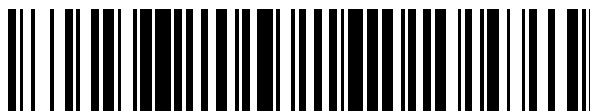


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 029**

51 Int. Cl.:

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2010 PCT/EP2010/069834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011 WO11073291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10798758 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2513218**

54 Título: **Composiciones de moldes de policarbonato ignífugos, modificados para el impacto, resistentes a los arañazos con buenas propiedades mecánicas**

30 Prioridad:

18.12.2009 DE 102009059075

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

24.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ECKEL, THOMAS;
TASCHNER, VERA;
FELDERMANN, ACHIM;
THUERMER, BURKHARD y
WITTMANN, DIETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 598 029 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 moldes de policarbonato ignífugos, modificados para el impacto, resistentes a los arañazos con buenas propiedades mecánicas

5 La presente invención se refiere a moldes de policarbonato (PC) ignífugos, modificados al impacto, resistentes a los arañazos y a composiciones de moldeado con superficie modificada, con caolín calcinado como carga, que tienen buenas propiedades mecánicas, buena capacidad de fluidez y alta resistencia química, a un procedimiento para la producción de las mismas y a su uso para la producción de moldes.

10 El documento US 2007/0072960 A1 describe composiciones ignífugas termoplásticas que contienen policarbonato, un copolímero de policarbonato-polisiloxano (SiCoPC) y una carga silanizada por tratamiento superficial (por ejemplo talco, arcilla, wollastonita, sílice, vidrio, cuarzo o mica tratados con silano de vinilo), que pueden contener adicionalmente un modificador del impacto.

15 En el documento EP 758003 A2, las composiciones de policarbonato se describen con propiedades de superficie mejoradas y un módulo alto, que contienen una carga inorgánica y un éster de ácido fosfórico como retardante de la llama. Se mencionan como cargas inorgánicas fibras de vidrio, fibras de carbono, talco, arcilla o mica; por otra parte, el caolín calcinado y la adición de un modificador del impacto, no se describen.

20 El documento WO 2003082965 desvela composiciones poliméricas ignífugas que contienen un polímero y un mineral de arcilla particulado, en el que el recuento de partículas es al menos 1 por 100 micrómetros cúbicos y el mineral de arcilla no es organomontmorillonita. Se reivindican específicamente caolín, caolín parcialmente calcinado y completamente calcinado. En contraste con la presente invención, sin embargo, no se describen caolines calcinados con superficie modificada.

El documento EP 525955 A1 describe composiciones poliméricas ignífugas que comprenden una mezcla de policarbonato o una mezcla de carbonato de poliéster y una carga tratada con polidiorganosiloxano líquido (por ejemplo caolín calcinado). En el documento EP 525955 A1, no se describen ni retardantes de la llama que contienen fósforo ni modificadores del impacto.

25 El documento EP 707978 A1 describe un material de grabado que contiene, entre otros, una capa protectora con arcilla calcinada opcionalmente con la superficie modificada dispersada en un aglutinante (PC) en un soporte. Sin embargo, las composiciones no están modificadas al impacto ni son ignífugas. A partir del documento WO 1982002398 A1, se conocen composiciones termoplásticas de policarbonato que contienen una carga modificada por silano, por ejemplo un caolín.

30 El documento EP 66772 A2 describe una composición de policarbonato que consiste en un PC termoplástico aromático y 0,025 - 5 partes en peso de un silicato con un tamaño de partícula medio de 0,05 - 20 micrómetros. Por otra parte, la adición de modificadores del impacto y retardantes de las llamas, no se describe.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de molde que se distingue por una buena combinación de propiedades de muy buenas propiedades mecánicas bajo estrés de impacto rápido, tales como alta resistencia al impacto, alto módulo de elasticidad y elongación a la rotura y por buena resistencia química (propiedades ESC) con buena resistencia a los arañazos. Las composiciones de molde deben ser preferentemente resistentes a las llamas y cumplir los requisitos de UL94 con V-0, incluso para espesores de pared bajos (es decir espesores de pared de 1,5 mm) y tener una buena viscosidad en estado fundido.

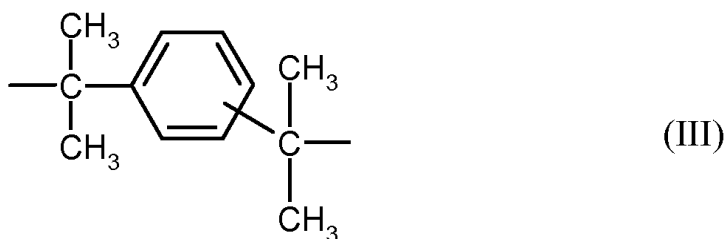
Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones que contienen

40 A) 60 - 75 partes en peso, policarbonato aromático y/o carbonato de poliéster aromático,
B) 4,0 - 9,0 partes en peso, polímero de injerto modificado con caucho producido por polimerización en emulsión de

B.1 del 30 al 60 % en peso de al menos un monómero de vinilo en
B.2 del 70 al 40 % en peso de uno o más esqueletos con temperaturas de transición vítrea < 10 °C,

45 C) 3,0 - 15,5 partes en peso, de al menos un retardante de las llamas que contiene fósforo,
D) 7,0 - 13,0 partes en peso y preferentemente 8,0 a 12,0 partes en peso, de caolín calcinado, de superficie tratada, en el que el diámetro de partícula medio (d50) del caolín usado es de 0,1 a 5,0 µm,
E) 1,0 - 6,0 partes en peso, aditivos,
50 F) 0 - 40,0 partes en peso, preferentemente 1,0 - 30,0 partes en peso, en particular preferentemente 1,5 - 10,0 partes en peso, de (co)polímero de vinilo,

estandarizándose todos los datos que se refieren a partes en peso en la presente solicitud de tal manera que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F en la composición añade hasta 100, exhibiendo el perfil de propiedades deseado.



B	en cada caso es alquilo C ₁ a C ₁₂ , preferentemente metilo, o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo
x	en cada caso independientemente uno del otro es 0, 1 o 2,
5 p	es 1 o 0 y
R ⁵ y R ⁶	pueden seleccionarse para cada X ¹ individualmente y son, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo C ₁ a C ₆ , preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
X ¹	es carbono y
10 M	es un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que R ⁵ y R ⁶ sean simultáneamente alquilo en al menos un átomo X ¹ .

Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis(hidroxifenil) alcanos C₁-C₅, bis(hidroxifenil) cicloalcanos C₅-C₆, bis(hidroxifenil) éteres, bis(hidroxifenil) sulfóxidos, bis(hidroxifenil) cetonas, bis(hidroxifenil) sulfonas y α,α -bis(hidroxifenil) diisopropil-bencenos así como los derivados de anillo bromado y/o de anillo clorado de los mismos.

15 Los difenoles particularmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidrodifenilsulfuro, 4,4'-dihidrodifenilsulfona y los derivados di- y tetrabromados o clorados de los mismos, 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 particularmente 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A). Los difenoles pueden usarse individualmente o como cualquier mezcla. Los difenoles se conocen a partir de la bibliografía o son obtenibles mediante procedimientos conocidos a partir de la bibliografía.

25 Los terminadores de cadena adecuados para la producción de los policarbonatos termoplásticos aromáticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)fenol. La cantidad de terminadores de cadena a usarse está generalmente entre un 0,5 % en moles y un 10 % en moles, basándose en la suma molecular de los difenoles usados en cada caso.

30 Los policarbonatos termoplásticos aromáticos tienen pesos moleculares medios (peso medio M_w, medido por 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, en particular preferentemente 24.000 a 32.000 g/mol.

35 Los policarbonatos termoplásticos aromáticos pueden ramificarse de manera conocida, preferentemente incorporando del 0,05 al 2,0 % en moles, basándose en la suma de los difenoles usados, o compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos. Se usan preferentemente policarbonatos lineales, más preferentemente basados en bisfenol A. Tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos son adecuados. Para la producción de copolicarbonatos de acuerdo con la presente invención de acuerdo con el componente A, puede usarse del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso, basándose en la cantidad total de difenoles a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos finales hidroxiarilo. Estos se conocen (documento US 3 419 634) y puede producirse por procedimientos conocidos a partir de la bibliografía. También son adecuados los copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano; la producción de los copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se describe por ejemplo en el documento A 3 334 782.

45 Los policarbonatos preferidos son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta un 15 % en moles, basándose en las sumas molares de difenoles, de otros difenoles mencionados como preferidos o particularmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos para la producción de carbonatos de poliéster aromáticos son preferentemente los dicloruros diácidos de ácido isoftálico, de ácido tereftálico, de ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

50 Se prefieren particularmente las mezclas de los dicloruros diácidos de ácido isoftálico y de ácido tereftálico en una relación entre 1:20 y 20:1.

En la producción de carbonatos de poliéster, se incorpora adicionalmente un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como un derivado ácido bifuncional.

- 5 Son adecuados como terminadores de la cadena para la producción de los carbonatos de poliéster aromáticos, además de los ya mencionados monofenoles, sus clorocarbonatos y los cloruros ácidos de los ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden sustituirse opcionalmente por grupos alquilo C₁ a C₂₂ o por átomos halógenos, así como cloruros de ácido monocarboxílico C₂ a C₂₂.

La cantidad de terminadores de cadena es en cada caso del 0,1 al 10 % en moles, basándose en el caso de los terminadores de cadenas fenólicas en moles de difenol y en el caso de terminadores de cadenas de cloruro de ácido monocarboxílico en moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

- 10 En la producción de carbonatos de poliéster aromáticos, puede usarse adicionalmente uno o más ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los carbonatos de poliéster aromáticos pueden ser bien lineales o ramificados de manera conocida (véase el documento DE-A 2 940 024 y el documento DE-A 3 007 934), prefiriéndose los carbonatos de poliéster lineal.

- 15 Como agentes ramificantes es posible usar por ejemplo cloruros de ácido carboxílico tri- o polifuncionales, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3'-4,4'-benzofenonatetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro de ácido promielítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (basándose en los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri- o polifuncionales, tales como floroglucinol, 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-hidroxifenilisopropil)fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxil-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxifenil]metilbenceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles basándose en los difenoles usados. Los agentes ramificantes fenólicos pueden cargarse inicialmente con los difenoles: los agentes ramificantes de cloruro ácido pueden añadirse junto con los dicloruros ácidos.

- 25 En los carbonatos de poliéster aromáticos termoplásticos, la proporción de unidades estructurales de carbonato puede variarse a voluntad. La proporción de grupos carbonato es preferentemente hasta un 100 % en moles, particularmente hasta un 80 % en moles, en particular preferentemente hasta un 50 % en moles, basándose en la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto las porciones éster como carbonato de los carbonatos de poliéster aromáticos pueden estar presentes en el policondensado en forma de bloques o distribuidas aleatoriamente.

- 30 Los policarbonatos aromáticos y los carbonatos de poliéster termoplásticos pueden usarse individualmente o en cualquier mezcla.

Componente B

El componente B comprende uno o más polímeros de injerto de

- 35 B.1 del 30 al 60 % en peso, de al menos un monómero de vinilo en
B.2 del 70 al 40 % en peso de uno o más esqueletos con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, en particular preferentemente < -20 °C.

El esqueleto B.2 tiene generalmente un tamaño de partícula (valor D₅₀) de 0,05 a 10,00 µm, preferentemente de 0,10 a 5,00 µm, más preferentemente de 0,20 a 1,00 µm y en particular preferentemente de 0,25 a 0,50 µm.

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

- 40 B.1.1 50 a 99 partes en peso de vinilaromáticos y/o de vinilaromáticos de anillos sustituidos (tales como estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y
B.1.2 1 a 50 partes en peso de vinilcianuros (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres de alquilo (C₁-C₈) de 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 maléico.

- 50 Los monómeros B.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α-metilestireno y metacrilato de metilo; los monómeros preferidos B.1.2 se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido maléico y metacrilato de metilo. Los monómeros particularmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

Los esqueletos B.2 adecuados para los polímeros B de injerto son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos EP(D)M, es decir aquellos basados en etileno/propileno y opcionalmente dieno, poliacrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y cauchos de acetato de etileno/vinilo.

5 Los esqueletos B.2 preferidos son los cauchos de dieno, por ejemplo basados en butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o mezclas de los mismos con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo de acuerdo con B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 esté por debajo de $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular preferentemente $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se prefiere particularmente el caucho de polibutadieno.

La temperatura de transición del vidrio se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min con la determinación de T_g como una determinación de punto medio (método de la tangente).

10 Los polímeros B particularmente preferidos son por ejemplo los polímeros ABS (ABS de emulsión, de lote y de suspensión) como se describe por ejemplo en el documento DE-OS 2 035 390 (= documento US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (= documento GB-PS 1 409 275) y en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), pp. 280 ff. El contenido del gel del esqueleto B.2 es al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso (medido en tolueno).

Los copolímeros B de injerto se producen por polimerización de radicales libres, por polimerización en emulsión.

15 Los cauchos de injerto particularmente adecuados son también los polímeros ABS, que se producen en un procedimiento de polimerización en emulsión por iniciación redox con un sistema iniciador que comprende hidróperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento USP 4 937 285.

20 Ya que, como se sabe, los monómeros de injerto no se injertan necesariamente en el esqueleto completamente durante la reacción de injerto, la frase polímeros B de injerto de acuerdo con la presente invención también incluye aquellos productos que se obtienen por (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia del esqueleto y se obtienen a la vez durante el tratamiento.

25 Los cauchos de poliacrilato adecuados de acuerdo con B.2 de los polímeros B son preferentemente polímeros de acrilatos de alquilo, opcionalmente con hasta un 40 % en peso, basándose en B.2, de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. Los acrilatos polimerizables preferidos incluyen ésteres de alquilo C_1 a C_8 , por ejemplo ésteres de metilo, etilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo; ésteres de haloalquilo, preferentemente ésteres de halógeno alquilo C_1 - C_8 , tales como acrilato de cloroetilo y mezclas de estos monómeros.

30 Para los fines de reticulado, los monómeros con más de un doble enlace polimerizable pueden copolimerizarse. Los ejemplos preferidos de monómeros de reticulado son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohídricos 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 de trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros de reticulado preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que tienen al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros de reticulado particularmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, bencenos de trialilo. La cantidad de monómeros reticulados es preferentemente del 0,02 al 5,00, particularmente del 0,05 al 2,00 % en peso, basándose en el esqueleto B.2. En el caso de monómeros de reticulado cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1 % en peso del esqueleto B.2.

40 Los "otros" monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados preferidos, que pueden usarse opcionalmente además de los acrilatos para la producción del esqueleto B.2 son por ejemplo acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamida, ésteres de vinil alquilo C_1 - C_6 , metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de poliacrilato preferidos como el esqueleto B.2 son polímeros de emulsión que tienen un contenido en gel de al menos un 60 % en peso.

45 Otros esqueletos adecuados de acuerdo con B.2 son cauchos de silicona con puntos de injerto activos, como se describe en el documento DE-OS 3 704 657, el documento DE-OS 3 704 655, el documento DE-OS 3 631 540 y el documento DE-OS 3 631 539.

El contenido en gel del esqueleto B.2 se determina a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un disolvente adecuado (M. Hoffman, H. Krömer, R. Kuhn, I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

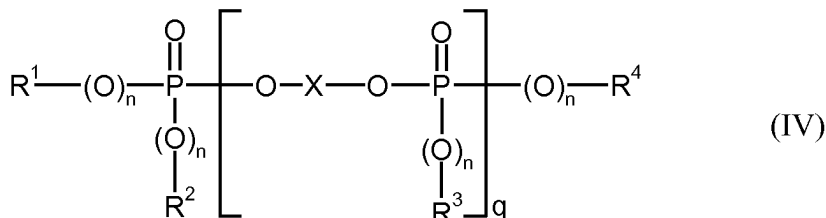
50 El tamaño de partícula medio D_{50} es el diámetro que tiene el 50 % en peso de las partículas por encima y el 50 % en peso por debajo de él. Puede determinarse por medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Componente C

55 Los retardantes C de la llama que contienen fósforo dentro del significado de acuerdo con la presente invención se seleccionan preferentemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico monoméricos y oligoméricos, de aminas de fosfonato y de fosfacenos, usándose mezclas de varios componentes seleccionados de uno o varios de estos grupos también posiblemente como retardantes de la llama. Otros compuestos de fósforo

libres de halógenos no mencionados específicamente en este punto pueden usarse solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo libres de halógenos.

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



5

en la que

R^1, R^2, R^3 y R^4 , independientemente los unos de los otros, en cada caso significan alquilo C_1 a C_8 opcionalmente halogenado, en cada caso opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente sustituido con alquilo C_1 a C_4 y/o sustituido con halógeno, preferentemente sustituido con cloro o bromo, cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} o aralquilo C_7 a C_{12}

10

n independientemente entre sí significa 0 o 1,

q significa 0 a 30 y

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

15

Preferentemente R^1, R^2, R^3 y R^4 independientemente entre sí denotan alquilo C_1 a C_4 , fenilo, naftilo o fenilalquilo C_1 - C_4 . Los grupos aromáticos R^1, R^2, R^3 y R^4 pueden, a su vez, sustituirse con halógeno y/o grupos alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 a C_4 . Los restos arilo particularmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

20

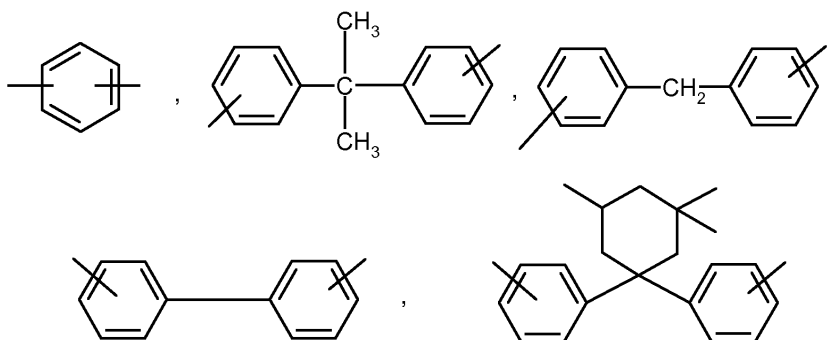
X en la fórmula (IV) significa preferentemente un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Esto deriva preferentemente de difenoles de fórmula (I).

n en la fórmula (IV) puede, independientemente entre sí, ser 0 o 1; n es preferentemente igual a 1.

q denota números enteros de 0 a 30, preferentemente de 0 a 20, en particular preferentemente de 0 a 10; en el caso de mezclas denota valores medios de 0,8 a 5,0, preferentemente de 1,0 a 3,0, más preferentemente de 1,05 a 2,00 y en particular preferentemente de 1,08 a 1,60.

25

X denota en particular preferentemente



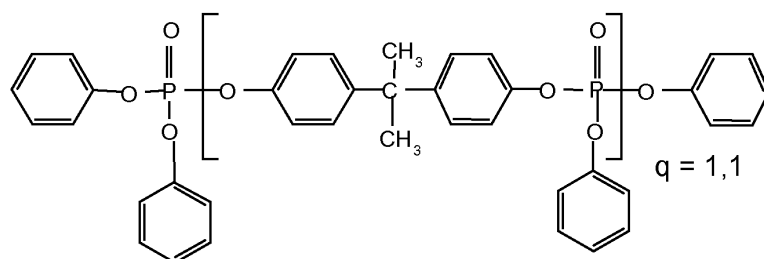
30

o los derivados clorados o bromados de los mismos; X deriva particularmente de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A o fenol de difenilo. X deriva en particular preferentemente de bisfenol A.

Los compuestos de fósforo de fórmula (IV) son en particular fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri(isopropilfenilo), oligofosfato unido a resorcinol y oligofosfato unido a bisfenol A. Se prefiere particularmente el uso de ésteres de ácido fosfórico oligomérico de fórmula (IV) que derivan de bisfenol A.

35

El más preferido particularmente como componente C es el oligofosfato basado en bisfenol A de acuerdo con la fórmula (IVa).



(IVa)

Los compuestos de fósforo de acuerdo con el componente C se conocen (véase por ejemplo el documento EP-A 0 363 608, el documento EP-A 0 640 655) o pueden producirse de forma similar por procedimientos conocidos (por ejemplo Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. 18, pp. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177).

Como componente C de acuerdo con la presente invención, también es posible usar mezclas de fosfatos con diferentes estructuras químicas y/o con la misma estructura química y diferentes pesos moleculares.

Se usan preferentemente las mezclas con la misma estructura y diferentes longitudes de cadena, siendo el valor q dado el valor q medio. El valor q medio puede determinarse determinando la composición del compuesto de fósforo (distribución del peso molecular) por medio de un procedimiento adecuado (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC)) y calculando los valores medios para q a partir de los mismos.

Además, las aminas de fosfonato y los fosfacemos, como se describen en el documento WO 00/00541 y el documento WO 01/18105, pueden usarse como retardantes de la llama.

Los retardantes de la llama pueden usarse individualmente o en cualquier mezcla entre sí o en una mezcla con otros retardantes de la llama.

Componente D

Se usa como componente D un caolín calcinado de superficie tratada.

El componente principal del caolín de origen natural es la caolinita, $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ y los componentes secundarios son feldespato, mica y cuarzo. Además de esta composición también es posible usar caolines que también contienen nacrita, diquita, haloisita y haloisita hidratada en lugar de o además de la caolinita.

El caolín calcinado de acuerdo con la presente invención se obtiene por tratamiento con calor del caolín a un mínimo de 500 °C, preferentemente de 850 °C a 1100 °C. Los grupos hidroxilo que forman parte de la estructura cristalina del caolín se pierden durante este tratamiento con calor y el caolín se convierte en caolín calcinado.

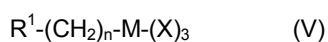
Como una función de la temperatura de calcinado, se obtienen silicatos anhidros de diferentes composiciones y estructuras (por ejemplo $Al_2Si_2O_7$, $Si_3Al_4O_{12}$, $Si_2Al_6O_{13}$).

El diámetro de partícula medio (valor d_{50}) del caolín usado es de 0,1 μm a 5,0 μm , preferentemente de 0,2 μm a 2,0 μm y en particular preferentemente de 0,8 μm a 1,8 μm .

Si el diámetro de partícula medio es menos de 0,1 μm , no se logra por la carga una mejora significativa de la resistencia al impacto ni de la dureza de la superficie, mientras que el uso de un caolín con un diámetro de partícula medio de más de 5,0 μm da lugar a defectos de la superficie y tenacidad reducida.

El diámetro de partícula medio (valor d_{50}) se determina por sedimentación en un medio acuoso usando un Sedigraph 5100, Micrometrics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, EE.UU.

La modificación de la superficie del caolín calcinado puede tomar lugar usando un compuesto orgánico de titanio o de silano de fórmula general (V)



siendo M = Ti o Si;

R^1 = H, alquilo, arilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquilo, vinilo, amino, mercapto, acetoxi, alcoxi, epoxi y (met)acriloxi;

n = número entero de 1 - 6; y

X = H, alquilo, arilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquilo, vinilo y/u OR^2 siendo R^2 = H, alquilo, arilo, alquilarilo,

alqueno, cicloalquilo, vinilo y éter de alquilo y poliéter de alquilo. Preferentemente M = Si. Es posible usar, por ejemplo, silanos de alquilo, silanos de arilo, silanos epoxi, aminosilanos tales como por ejemplo trietoxisilano de γ -aminopropilo, mercaptosilanos, alcoxisilanos, silanos de metacriloxi tales como trihidroxisilano de γ -metacriloxipropilo, silanos de vinilo o alcoxisilanos de vinilo, tales como por ejemplo trietoxisilano de vinilo, dietoxisilano de vinil metilo o trimetoxisilano de vinilo.

5 Los restos preferidos, X, R¹ y R² son grupos hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, alqueno, cicloalquilo o vinilo, que pueden estar sustituidos o no sustituidos y opcionalmente interrumpidos por heteroátomos. X, R¹ y R² en este punto, en cada caso independientemente entre sí, pueden ser el mismo o diferentes, siendo los restos X o los restos R² preferentemente los mismos.

10 Los ejemplos de restos hidrocarburo X, R¹ y R² son restos alquilo, tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, resto terc-pentilo, restos hexilo, tales como por ejemplo el resto n-hexilo, restos heptilo, tales como por ejemplo el resto n-heptilo, restos octilo, tales como por ejemplo el resto n-octilo y restos isooctilo, tales como por ejemplo el resto 2,2,4-trimetilpentilo, restos nonilo, tales como por ejemplo el resto n-nonilo, restos decilo, tales como por ejemplo el resto n-decilo, restos dodecilo, tales como por ejemplo el resto n-dodecilo, restos octadecilo, tales como por ejemplo el resto n-octadecilo; restos cicloalquilo, tales como por ejemplo los restos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y restos metilciclohexilo; restos arilo, tales como por ejemplo los restos fenilo, bifenilo, naftilo y antrilo y fenantrilo; restos alcarilo, tales como por ejemplo los restos o-, m-, p-tolilo, restos xililo y restos etilfenilo; restos aralquilo, tales como por ejemplo el resto bencilo, los restos α - y β -feniletilo.

20 Los ejemplos de restos hidrocarburo sustituidos X, R¹ y R² son restos alquilo halogenados, tales como por ejemplo 3-cloropropilo, el resto 3,3,3-trifluoropropilo y el perfluorohexiletilo, restos arilo halogenados, tales como por ejemplo el resto p-clorofenilo y el p-clorobencilo.

Otros ejemplos de restos X, R¹ y R² son los restos vinilo, alilo, metalilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo, 5-hexenilo, butadienilo, hexadienilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, etinilo, propargilo y 1-propinilo.

25 El resto R¹ es preferentemente vinilo o amino, en particular preferentemente vinilo.

En otra realización preferida de acuerdo con la presente invención, el resto R² es hidrógeno, metilo o etilo.

Los compuestos de silano o de titanio se usan para tratamientos de superficie en cantidades del 0,05 % en peso al 5,00 % en peso, preferentemente del 0,50 % en peso al 2,00 % en peso y especialmente del 0,80 al 1,50 % en peso basándose en el caolín calcinado.

30 El agente de tratamiento de superficie puede bien aplicarse en primer lugar sobre el caolín calcinado o bien puede dosificarse directamente junto con el caolín calcinado sin tratar.

Otros aditivos E

35 La composición puede contener otros aditivos de polímero convencionales tales como sinérgicos retardantes de la llama, agentes antigoteo (por ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, las siliconas y las fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldado (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol), agentes nucleantes, estabilizantes, agentes antiestáticos (por ejemplo negros de carbón conductor, fibras de carbono, nanotubos de carbono y agentes antiestáticos orgánicos tales como éteres de polialquileno, sulfonatos de alquilo o polímeros que contienen poliamida) así como tintes, pigmentos, cargas y materiales de refuerzo, especialmente fibras de vidrio, materiales de refuerzo minerales y fibras de carbono.

40 Como agentes anti-goteo, se usan en particular politetrafluoroetileno (PTFE) o composiciones que contienen PTFE, tales como por ejemplo lotes maestros de PTFE con polímeros o copolímeros que contienen estireno o metacrilato de metilo. Como estabilizantes, se usan preferentemente fenoles estéricamente impedidos y fosfitos o mezclas de los mismos, tales como por ejemplo Irganox® B900 (Ciba Speciality Chemicals). Se usa preferentemente tetraestearato de pentaeritritol como agente de desmoldado. Además se añade preferentemente un pigmento negro (por ejemplo Perlas Negras).

Componente F

El componente F comprende uno o más (co)polímeros de vinilo termoplásticos.

50 Los adecuados como (co)polímeros F de vinilo son polímeros de al menos un monómero del grupo de los vinilaromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son particularmente adecuados los (co)polímeros de

F.1 50 a 99, preferentemente 60 a 80 partes en peso de vinilaromáticos y/o de vinilaromáticos sustituidos en el anillo tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres de alquilo (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

5 F.2 1 a 50, preferentemente 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres de alquilo (C₁-C₈) 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 maleico y N-fenilmaleimida.

Los (co)polímeros F de vinilo son resinosos, termoplásticos y libres de caucho. El copolímero de estireno F.1 y acrilonitrilo F-2 se prefiere particularmente.

10 Los (co)polímeros de acuerdo con F se conocen y pueden producirse por polimerización de radicales libres, en particular por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en lote. Los (co)polímeros poseen preferentemente pesos moleculares medios M_w (peso medio, determinado por dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000 g/mol, en particular preferentemente entre 100.000 y 150.000 g/mol.

En una realización particularmente preferida, F es un copolímero del 77 % en peso de estireno y del 23 % en peso de acrilonitrilo con un peso molecular medio en peso M_w de 130.000 g/mol

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención adicionalmente.

15 **Componente A**

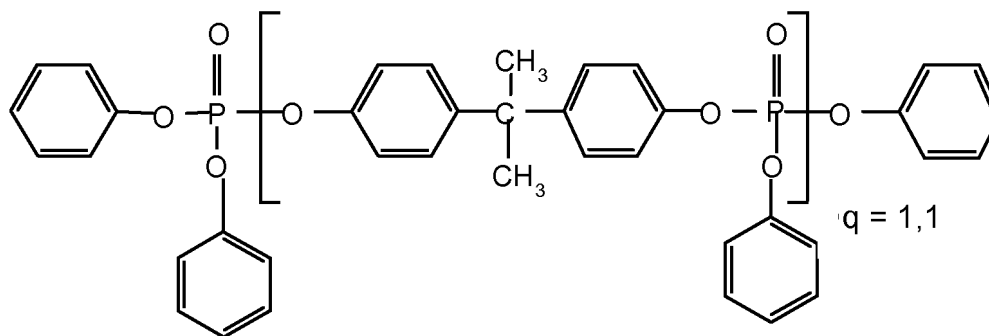
Polycarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular medio en peso M_w de 27500 g/mol (determinado por GPC en diclorometano con polycarbonato como patrón).

Componente B

20 Polímero de injerto ABS, producido por polimerización por emulsión del 43 % en peso, basándose en el polímero ABS, de una mezcla de un 27 % en peso de acrilonitrilo y un 73 % en peso de estireno en presencia de un 57 % en peso, basándose en el polímero ABS, de un caucho de polibutadieno reticulado particulado (diámetro de partícula medio d₅₀ = 0,35 μm).

Componente C

Oligofosfato a base de Bisfenol A



Componente D 1

Caolín calcinado (silicato de aluminio) con un tamaño de partícula medio de 1,5 μm. El diámetro de partícula medio (valor d₅₀) se determina por sedimentación en un medio acuoso usando un Sedigraph 5100, Micrometrics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, EE.UU.

30 **Componente D 2**

Caolín calcinado (silicato de aluminio), modificado con silano de vinilo con un tamaño de partícula medio de 1,5 μm.

Componente E1

Polvo de politetrafluoroetileno, CFP 6000 N, Du Pont

Componente E2

35 Tetraestearato de pentaeritritol como lubricante/agente de desmoldado

Componente E3

Estabilizante de fosfito, Irganox® B 900, Ciba Specialty Chemicals

Componente E4

Pigmento negro Black Pearls 800, Cabot

Producción y ensayo de las composiciones de molde

5 En un extrusor de tornillo doble (ZSK-25) (Werner y Pfeiderer), los materiales de suministro listados en la Tabla 1 se componen y se granulan a una velocidad de 225 rpm y a una producción de 20 kg/h a una temperatura de la máquina de 260 °C.

Los gránulos terminados se procesan en una máquina de moldeado por inyección en las piezas de ensayo apropiadas (temperatura de fusión de 260 °C, temperatura de herramienta 80 °C, velocidad frontal de flujo 240 mm/s).

10 Para caracterizar las propiedades de los materiales, se usaron los siguientes procedimientos:

La **resistencia al impacto** IZOD se midió de acuerdo con la ISO 180/1U sobre los especímenes cerrados por un lado con dimensiones de 80 mm x 10 mm x 4 mm.

El **módulo de elasticidad en tensión y la elongación a la rotura** se determinaron de acuerdo con la ISO 527 en especímenes de pesa con una geometría de 170 mm x 10 mm x 4 mm.

15 La **temperatura de desviación de calor** se midió de acuerdo con la ISO 306 (punto de reblandecimiento de Vicat, procedimiento B con carga de 50 N y una velocidad de calentamiento de 120 K/h) en especímenes cerrados por un lado con dimensiones de 80 mm x 10 mm x 4 mm.

La **viscosidad en estado fundido** se determinó de acuerdo con la ISO 11443 en los gránulos.

20 Las **propiedades de rotura por estrés ambiental (propiedades ESC)** se investigaron en barras que medían 80 mm x 10 mm x 4 mm de acuerdo con la ISO 4599. Las piezas de ensayo se pre-estiraron usando un molde curvado (pre-estiramiento $\epsilon_x = 2,4 \%$) y se almacenaron en el medio de ensayo (tolueno/isopropanol 60:40) a temperatura ambiente. Las propiedades de rotura al estrés se evaluaron por medio del tiempo hasta el fallo.

El **comportamiento con el fuego** se midió de acuerdo con UL 94V en barras que medían 127 mm x 12,7 mm x 1,5 mm.

25 La **resistencia a arañazos** se determinó de acuerdo con ASTM D-3363 (peso de 750 g) como dureza de lápiz sobre hojas con una geometría de 75 mm x 60 mm x 3 mm. En estos ensayos, se pasaron lápices con dureza de 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B y 3B (dureza en disminución) sobre la superficie con una presión específica. La dureza del lápiz da el lápiz más duro sin que puedan detectarse arañazos en la superficie.

30 Puede verse a partir de la Tabla 1 que solamente la composición del Ejemplo 2 con la combinación de policarbonato, emulsión ABS, BDP y caolín calcinado modificado con silano de vinilo logra el objeto de acuerdo con la presente invención, es decir, da una combinación de buena resistencia al impacto, alto módulo de elasticidad, elongación a la rotura mejorada, capacidad de fluidez y resistencia química con buen rendimiento en el ensayo de UK94V y resistencia a arañazos mejorada.

35 Como tal en algunas realizaciones, usar un caolín calcinado de superficie tratada (por ejemplo modificado con silano de vinilo) puede proporcionar resultados ventajosos. Otros tratamientos de superficie son también factibles como sabrá un experto en la materia.

Tabla 1: Composición y propiedades de las composiciones de molde

Componentes (% en peso)		1 Cp.	2
A	%	72,3	72,3
B	%	5	5
C	%	11,4	11,4
D1	%	9,9	
D2	%		9,9
E1	%	0,4	0,4
E2	%	0,2	0,2
E3	%	0,1	0,1
E4	%	0,7	0,7
Propiedades			
Resistencia al impacto IZOD / TA (ISO 180/1U)	kJ/m ²	7 x sin romper; 3 x 185	7 x sin romper; 3 x 196

ES 2 598 029 T3

(continuación)

Componentes (% en peso)		1 Cp.	2
Módulo de elasticidad en tensión (ISO 527) Elongación a la rotura (ISO 527)	N/mm ² %	3110 26	3137 31
Vicat B (ISO 306)	°C	106	103
Viscosidad en estado fundido 260 °C [100 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	620	609
Viscosidad en estado fundido 260 °C [1000 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	322	308
Viscosidad en estado fundido 260 °C [1500 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	261	251
Ensayo ESC contra tolueno:isopropanol 60:40 (ISO 4599), exposición con 2,4 % de hilo de fibra externo; tiempo hasta fallo	min:s	04:21	05:08
UL 94 V (d = 1,5mm): clasificación		V-0	V-0
UL 94 V (d = 1,5mm): tiempo total después de la llama	s	12	11
Resistencia a arañazos: dureza del lápiz (ASTM D 3363)	etapa	F	H

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen

A) 60 - 75 partes en peso de policarbonato aromático y/o carbonato de poliéster aromático,
 B) 4,0 - 9,0 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho producido por polimerización en emulsión de

B.1 del 30 al 60 % en peso, de al menos un monómero de vinilo en
 B.2 del 70 al 40 % en peso, de uno o más esqueletos con temperaturas de transición vítrea < 10 °C,

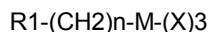
C) 3,0 - 15,5 partes en peso de al menos un retardante de la llama que contiene fósforo,

D) 7,0 - 13,0 partes en peso de caolín calcinado, de superficie tratada,

E) 1,0 - 6,0 partes en peso de al menos un aditivo distinto,

F) 0 - 40 partes en peso de (co)polímero de vinilo resinoso, termoplástico y libre de caucho estandarizándose todos los datos que se refieren a partes en peso de tal manera que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F en la composición suman hasta 100 y en las que el diámetro de partícula medio (valor d50) del caolín usado es de 0,1 µm a 5,0 µm.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** la superficie del caolín se modifica por un compuesto orgánico de titanio o de silano de fórmula general (V)



siendo M = Ti o Si;

R1 = H, alquilo, arilo, alquilarilo, alqueno, cicloalquilo, vinilo, amino, mercapto, acetoxi, alcoxi, epoxi y (met)acriloxi;

n = número entero de 1 - 6; y

X = H, alquilo, arilo, alquilarilo, alqueno, cicloalquilo, vinilo y/u OR2 siendo R2 = H, alquilo, arilo, alquilarilo, alqueno, cicloalquilo, vinilo y éter de alquilo y poliéter de alquilo.

3. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizadas porque** M = Si y R1 = vinilo.

4. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizadas porque** R2 se selecciona del grupo que comprende metilo, etilo e hidrógeno.

5. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizadas porque** los compuestos de silano o de titanio se usan para el tratamiento de la superficie en cantidades del 0,05 % en peso al 5,00 % en peso, en base al caolín calcinado.

6. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los policarbonatos termoplásticos, aromáticos tienen un peso molecular medio (peso medio) de 10.000 a 200.000 g/mol.

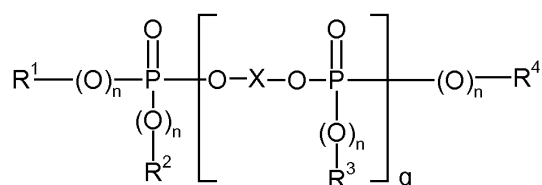
7. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el esqueleto del componente B tiene un tamaño de partícula medio (valor d50) de 0,05 a 10,00 µm.

8. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el esqueleto del componente B se selecciona del grupo que comprende cauchos de dieno, cauchos EP(D)M, poliacrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y cauchos de acetato de etileno/vinilo.

9. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el polímero (B) de injerto se construye a partir de

B.1) un 43 % en peso de un polímero de emulsión del 27 % de acrilonitrilo y del 73 % en peso de estireno, en
 B.2) un 57 % en peso de un caucho de polibutadieno reticulado particulado con un diámetro de partícula medio d50 de 0,35 µm.

10. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el retardante (C) de la llama que contiene fósforo es un retardante de la llama de fórmula general (IV)



(IV)

en la que

- 5 R1, R2, R3 y R4, independientemente entre sí en cada caso significan alquilo C1 a C8 opcionalmente halogenado, en cada caso opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente sustituido con alquilo C1 a C4 y/o sustituido con halógeno, preferentemente sustituido con cloro o bromo, cicloalquilo C5 a C6, arilo C6 a C20 o aralquilo C7 a C12,
n independientemente entre sí significa 0 o 1,
q es 0,80 a 5,00
X significa un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede sustituirse con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter.
- 10 11. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen como componente E al menos un aditivo seleccionado del grupo que comprende sinérgicos retardantes de la llama, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldado, agentes nucleantes, estabilizantes, agentes antiestáticos, tintes, pigmentos, cargas y materiales de refuerzo.
- 15 12. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de moldes de moldea por inyección o termoformados.