>2</sub> del 61,5 % en peso y un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 0,4 % en peso, tamaño de partícula medio  $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ .

Componente D-2

- 10 Talco, Jetfine® 3CA de la empresa Luzenac/Rio Tinto con un contenido de MgO del 32 % en peso, un contenido de SiO<sub>2</sub> del 61 % en peso y un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 0,3 % en peso, tamaño de partícula medio  $d_{50} = 1,0 \mu\text{m}$ .

**Componente F**

- Componente F-1: politetrafluoretileno (PTFE)  
 Componente F-2: tetraestearato de pentaeritritol  
 15 Componente F-3: Irganox® B900 (fabricante: Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Suiza)

**Fabricación y examen de los materiales de moldeo**

- En una prensa extrusora de dos husillos (ZSK-25) (empresa Werner und Pfeleiderer) se combinan y granulan las sustancias usadas 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 240 °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  $\alpha_k$ ), la norma DIN EN ISO 527 (módulo de elasticidad a tracción y alargamiento de rotura), 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 (velocidad de flujo del volumen de masa fundida, *melt volume-flow rate* MVR) y la norma UL 94 V (medido en barras de medidas 127 x 12,7 x 1,5)..

- Prueba de hidrólisis: como medida para la resistencia a la hidrólisis de las composiciones así obtenidas sirve la modificación del MVR medido según la norma ISO 1133 a 240 °C con una carga de molde de 5 kg durante un almacenamiento (1 d = 1 día, 2 d = 2 días, 5 d = 5 días, 6 d = 6 días, 7 d = 7 días) del granulado a 95 °C y 100 % de humedad relativa. El valor de MVR antes del almacenamiento correspondiente se denomina en la tabla 1 como "valor MVR de la muestra inicial".

- Por resistencia a productos químicos (comportamiento ESC) se indica el tiempo hasta la rotura con un alargamiento de la fibra externa del 2,4 % tras el almacenamiento del cuerpos de muestra en tolueno/isopropanol (60/40 partes en volumen) a temperatura ambiente.

- Las composiciones 3 y 4 según la invención presentan, con respecto a los ejemplos de comparación 1 y 2, una mejor resistencia a la deformación por calor Vicat, tiempo de combustión residual más corto, mejor comportamiento ESC, un mayor módulo de elasticidad a la tracción y mejor resistencia a la rotura así como una mayor resistencia a la hidrólisis. Este efecto técnico tiene su origen en la diferencia de que en los ejemplos de comparación como protector contra la llama se usa un oligofosfato en lugar del fosfinato de calcio según la invención.

La composición 6 según la invención presenta, con respecto al ejemplo de comparación 5, un tiempo de combustión

residual más corto y mejor comportamiento ESC con resistencia a la deformación por calor Vicat buena inalterable. Este efecto técnico tiene su origen en la diferencia de que en el ejemplo de comparación 5 no está contenido ningún talco.

- 5 La composición 8 según la invención presenta, con respecto al ejemplo de comparación 7, una mejor resistencia a la deformación por calor Vicat, tiempo de combustión residual más corto, un mayor módulo de elasticidad a la tracción y mejor resistencia a la rotura. Este efecto técnico tiene su origen en la diferencia de que en el ejemplo de comparación como protector contra la llama se usa un oligofosfato en lugar del fosfinato de calcio según la invención.

Tabla 1: Composiciones y sus propiedades

Composición		1 (comp.)	2 (comp.)	3	4
A-1	partes en peso	79,9	74,8	79,9	74,8
B-1	partes en peso	5,0	5,0	5,0	5,0
C-1	partes en peso	5,0	10,1		
C-2	partes en peso			5,0	10,1
D-1	partes en peso	10,1	10,1	10,1	10,1
F-1	partes en peso	0,4	0,4	0,4	0,4
F-2	partes en peso	0,4	0,4	0,4	0,4
F-3	partes en peso	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Propiedades:</b>					
ak (norma ISO 180/1A) 240 °C/RT	kJ/m <sup>2</sup>	8	7	7	7
Vicat B 120 (norma ISO 306, norma DIN 53460)	°C	123	110	138	139
<b>Comportamiento al fuego (norma UL 94 V 1,5 mm)</b>					
Norma UL 94 V 1,5 mm/2 d [valoración]		V 0	V 0	V 0	V 0
Norma UL 94 V 1,5 mm/2 d [NBZ total]	s	24	16	12	7
<b>Comportamiento ESC / [2,4 %]</b>					
	Valoración	R	R	R	R
	min.:s	01:45	03:33	01:51	09:32
<b>Ensayo de tracción según la norma ISO 527</b>					
Módulo de elasticidad a la tracción	N/mm <sup>2</sup>	3952	4136	4082	4442
Resistencia a la rotura (SR)	N/mm <sup>2</sup>	42	36	44	55
<b>Prueba de hidrólisis (MVR 240 °C/5 kg)</b>					
Muestra inicial	cm <sup>3</sup> /10 min.	9,8	15,6	8,3	7,3
Almacenamiento 1 d/95 °C	cm <sup>3</sup> /10 min.	10,1	16,1	7,6	7,5
Almacenamiento 2 d/95 °C	cm <sup>3</sup> /10 min.	10,3	16,6	7,7	7,6
Almacenamiento 5 d/95 °C	cm <sup>3</sup> /10 min.	11,0	18,2	8,2	7,6
Almacenamiento 6 d/95 °C	cm <sup>3</sup> /10 min.	11,7	18,6	8,2	7,7
Almacenamiento 7 d/95 °C	cm <sup>3</sup> /10 min.	11,8	19,0	8,4	7,7
Aumento del MVR con el almacenamiento con respecto a la muestra inicial					
Almacenamiento 1 d/95 °C	%	4	3	-9	3
Almacenamiento 2 d / 95 °C	%	5	6	-8	4
Almacenamiento 5 d / 95 °C	%	13	17	-1	4
Almacenamiento 6 d/95 °C	%	19	19	-1	6
Almacenamiento 7 d/95 °C	%	21	21	1	6
R: Rotura NBZ: Tiempo de combustión residual					

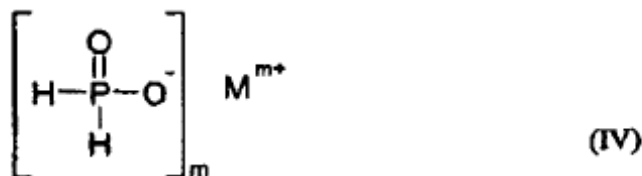
Tabla 2: Composiciones y sus propiedades

Composición		5 (comp.)	6	7 (comp.)	8
A-1	partes en peso	73,2	70,1		
A-2	partes en peso	22,2	22,2		
A-3	partes en peso			75,1	75,1
B-2	partes en peso	2,3	2,3	4,7	4,7
C-1	partes en peso			10,1	
C-2	partes en peso	2,3	2,3		10,1
D-1	partes en peso		3,0		
D-2	partes en peso			10,1	10,1
F-1	partes en peso	0,4	0,4	0,4	0,4
F-2	partes en peso	0,4	0,4	0,2	0,2
F-3	partes en peso	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Propiedades:</b>					
ak (norma ISO 180/1A) 240 °C/RT	kJ/m <sup>2</sup>	23	23	14	55
Vicat B 120 (norma ISO 306, norma DIN 53460)	°C	145	145	112	145
<b>Comportamiento al fuego (norma UL 94 V 1,5mm)</b>					
Norma UL 94 V 1,5 mm/2 d [valoración]	°C	V-1	V-0	V-0	V-0
Norma UL 94 V 1,5 mm/2d [NBZ total]	s	59	11	10	5
<b>Comportamiento ESC / [2,4 %]</b>					
	Valoración	R	R		
	min.:s	0:37	1:22		
<b>Ensayo de tracción según la norma ISO 527</b>					
Módulo de elasticidad a la tracción	N/mm <sup>2</sup>			3740	3878
Resistencia a la rotura (SR)	N/mm <sup>2</sup>			44	48
R: Rotura NBZ: Tiempo de combustión residual					

## REIVINDICACIONES

## 1. Composiciones que contienen

- 5 A) de 38 a 99,3 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,  
 B) de 0,5 a 12 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de polímero de injerto modificado con caucho,  
 C) de 0,1 a 25 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de una sal o una mezcla de sales de un ácido fosfínico de fórmula (IV)



10 siendo

M<sup>m+</sup> un catión metálico seleccionado de Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> siendo m = 1), de Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> siendo m = 2, Al<sup>3+</sup> siendo m = 3, y Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> y/o Fe<sup>3+</sup> siendo m un número entero de 1 a 6,

y

15 D) de 0,1 a 25 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de talco.

2. Composición según la reivindicación 1, que contiene de 2 a 5 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de polímero de injerto modificado con caucho según el componente B.

20 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, que contiene de 7 a 12 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de una sal de un ácido fosfínico.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene de 7 a 12 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de talco.

25 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4 que contiene de 0 a 20 partes en peso (con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D = 100) de (co)polímero de vinilo libre de caucho y/o poli(tereftalato de alquileño) como componente E).

30 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene de 0 a 50 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D = 100) de aditivos como componente F), siendo el componente F) sinergistas protectores contra la llama, agentes antigoteo, agentes de desmoldeo y de deslizamiento, agentes de nucleación, estabilizadores, antiestáticos, ácidos, sustancias de refuerzo y de relleno así como colorantes y pigmentos.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene como componente B) uno o varios polímeros de injerto de

35 B.1 del 5 % al 95 % en peso de al menos un monómero de vinilo sobre  
 B.2 del 95 al 5 % en peso de al menos una base de injerto seleccionada del grupo que consiste en cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M (es decir aquéllos a base de etileno/propileno y opcionalmente dieno), cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, acrilato de silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.

8. Composición según la reivindicación 7, que contiene como B. mezclas de

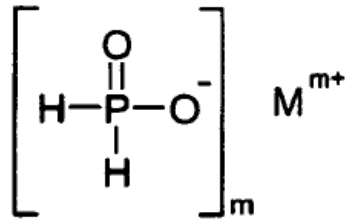
40 B.1.1 de 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y/o ésteres alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico y  
 B.1.2 de 1 a 50 partes en peso cianuros de vinilo y/o ésteres alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

45 9. Composición según la reivindicación 7 u 8, que contiene un polímero de injerto según el componente B) producida en procedimientos de polimerización en masa, disolución o de suspensión en masa, que presenta un contenido de caucho (correspondiente al porcentaje del componente B.2 en el polímero de injerto) desde el 16 hasta el 25 % en peso así como una envoltura de injerto, que en cada caso contiene, con respecto a los monómeros de la envoltura de injerto, del 22 al 27 % en peso de al menos uno de los monómeros según B.1.2 y del 73 al 78 % en peso de al

menos uno de los monómeros según B.1.1.

10. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 9, en la que el polímero de injerto contiene un caucho de copolímero de bloque de butadieno-estireno como base de injerto B.2 y una envoltura de estireno (B.1.1) y acrilonitrilo (B.1.2).

- 5 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene como componente B) un polímero de injerto producido en polimerización en emulsión siendo B.1 metacrilato de metilo y B.2 caucho compuesto de acrilato de silicona.



12. Composición según la reivindicación 1, en la que  $\text{M}^{m+} = \text{Ca}^{2+}$  y  $m = 2$  o  $\text{M}^{m+} = \text{Al}^{3+}$  y  $m = 3$ .

- 10 13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, estando la composición libre de protectores contra la llama que contienen fósforo, seleccionados del grupo de los ésteres de ácido fosfónico y fosfórico mono- y oligoméricos, fosfonataminas y fosfacenos.

14. Uso de las composiciones según la reivindicación 1 a 13 para la fabricación de cuerpos moldeados.

15. Cuerpos moldeado que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 13.