

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 985**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2012 E 12805517 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2791234**

54 Título: **Composiciones de poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato ignífugas**

30 Prioridad:

13.12.2011 EP 11193253

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.07.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**FELDERMANN, ACHIM y
STANGE, BERIT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 576 985 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 poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato ignífugas

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato, que contienen una sal de un ácido fosfínico, al uso de las composiciones de poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato para la producción de cuerpos moldeados y a los cuerpos moldeados en sí.
- 10 El documento DE-A 19904814 describe materiales de moldeo termoplásticos, que contienen del 20-98 % en peso de un poliéster, del 1-50 % en peso de un policarbonato, del 1-40 % en peso de una sal de ácido fosfínico y/o de una sal de ácido difosfínico y/o sus polímeros, y posibles aditivos adicionales.
- 15 El documento EP 1 680 466 A1 describe el uso de sales del ácido hipofosforoso para composiciones de policarbonato.
- 20 El documento EP 2 225 320 A1 describe composiciones de poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato modificadas con respecto a la resistencia al impacto, que contienen una sal del ácido fosfínico, en las que, en el caso de un contenido del componente B de 20 partes en peso y más, la protección contra la llama ya no reúne los requisitos exigidos.
- 25 El documento JP-A 2001-261973 (Daicel Chemical Industries Ltd.) describe composiciones de resinas termoplásticas y sales de ácido fosfínico inorgánicas y/u orgánicas. Como ejemplo se menciona una combinación del 51 % en peso de PBT, el 22 % en peso de PC y el 26 % en peso de fosfinato de calcio y el 0,4 % en peso de PTFE.
- 30 La eficacia adecuada de fosfatos orgánicos, aromáticos, como agentes ignífugos contrarresta el fuerte efecto de ablandamiento de este compuesto 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 y se prefieren otros agentes protectores contra la llama.
- 35 Así mismo se conoce que los poliésteres presentan con frecuencia una protección contra la llama insuficiente y tienden a una muy alta contracción de procesamiento, lo que dificulta la producción de elementos constructivos con estrechas tolerancias.
- Es objetivo de la presente invención la provisión de composiciones de poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato con una combinación óptima de baja contracción de procesamiento, alta resistencia a productos químicos y buena resistencia a la deformación por calor, con, al mismo tiempo, una adecuada reacción al fuego.
- 40 Se descubrió ahora sorprendentemente que los materiales de moldeo o las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 presentan el perfil de propiedades deseado.
- Las composiciones de acuerdo con la invención contienen:
- 45 A) de 49 a 70 partes en peso, preferentemente de 51 a 70 partes en peso, más preferentemente de 52 a 65 partes en peso, de manera especialmente preferente de 53 a 61 partes en peso, de policarbonato aromático,
- 50 B) de 21 a 40 partes en peso, preferentemente de 21 a 35 partes en peso, de manera especialmente preferente de 25 a 33 partes en peso, de poli(tereftalato de alquileno) con más de 2 carbonos en el componente de diol,
- C) de 6 a 25 partes en peso, preferentemente de 7 a 22 partes en peso, más preferentemente de 10 a 20 partes en peso, de manera especialmente preferente 13 - 20 partes en peso, de una sal de un ácido fosfínico,
- D) de 0 a 50 partes en peso, preferentemente 0 - 24 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 25 partes en peso, aún más preferentemente de 1,0 a 5,0 partes en peso, de aditivos habituales,
- 55 en la que todos los datos en porcentaje en la presente solicitud están normalizados de modo que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D en la composición da como resultado 100.
- 60 El cociente de componente A) con respecto a B) está preferentemente en el intervalo de 1,4 a 3,5, más preferentemente de 1,5 a 3,0 y de manera especialmente preferente de 1,6 a 2,7.
- 65 La composiciones de acuerdo con la invención no contienen preferentemente ningún polímero de injerto a base de caucho (por ejemplo ABS / acrilonitrilo-butadieno-estireno) y tampoco ningún (co)polímero de vinilo libre de caucho (por ejemplo SAN / estireno-acrilonitrilo).
- En una forma de realización preferida la composición se compone solo de los componentes A) a D).

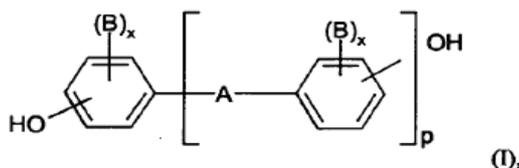
Componente A

Los policarbonatos aromáticos en el sentido de la presente invención comprenden policarbonatos aromáticos y poliestercarbonatos aromáticos.

Los policarbonatos aromáticos y/o poliestercarbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A se conocen por la bibliografía o que pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos por 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 poliestercarbonatos aromáticos, por ejemplo DE-A 3 007 934).

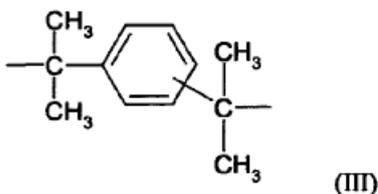
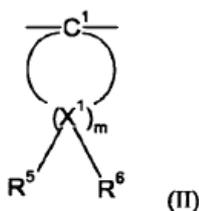
La preparación de policarbonatos aromáticos tiene lugar por ejemplo mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, de acuerdo con el procedimiento de interfase, opcionalmente con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y opcionalmente con el uso de agentes de ramificación trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Así mismo, es posible una preparación a través de un procedimiento de polimerización en fundido mediante reacción de difenoles con por ejemplo difenilcarbonato.

Difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliestercarbonatos aromáticos son preferentemente aquellos de fórmula (I)



en la que

A es un enlace sencillo, alquileno C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, en el que pueden estar condensados anillos aromáticos adicionales que contienen opcionalmente heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



B significa en cada caso alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo

x significa en cada caso independientemente entre sí 0, 1 o 2,

p significa 1 o 0, y

R⁵ y R⁶ para cada X¹ pueden seleccionarse individualmente, independientemente uno de otro significan hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ significa carbono y

m significa un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X^1 , R^5 y R^6 sean al mismo tiempo alquilo.

5 Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C_1-C_5 , bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C_5-C_6 , bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxi-fenil)-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.

10 Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol-A, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)-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 tal 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 en particular 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A).

15 Los difenoles pueden usarse individualmente o como mezclas aleatorias. Los difenoles se conocen por la bibliografía o pueden obtenerse de acuerdo con procedimientos conocidos por la bibliografía.

20 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, tal como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con, en total, de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tal 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 van a usarse asciende en general a entre el 0,5 % en moles, y el 10 % en moles, con respecto a la suma de moles de los difenoles usados en cada caso.

25 Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos tienen pesos moleculares promedio en peso medios (M_w , medidos mediante GPC (cromatografía de permeación en gel con patrón de policarbonato) 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 36.000 g/mol.

30 Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida, en concreto preferentemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto a la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos. Preferentemente se usan policarbonatos lineales, más preferentemente a base de bisfenol-A.

35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con 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 a usarse, polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos por la bibliografía. Así mismo, son adecuados copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano; la preparación de los copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se describe por ejemplo en el documento DE-A 3 334 782.

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

45 Dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

50 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.

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

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

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

En la preparación de poliester carbonatos aromáticos puede usarse adicionalmente uno o varios ácidos

hidroxicarboxílicos aromáticos.

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

5 Como agente de ramificación pueden usarse por ejemplo cloruros de ácido carboxílico tri- o polifuncionales, tal como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (con respecto a dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri- o
10 polifuncionales, tal 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-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-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'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles con respecto a los dioles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse previamente con los
15 difenoles; los agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

En los poliestercarbonatos aromáticos, termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar aleatoriamente. Preferentemente, el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en moles, en particular 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 poliestercarbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuido de manera estadística en el policondensado.

25 Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos y poliestercarbonatos pueden usarse solo o en cualquier mezcla.

Componente B

30 Como componente B) las composiciones de acuerdo con la invención contienen uno o una mezcla de dos o más poli(tereftalatos de alquileno) diferentes.

Poli(tereftalatos de alquileno) en el sentido de la invención son poli(tereftalatos de alquileno), que se derivan de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos, por ejemplo ésteres dimetilicos o anhídridos) y alcanodiolos, dioles cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de los mismos, por ejemplo a base de propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, y ciclohexildimetanol, presentando el componente de diol de acuerdo con la invención más de 2 átomos de carbono. Por consiguiente, como componente B) se usan preferentemente poli(tereftalato de butileno) y/o poli(tereftalato de trimetileno), de la manera más preferente poli(tereftalato de butileno).

40 Los poli(tereftalatos de alquileno) de acuerdo con la invención pueden contener como monómero del diácido también hasta el 5 % en peso de ácido isoftálico.

Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden prepararse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 3 a 21 átomos de C de acuerdo con métodos conocidos (Kunststoff- Handbuch, tomo VIII, página 695 y siguientes, Karl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

45 Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos el 80, preferentemente al menos el 90 % en moles, con respecto al componente de diol, de restos propano-1,3-diol y/o butano-1,4-diol.

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

55 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos propano-1,3-diol o butano-1,4-diol, hasta el 20 % 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-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,5-pentano-diol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol y 2-etilhexano-1,6-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 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-(3-β-hidroxi-etoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

65 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes trihidroxilados o tetrahidroxilados o ácido carboxílico tribásico o tetrabásico, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 19 00 270 y el documento US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación

preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano y -propano y pentaeritritol.

Es aconsejable no usar más de un 1 % en moles del agente de ramificación, con respecto al componente de ácido.

- 5 Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileo), que se han preparado únicamente a partir de ácido tereftálico o sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres dialquílicos tal como tereftalato de dimetilo) y propano-1,3-diol y/o butano-1,4-diol (poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de propileno)), y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileo).
- 10 Poli(tereftalatos de alquileo) preferidos son también copoliésteres que se preparan a partir de al menos dos de los componentes de ácido mencionados anteriormente y/o a partir de al menos dos de los componentes de alcohol mencionados anteriormente, copoliésteres especialmente preferidos son poli-tereftalatos de (propilenglicol-1,3/butanodiol-1,4).
- 15 Los poli(tereftalatos de alquileo) tienen en general una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,3 dl/g, en cada caso medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

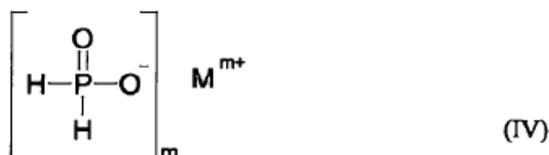
En una forma de realización alternativa, los poliésteres preparados de acuerdo con la invención pueden usarse también en mezcla con otros poliésteres y/o otros polímeros, utilizándose en este caso preferentemente mezclas de poli(tereftalatos de alquileo) con otros poliésteres.

A los poliésteres pueden añadirse aditivos habituales, tal como por ejemplo agentes de desmoldeo, estabilizadores y/o agentes de flujo en la masa fundida o aplicarse sobre la superficie.

25 **Componente C**

Por la sal de un ácido fosfínico (componente C) en el sentido de acuerdo con la invención se entiende la sal de un ácido fosfínico con cualquier catión metálico. Pueden usarse también mezclas de sales que se diferencian en su catión metálico. En el caso de los cationes metálicos se trata de los cationes metales del grupo Ia (metales alcalinos, preferentemente Li⁺, Na⁺, K⁺), del grupo IIa (metales alcalinotérreos; preferentemente Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, de manera especialmente preferente Ca²⁺) o del grupo IIIa (elementos del grupo del boro; preferentemente Al³⁺) y/o del grupo IIb, VIIb u VIIIb (preferentemente Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) del sistema periódico.

35 Preferentemente se usa una sal o una mezcla de sales de un ácido fosfínico de fórmula (IV),



en la que M^{m+} es un catión metálico del grupo Ia (metales alcalinos; m = 1), del grupo IIa (metales alcalinotérreos; m = 2) o del grupo IIIa (m = 3) o del grupo IIb, VIIb u VIIIb (significando m un número entero de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3 y de manera especialmente preferente 2 o 3) del sistema periódico.

Se prefieren especialmente en la fórmula (IV)

- 45 para m = 1 los cationes metálicos M⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺,
- para m = 2 los cationes metálicos M²⁺ = Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ y
- para m = 3 los cationes metálicos M³⁺ = Al³⁺,
- 50 de manera sumamente preferentemente es Ca²⁺ (m = 2).

En una forma de realización preferida, el diámetro de partícula medio d₅₀ de la sal de ácido fosfínico (componente C) es menor que 80 μm, preferentemente menor que 60 μm, de manera especialmente preferente d₅₀ está entre 10 μm y 55 μm. El tamaño de partícula medio d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran en cada caso el 50 % en peso de las partículas. Pueden usarse también mezclas de sales que se diferencian en su tamaño de partícula medio d₅₀.

Estos requisitos en cuanto al tamaño de partícula d₅₀ de la sal de ácido fosfínico están relacionados en cada caso con el efecto técnico de que la eficiencia de protección contra la llama de la sal de ácido fosfínico sea elevada.

60 La sal de ácido fosfínico puede usarse o bien sola o bien en combinación con otros agentes de protección contra la

llama que contienen fósforo. Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención están libres de agentes protectores contra la llama que contienen fósforo, seleccionados del grupo de los mono- y oligómeros éster de ácido fosfórico y éster de ácido fosfónico, fosfonataminas y fosfazenos. Estos otros agentes de protección contra la llama que contienen fósforo, tal como, por ejemplo los mono- y oligómeros éster de ácido fosfórico y éster de ácido fosfónico tienen, con respecto a las sales de ácido fosfínico, la desventaja de que estos reducen la resistencia a la deformación por calor de los materiales de moldeo.

Componente D

La composición puede contener aditivos habituales en el comercio adicionales de acuerdo con el componente D) tal como sinergistas de protección contra la llama, agentes anti-goteo (por ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas tal como PTFE (politetrafluoroetileno), de las siliconas así como fibras de aramida), antes lubricantes y de desmoldeo (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, estabilizadores (por ejemplo estabilizadores a base de fosfito, fenoles con impedimento estérico), antiestáticos (por ejemplo negros de humo conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono así como antiestáticos orgánicos tal como polialquilen éteres, alquil-sulfonatos o polímeros que contienen poliamida), ácidos, materiales de relleno y de refuerzo (por ejemplo fibras de vidrio o fibras de carbono, mica, caolín, talco, CaCO_3 y escamas de vidrio) así como colorantes y pigmentos.

Las poliolefinas fluoradas pueden usarse en una forma de realización en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de poliolefinas fluoradas con emulsiones de un (co)polímero de vinilo, preferentemente con emulsiones de un copolímero a base de estireno-acrilonitrilo.

En una forma de realización preferida se añaden únicamente agentes de desmoldeo, estabilizadores y agentes anti-goteo, de manera especialmente preferente tetraestearato de pentaeritritol, Irganox B900, un estabilizador de fosfito adicional y polvos de PTFE.

Producción de los materiales de moldeo y cuerpos moldeados

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención se preparan mezclándose de manera conocida los constituyentes respectivos y combinándose en fundido y extruyéndose en fundido a temperaturas de 260 °C a 300 °C en unidades habituales tales como amasadoras internas, extrusoras y husillos de doble árbol.

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

Son así mismo objeto de la invención procedimientos para la producción de los materiales de moldeo y el uso de los materiales de moldeo para la producción de cuerpos moldeados así como las piezas moldeadas en sí.

Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden usarse para la producción de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Estos pueden producirse mediante fundición inyectada, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Una forma adicional del procesamiento es la producción de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de placas o láminas producidas previamente.

Ejemplos de cuerpos moldeados de este tipo son láminas, perfiles, partes de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo para aparatos domésticos, tal como televisores, exprimidores, cafeteras, batidoras; para máquinas de oficina tales como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopiadoras; placas, tubos, canales de instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción interior y aplicaciones de exterior) así como piezas eléctricas y electrónicas tales como interruptores, enchufes hembra y carcasas de instalación, así como elementos constructivos de carrocería o interiores para vehículos útiles, en particular para el sector automovilístico.

En particular, los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden usarse por ejemplo también para la producción de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: elementos constructivos interiores para vehículos sobre carriles, 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, carcasa y revestimiento de aparatos médicos, unidades de masa y carcasas para ello, vehículos de juguete para niños, elementos de pared planos, carcasas para equipos de seguridad y para televisores, contenedores de transporte con aislamiento térmico, piezas moldeadas para equipamientos de sanitarios y de baños, rejillas de cubierta para aberturas de aire y carcasa para aparatos de jardín.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la invención.

Ejemplos

Componente A:

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad en disolución relativa de $\eta_{rel} = 1,29 \pm 0,05$ medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml.

5 Componente B:

Poli(tereftalato de butileno) lineal con una tasa de flujo en volumen de masa fundida (MVR) según la norma ISO 1133 de 14 cm³/10 min a 260 °C y 2,16 kg de carga.

10 Componente C:

Fosfinato de calcio, tamaño de partícula media $d_{50} = 50 \mu m$.

15 Componente D:

D-1: Irganox® B900 (mezcla del 80 % en peso de Irgafos® 168 (fosfito de tris-(2,4-di-terc-butil)fenilo) y el 20 % en peso de Irganox® 1076 (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) (BASF, Alemania))

D-2: mezcla de un estabilizador de fosfito con poli(tereftalato de butileno) lineal

D-3: agente de desmoldeo tetraestearato de pentaeritritol

D-4: polvos de politetrafluoroetileno, por ejemplo CFP 6000 N, empresa Du Pont.

25 Componente E:

Componente E-1:

Polímero de ABS, preparado mediante polimerización en emulsión del 43 % en peso (con respecto al polímero de ABS) de una mezcla del 27 % en peso de acrilonitrilo y el 73 % en peso de estireno en presencia del 57 % en peso (con respecto al polímero de ABS) de un caucho de polibutadieno reticulado en forma de partícula (diámetro de partícula medio $d_{50} = 0,35 \mu m$). 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. Puede determinarse por medio de medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

Componente E-2:

Polímero de injerto del 15 % en peso de una envuelta de poli(metacrilato de metilo) sobre el 85% en peso de una base de injerto de un caucho de material compuesto de silicona-acrilato.

Producción y ensayo de los materiales de moldeo

En una extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner y Pfeleiderer) se combinan y se granulan las sustancias usadas expuestas en la Tabla 1 a una velocidad de giro de 180 rpm y un rendimiento de 17,5 kg/h a una temperatura de máquina de 260 °C.

Los granulados acabados se procesan en una máquina de fundición inyectada para dar las probetas correspondientes (temperatura de la masa 260 °C, temperatura de la herramienta 70 °C, velocidad del frente de flujo 240 mm/s).

La caracterización tiene lugar de acuerdo con:

La **resistencia a la deformación por calor** se midió de acuerdo con la norma DIN ISO 306 (temperatura de reblandecimiento Vicat, procedimiento B con 50 N de carga y una velocidad de calentamiento de 120 K/h) en una barra de ensayo moldeada en un lado de dimensiones 80x10x4 mm.

La **reacción al fuego** se mide de acuerdo con UL 94V en barras de dimensiones 127 x 12,7 x 0,8 mm.

La **contracción de procesamiento** se determina siguiendo la norma ISO 2577 en placas de dimensiones 150 x 105 x 3 mm.

Por resistencia a productos químicos (**comportamiento ESC**) se indica el tiempo hasta la rotura al 2,4 % de alargamiento de fibra límite tras almacenamiento de la probeta en ftalato de dioctilo (DOP) a temperatura ambiente en una barra de ensayo moldeada en un lado de dimensiones 80x10x4 mm.

El **tamaño de partícula** (d_{50}) se determina con Sedigraph según la norma ISO 13317-3.

Tabla 1: Composiciones y sus propiedades

	Ej. 1	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Ej.2	Comp. 4	Ej.3	Ej. 4	Comp. 5	Comp. 6
A	53	45	42	67	61	59	49	56	47	47
B	31	39	42	17	23	34	29	32	27	27
C	14	14	14	14	14	5	20	10	14	14
D-1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
D-2	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
D-3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
D-4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
E-1									10	
E-2										10
Relación A:B	1,71	1,15	1,00	3,94	2,65	1,73	1,69	1,75	1,74	1,74
ESC DOP tiempo hasta la rotura (2,4%) [hhh:mm]	168	168	168	000:14	168	168	168	168	168	168
Contracción de procesamiento en transversal [%]	0,58	0,73	0,79	0,44	0,51	0,69	0,53	0,64	0,61	0,68
Vicat [°C]	131	135	136	120	124	128	130	129	123	126
Tiempo de postcombustión total UL 94V (0,8 mm) Σ 2 y 7 días de almacenamiento [s]	59	72	130	29	30	325	34	107	369	97
UL 94V (0,8 mm) [clase]	V0	V0	V1	V0	V0	n.d.	V0	V1	n.d.	V1

A partir de la Tabla 1 puede apreciarse que solamente consiguen el objetivo las composiciones de acuerdo con la invención en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 con una combinación de policarbonato, poliéster y fosfinato de calcio en las cantidades de acuerdo con la invención, es decir, una combinación de baja contracción de procesamiento, alta resistencia a productos químicos y buena resistencia a la deformación por calor con, al mismo tiempo, una reacción al fuego adecuada.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

- 5 A) de 49 a 70 partes en peso de policarbonato aromático,
 B) de 21 a 40 partes en peso de poli(tereftalato de alquileno) con más de 2 carbonos en el componente de diol,
 C) de 6 a 25 partes en peso de una sal de un ácido fosfínico.
 D) de 0 a 24 partes en peso de aditivos habituales,

10 en la que todos los datos de partes en peso en la presente solicitud están normalizados de modo que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D en la composición da como resultado 100.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el cociente de componente A) con respecto a B) está preferentemente en el intervalo de 1,4 a 3,5.

15 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el cociente de componente A) con respecto a B) está preferentemente en el intervalo de 1,6 a 2,7.

20 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene de 53 a 61 partes en peso de policarbonato aromático componente A).

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene de 25 a 33 partes en peso de poli(tereftalato de alquileno) con más de 2 carbonos en el componente de diol de acuerdo con el componente B).

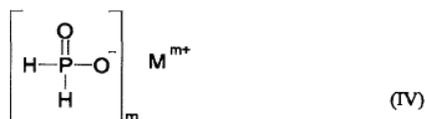
25 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene de 7 a 22 partes en peso de una sal de un ácido fosfínico de acuerdo con el componente C).

7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene de 10 a 20 partes en peso de una sal de un ácido fosfínico de acuerdo con el componente C).

30 8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene de 0 a 50 partes en peso de aditivos habituales de acuerdo con el componente D).

35 9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el componente B es poli(tereftalato de butileno).

10. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene como componente D) una sal o una mezcla de sales de un ácido fosfínico de fórmula (IV), que es usada,



40 en la que

45 M^{m+} es un catión metálico del grupo Ia (metales alcalinos; $m = 1$), grupo IIa (metales alcalinotérreos; $m = 2$) o del grupo IIIa ($m = 3$) o del grupo IIb, VIIb u VIIIb (significando m un número entero de 1 a 6) del sistema periódico, una sal o una mezcla de sales de un ácido fosfínico, siendo el catión metálico Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} y/o Fe^{3+} .

50 11. Composición de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** el catión metálico es Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} y/o Fe^{3+} .

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11 en la que $\text{M}^{m+} = \text{Ca}^{2+}$ y $m = 2$.

55 13. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el diámetro de partícula medio d_{50} de la sal de ácido fosfínico (componente C) es menor de $80 \mu\text{m}$.

14. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la composición está libre de polímeros de injerto a base de caucho y (co)polímeros de vinilo libres de caucho.

60 15. Uso de las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 a 14 para la producción de cuerpos moldeados.