

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 740**

51 Int. Cl.:

C08J 5/10 (2006.01)

B29C 70/50 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 5/5399 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/EP2014/071300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15052114**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14786632 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3055348**

54 Título: **Material compuesto de fibras, uso del mismo y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

08.10.2013 EP 13187763

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

02.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRIMM, THOMAS;
TASCHNER, VERA;
WENZ, ECKHARD y
HÖHNK, THOMAS**

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 2 733 740 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

Material compuesto de fibras, uso del mismo y procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a un material compuesto de fibras, que presenta al menos una capa de fibras de un material de fibra, que está incrustada en una matriz que se basa en un plástico termoplástico. Además se refiere la invención a usos de un material compuesto de fibras de este tipo así como a un procedimiento para la fabricación de un material compuesto de fibras.

10 Los materiales compuestos de fibras se conocen desde hace tiempo en el estado de la técnica, por ejemplo en forma de chapa como chapas de material compuesto de fibras. Las chapas de material compuesto de fibras con una matriz que se basa en un plástico termoplástico se designan en el estado de la técnica también como "láminas de material compuesto, *composite sheets*". Estas láminas de material compuesto presentan, en comparación con chapas de plástico extruidas sin refuerzo de fibras, una resistencia y rigidez más altas e incluso se equiparan con la resistencia y rigidez de chapas metálicas o bien incluso pueden superar éstas.

15 Dado que las láminas de material compuesto en comparación con chapas metálicas con propiedades mecánicas comparables presentan un peso considerablemente más bajo, se usan las láminas de material compuesto en el estado de la técnica sobre todo en la construcción de automóviles y de aviones para conseguir ahorros de peso sin reducción en las propiedades mecánicas.

Un procedimiento para la fabricación de una lámina de material compuesto se conoce por ejemplo por el estado de la técnica (por ejemplo el documento DE 29 48 235 C2).

20 Con el uso de láminas de material compuesto o bien de materiales compuestos de fibras generalmente desempeñan un gran papel, además del peso y las propiedades mecánicas, también aspectos de seguridad, en particular con relación a la protección frente a incendios.

25 Se conocen por el estado de la técnica materiales compuestos reforzados con fibras, que presentan buenas propiedades de protección frente a incendios y presentan de manera correspondiente una clasificación UL 94 de V-1 o mejor con espesores ≤ 2 mm. Así describe el documento JP 2005239939 A por ejemplo un material compuesto reforzado con fibras con una matriz de polímero termoplástico, que contiene como agente ignífugo compuestos de fósforo, por ejemplo fósforo rojo.

30 Dependiendo del respectivo campo de aplicación deben cumplir los materiales distintas especificaciones legales con relación a su comportamiento en caso de incendio. Para la mejora de la seguridad en caso de incendio se han agravado estas especificaciones legales cada vez más, en particular mediante la norma EN 45545 para el sector de los vehículos sobre carriles. Se ha mostrado que algunas láminas de material compuesto conocidas por el estado de la técnica, que satisfacían aún especificaciones de protección frente a incendios más débiles, ya no pueden cumplir de manera satisfactoria las especificaciones agravadas. Por tanto, estas láminas de material compuesto no deben usarse en particular para aplicaciones en el sector del tráfico ferroviario.

35 Un material compuesto de fibras protegido frente a la llama a base de duroplásticos se conoce por ejemplo por el estado de la técnica del documento DE 10 2007 016698 A1.

Ante este estado de la técnica, la presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición un material compuesto de fibras con buenas propiedades mecánicas y un desarrollo de humo muy bueno con respecto a los requerimientos de protección frente a incendios de la norma EN 45545-2.

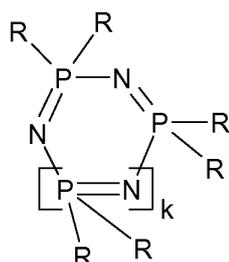
40 Este objetivo se soluciona con un material compuesto de fibras, que presenta al menos una capa de fibras de un material de fibra, que está incrustada en una matriz que se basa en un plástico termoplástico, de acuerdo con la invención al menos parcialmente porque la composición de la matriz contiene:

A) de 60 - 95 partes en peso, preferentemente de 65 - 90 partes en peso, de manera especialmente preferente de 70 - 86 partes en peso, de policarbonato aromático y/o de poliestercarbonato aromático,

45 B) de 0 a 15 partes en peso, preferentemente de 1 a 13 partes en peso, en particular de 1 a 7 partes en peso, de polímero de injerto modificado con caucho,

C) uno de los componentes C.1, C.2 o C.3, preferentemente C.3, en la composición y cantidad en cada caso mencionada a continuación:

C.1) de 1,0 - 14,5 partes en peso, preferentemente de 1,5 - 9,0 partes en peso, más preferentemente de 2,0 - 8,0 partes en peso, al menos de un fosfaceno cíclico de la estructura (X),



(X),

en la que

5 R en cada caso es igual o distinto y representa un resto amina, alquilo C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, en cada caso eventualmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, alcoxi C₁ a C₈, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, cicloalquilo C₅ a C₆ en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, ariloxi C₆ a C₂₀, preferentemente fenoxi, naftiloxi, en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo y/o hidroxilo, aralquilo C₇ a C₁₂, preferentemente fenil-alquilo C₁ a C₄, en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, o un resto halógeno, preferentemente cloro, o un resto OH;

10 k representa 1 o un número entero de 1 a 10, preferentemente representa un número de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 5; con una proporción de trimeros (k=1) del 50 % al 98 % en mol, preferentemente del 60 % al 98 % en mol, más preferentemente del 65 % al 95 % en mol, aún más preferentemente del 70 - 95 % en mol, de manera especialmente preferente del 70 % al 90 % en mol, y de manera muy especialmente preferente del 70 - 85 % en mol, con respecto al componente C.1,

15 C.2) de 0,1 a 30,0 partes en peso, preferentemente de 1,0 a 15,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 7,0 a 12,0 partes en peso de una sal de un ácido fosfínico,

20 C.3) de 0 a 25,0 partes en peso, preferentemente de 7,0 a 25,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 11 a 20,0 partes en peso de un fosfato oligomérico, en particular de un bis(difenilfosfato) de bisfenol A,

25 D) de 0 a 30,0 partes en peso, preferentemente de 0 a 15,0 partes en peso, en particular de 0 a 5,0 partes en peso de talco con un tamaño de partícula promedio d₅₀ de 0,1 a 20 mm,

E) de 0,05 a 5,00 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,5 partes en peso, en particular de 0,1 a 1 parte en peso de agente antigoteo,

en el que todas las indicaciones de peso preferentemente están normalizadas en la presente solicitud de modo que la suma de todas las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E resultan en la composición 100.

30 En general contiene la composición de la matriz menos del igual al 15 % en peso, preferentemente menos del igual al 10 % en peso de polímero de injerto B), con respecto a la composición total. Cuando el contenido del componente B) asciende a menos del igual al 10 % en peso, con respecto a la composición total, contiene la composición de la matriz preferentemente más del igual al 11 % en peso, con respecto a la composición total, de agente ignífugo C.3. La composición de la matriz contiene preferentemente hasta el 20 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 17 % en peso, en particular hasta el 15 % en peso, con respecto a la composición total, de agente ignífugo de acuerdo con el componente C.3.

En una forma de realización especialmente preferente, la composición está constituida sólo por los componentes A a E, pudiendo contener la composición además aditivos habituales. Los materiales compuestos de fibras preferentes contienen como material de matriz por tanto composiciones que no contienen poliésteres.

En una forma de realización preferente puede contener la composición además las siguientes partes constituyentes:

40 F) de 0 - 15,0 partes en peso, preferentemente de 2,0 - 12,5 partes en peso, más preferentemente de 3,0 - 9,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 3,0 - 6,0 partes en peso de (co)polímero de vinilo o poli(tereftalato de alquileno),

G) de 0 - 15,0 partes en peso, preferentemente de 0,05 - 15,00 partes en peso, preferentemente de 0,2 - 10,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,4 - 5,0 partes en peso de aditivos,

45 en la que todas las indicaciones de peso preferentemente están normalizadas de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F+G resulte en la composición 100.

En una forma de realización preferente, la composición está libre de agentes ignífugos inorgánicos y sinergistas ignífugos, en particular hidróxido de aluminio, oxidhidróxido de aluminio así como óxidos de Arsenio y de antimonio.

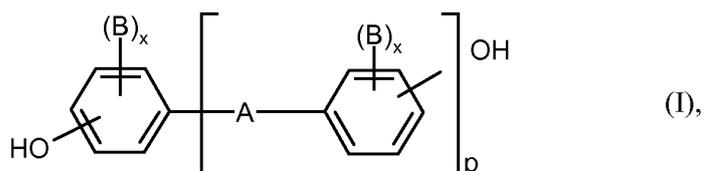
Las formas de realización preferentes pueden encontrarse de manera individual o pueden realizarse también de manera enlazada entre sí.

5 **Componente A**

Los policarbonatos aromáticos y/o poliesterarbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con la invención de acuerdo con 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 10 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliesterarbonatos aromáticos por ejemplo el documento DE-A 3 007 934).

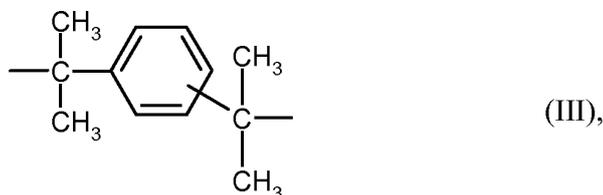
La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihaluros de ácidos bencenodicarboxílicos, según el procedimiento de superficie límite de fases, eventualmente usando agentes interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y eventualmente usando agentes ramificadores trifuncionales o de funcionalidad superior, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación por medio de un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con por ejemplo carbonato de difenilo.

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



en la que

A es un enlace sencillo, alquilenos 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 otros anillos aromáticos que contienen eventualmente heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



B es en cada caso alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo
 x es en cada caso independientemente entre sí 0, 1 o 2,
 p es 1 o 0 y
 R⁵ y R⁶ para cada X¹ que puede seleccionarse individualmente significan independientemente entre sí 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 X¹, R⁵ y R⁶ sean al mismo tiempo alquilo.

Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcina, dihidroxdifenoles, 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 sus derivados bromados en núcleo y/o

clorados en núcleo.

Los difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxiciclohexano, 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'-dihidroxiciclohexano, 4,4'-dihidroxiciclohexanosulfona 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. En particular se prefiere 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A). Pueden usarse los difenoles de manera individual o como mezclas discretivas. Los difenoles se conocen en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

Los agentes interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son por ejemplo fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, sin embargo 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 monoalquilfenoles 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 agentes interruptores de cadena que van a usarse asciende en general a entre el 0,5 % en mol y el 10 % en mol, con respecto a la suma de moles de los difenoles usados en cada caso.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares promedio (promedio en peso M_w , medido mediante CPG (cromatografía de permeación en gel) con patrón de policarbonato) de 15.000 a 80.000 g/mol, preferentemente de 19.000 a 32.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 22.000 a 30.000 g/mol.

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

Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A pueden 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, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxialoxi. Éstos se conocen (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. Igualmente son adecuados los copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano; la preparación de los copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se describe por ejemplo en el documento DE-A 3 334 782.

Los dihaluros 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 dicloruros de diácidos del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la proporción entre 1:20 y 20:1.

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

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

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

En la preparación de poliester carbonatos aromáticos pueden usarse adicionalmente uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

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

Como agentes ramificadores pueden usarse por ejemplo cloruros de ácidos carboxílicos trifuncionales o de funcionalidad superior, 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-naftalentetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 % al 1,0 % en mol (con respecto a dicloruros de ácidos dicarboxílicos usados) o fenoles trifuncionales o de funcionalidad superior, 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-

5 (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 mol con respecto a difenoles usados. Los agentes ramificadores fenólicos pueden disponerse con los difenoles; los agentes ramificadores de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

10 En los poliester carbonatos aromáticos termoplásticos puede variar la proporción de unidades estructurales de carbonato de manera discrecional. Preferentemente asciende la proporción de grupos carbonato hasta el 100 % en mol, en particular hasta el 80 % en mol, de manera especialmente preferente hasta el 50 % en mol, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como la proporción de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos pueden encontrarse en forma de bloques o distribuidas de manera estadística en el policondensado.

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

Componente B

15 Los polímeros de injerto B comprenden por ejemplo polímeros de injerto con propiedades elásticas como el caucho, que pueden obtenerse esencialmente a partir de al menos 2 de los siguientes monómeros: cloropreno, butadieno-1,3, isopreno, estireno, acrilonitrilo, etileno, propileno, acetato de vinilo y éster de ácido (met)acrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente alcohol; por tanto polímeros tal como se han descrito por ejemplo en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, pág. 393-406 y en C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977.

20 Los polímeros B especialmente preferentes son por ejemplo polímeros de ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), tal como se han descrito por ejemplo en el documento DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409275) o bien en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

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

Los polímeros B preferentes están parcialmente reticulados y tienen contenidos en gel (medidos en tolueno) de más del 20 % en peso, preferentemente más del 40 % en peso, en particular más del 60 % en peso.

30 El contenido en gel se determina a 25 °C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Los polímeros de injerto B comprenden polímeros de injerto constituidos por:

B.1) de 5 a 95, preferentemente de 30 a 80 partes en peso, de una mezcla constituida por

35 B.1.1) de 50 a 95 partes en peso de estireno, α -metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con metilo, metacrilato de alquilo C₁ a C₈, en particular metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C₁ a C₈, en particular acrilato de metilo, o mezclas de estos compuestos y

B.1.2) de 5 a 50 partes en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo metacrilatos de alquilo C₁ a C₈, en particular metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C₁ a C₈, en particular acrilato de metilo, anhídrido maleico, maleinimidias alquil(C₁ a C₄)- o fenil-N-sustituidas o mezclas de estos compuestos en

40 B.2) de 5 a 95, preferentemente de 20 a 70 partes en peso de una base de injerto que contiene caucho.

Preferentemente tiene la base de injerto una temperatura de transición vítrea por debajo de -10 °C.

45 Las temperaturas de transición vítrea se determinan, en tanto que no se indique lo contrario en la presente invención, por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 con una velocidad de calentamiento de 10 K/min con definición de la T_g como temperatura del punto medio (procedimiento de la tangente) y nitrógeno como gas protector.

Se prefiere especialmente una base de injerto a base de un caucho de polibutadieno.

50 Los polímeros de injerto B preferentes son por ejemplo polibutadienos, copolímeros de butadieno/estireno y cauchos de acrilato injertados con estireno y/o acrilonitrilo y/o (met)acrilatos de alquilo; es decir copolímeros del tipo descrito en el documento DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077); polibutadienos, copolímeros de butadieno/estireno o de butadieno/acrilonitrilo, poliisobutenos o poliisoprenos injertados con acrilatos o metacrilatos de alquilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno y/o alquilestirenos, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353).

Los polímeros de injerto B especialmente preferentes son polímeros de injerto que pueden obtenerse mediante reacción de injerto de

5 I. del 10 % al 70 %, preferentemente del 15 % al 50 %, en particular del 20 % al 40 % en peso, con respecto al producto de injerto, al menos de un (met)acrilato o del 10 % al 70 %, preferentemente del 15 % al 50 %, en particular del 20 % al 40 % en peso de una mezcla constituida por del 10 % al 50 %, preferentemente del 20 % al 35 % en peso, con respecto a la mezcla, de acrilonitrilo o de (met)acrilato y del 50 % al 90 %, preferentemente del 65 % al 80 % en peso, con respecto a la mezcla, de estireno en

10 II. del 30 % al 90 %, preferentemente del 40 % al 85 %, en particular del 50 % al 80 % en peso, con respecto al producto de injerto, de un polímero de butadieno con al menos el 50 % en peso, con respecto a II, de restos de butadieno como base de injerto.

De acuerdo con la invención de manera muy especialmente preferente se usa como polímero de injerto ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno).

15 La proporción de gel de esta base de injerto II asciende preferentemente a al menos el 70 % en peso (medido en tolueno), el grado de injerto G asciende a de 0,15 a 0,55 y el diámetro de partícula promedio d_{50} del polímero de injerto B asciende a de 0,05 a 2, preferentemente de 0,1 a 0,6 μm .

Los (met)acrilatos I son ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico y alcoholes monohidroxilados con 1 a 18 átomos de C. Se prefieren especialmente metacrilatos de metilo, de etilo y de propilo.

20 La base de injerto II puede contener además de restos butadieno hasta el 50 % en peso, con respecto a II, de restos de otros monómeros etilénicamente insaturados, como estireno, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico o metacrílico con 1 a 4 átomos de C en el componente alcohol (tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), ésteres vinílicos y/o viniléteres. La base de injerto II preferente está compuesta de polibutadieno puro.

25 Dado que durante la reacción de injerto no se injertan los monómeros de injerto como es sabido forzosamente de manera completa en la base de injerto, se entiende de acuerdo con la invención por polímeros de injerto B también aquellos productos que se obtienen mediante polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto.

El grado de injerto G designa la proporción en peso de monómeros de injerto injertados con respecto a la base de injerto y es adimensional.

30 El tamaño de partícula promedio d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran en cada caso el 50 % en peso de las partículas. Éste puede determinarse por medio de mediciones de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

Otros polímeros de injerto B preferentes son por ejemplo también polímeros de injerto de

(a) del 20 % al 90 % en peso, con respecto a B, de caucho de acrilato como base de injerto y

35 (b) del 10 % al 80 % en peso, con respecto a B, al menos de un monómero etilénicamente insaturado, que puede polimerizarse cuyos homo- o bien copolímeros producidos en ausencia de a) tenían una temperatura de transición vítrea de más de 25 °C, como monómeros de injerto.

La base de injerto de caucho de acrilato tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C, preferentemente inferior a -30 °C.

40 Los cauchos de acrilato (a) de los polímeros B son preferentemente polímeros de acrilatos de alquilo, eventualmente con hasta el 40 % en peso, con respecto a (a), de otros monómeros etilénicamente insaturados, que pueden polimerizarse. A los ésteres de ácido acrílico que pueden polimerizarse preferentes pertenecen ésteres alquílicos C_1 a C_8 , por ejemplo éster metílico, etílico, n-butílico, n-octílico y 2-etilhexílico así como mezclas de estos monómeros.

45 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace que puede polimerizarse. Ejemplos preferentes 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, tal como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo, compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tal como por ejemplo trivinil- y trialilcianurato, compuestos de vinilo polifuncionales, tal como di- y trivinilbencenos, sin embargo también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferentes son los monómeros cíclicos trialilcianurato, trialilisocianurato, trivinilcianurato, 50 triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos.

La cantidad de los monómeros reticulantes asciende preferentemente a del 0,02 % al 5 %, en particular a del 0,05 % al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto (a).

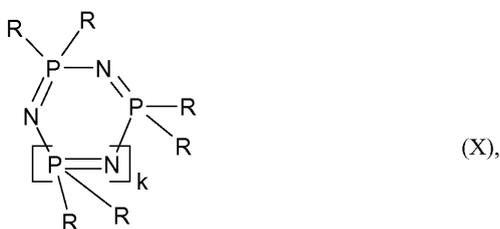
En el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad hasta por debajo del 1 % en peso de la base de injerto (a).

5 “Otros” monómeros etilénicamente insaturados, que pueden polimerizarse preferentes, que junto a los ésteres de ácido acrílico pueden servir eventualmente para la preparación de la base de injerto (a), son por ejemplo acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil(C₁ a C₆)-éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base de injerto (a) son polímeros en emulsión que presentan un contenido en gel de al menos el 60 % en peso.

10 Otras bases de injerto adecuadas son cauchos de silicona con sitios activos de injerto y un contenido en gel de al menos el 40 % en peso (medido en dimetilformamida), tal como se han descrito en las solicitudes de patente DE 37 04 657, DE 3704 655, DE 36 31 540 y DE 36 31 539, así como cauchos de material compuesto de silicona-acrilato.

Componente C.1

Los fosfacenos de acuerdo con el componente C.1, que se usan de acuerdo con la presente invención, son fosfacenos cíclicos de acuerdo con la fórmula (X)



15 en la que

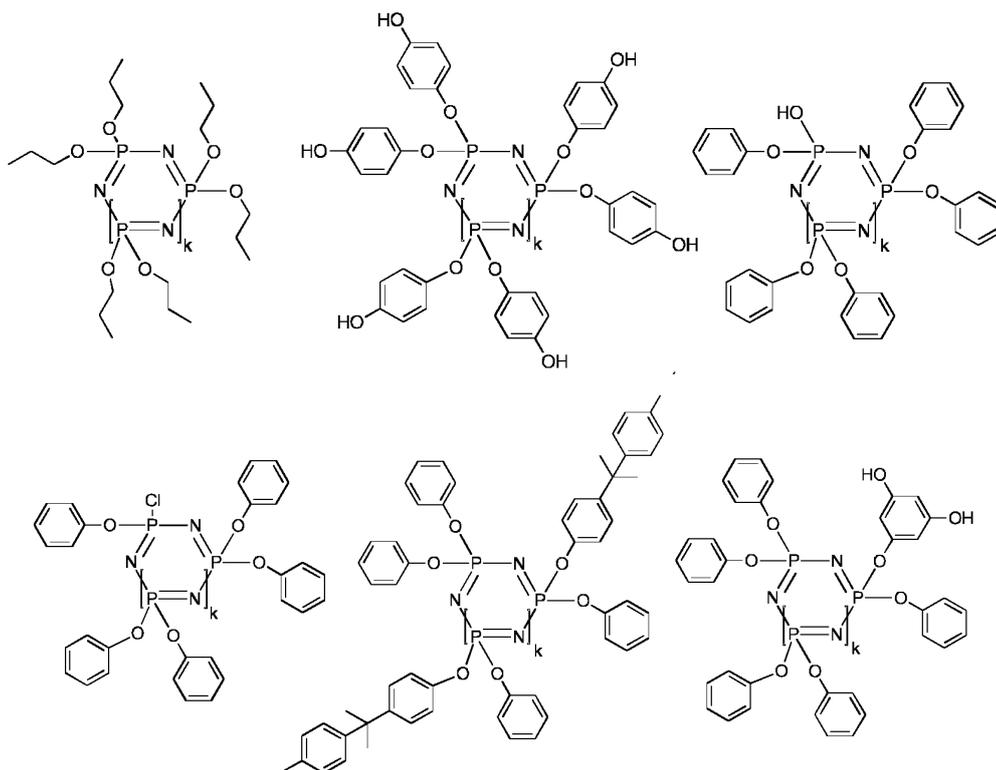
R en cada caso es igual o distinto y representa

- un resto amina,
- alquilo C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo en cada caso eventualmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, más preferentemente monohalogenado,
- 20 - alcoxi C₁ a C₈, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi,
- ciclo-alquilo C₅ a C₆ en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,
- ariloxi C₆ a C₂₀, preferentemente fenoxi, naftiloxi en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo, y/o hidroxilo,
- 25 - aralquilo C₇ a C₁₂, preferentemente fenil-alquilo C₁ a C₄ en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo o
- un resto halógeno, preferentemente cloro o flúor, o
- un resto OH,

30 k representa 1 o un número entero de 1 a 10, preferentemente representa un número de 1 a 8, de manera especialmente preferente 1 a 5.

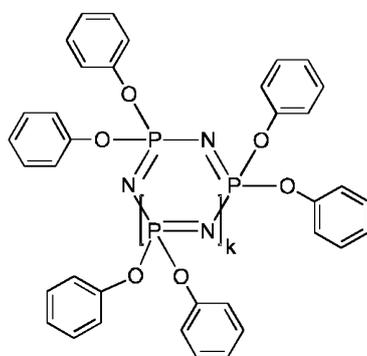
Se prefieren:

propoxifosfaceno, fenoxifosfaceno, metilfenoxifosfaceno, aminofosfaceno y fluoroalquilfosfacenos así como fosfacenos de las siguientes estructuras:



En los compuestos mostrados anteriormente es $k = 1, 2$ o 3 .

- 5 Se prefiere especialmente fenoxifosfaceno (todos R = fenoxi) con una proporción de oligómeros con $k = 1$ (C.1-1) del 50 % al 98 % en mol.



(XI)

Preferentemente, la proporción de fosfacenos sustituidos con halógeno en el fósforo, por ejemplo de material de partida que no ha reaccionado completamente, es inferior a 1000 ppm, más preferentemente inferior a 500 ppm.

- 10 Los fosfacenos pueden usarse solos o como mezcla. El resto R puede ser siempre igual o 2 o más restos en las fórmulas (Ia) y (Ib) pueden ser distintos. Preferentemente, los restos R de un fosfaceno son idénticos.

En otra forma de realización preferente se usan sólo fosfacenos con igual R. En una forma de realización preferente asciende la proporción de tetrámeros ($k=2$) (C.1-2) a del 2 % al 50 % en mol, con respecto al componente C.1, más preferentemente a del 5 % al 40 % en mol, aún más preferentemente a del 10 % al 30 % en mol, de manera especialmente preferente a del 10 % al 20 % en mol.

- 15 En una forma de realización preferente asciende la proporción de los fosfacenos oligoméricos superiores ($k=3, 4, 5, 6$ y 7) (C.1-3) a del 0 % al 30 % en mol, con respecto al componente C, más preferentemente a del 2,5 % al 25 % en mol, aún más preferentemente a del 5 % al 20 % en mol, y de manera especialmente preferente a del 6 - 15 % en mol.

- 20 En una forma de realización preferente asciende la proporción de los oligómeros con $k \geq 8$ (C.1-4) a del 0 % al 2,0 % en mol, con respecto al componente C.1, y preferentemente a del 0,10 % al 1,00 % en mol.

En una forma de realización más preferente, los fosfacenos del componente C.1 cumplen las tres condiciones mencionadas anteriormente con respecto a las proporciones (C.1-2 - C.1-4).

Preferentemente, el componente C.1 es un fenoxifosfaceno con una proporción de trímeros (k=1) del 70 % al 85 % en mol, una proporción de tetrámeros (k=2) del 10 % al 20 % en mol, una proporción de fosfacenos oligoméricos superiores (k=3, 4, 5, 6 y 7) del 6 % al 15 % en mol y oligómeros de fosfaceno con $k \geq 8$ del 0,1 % al 1 % en mol, con respecto al componente C.1.

En una forma de realización alternativa está n, definido como el valor aritmético ponderado de k, en el intervalo de 1,10 a 1,75, preferentemente de 1,15 a 1,50, más preferentemente de 1,20 a 1,45, y de manera especialmente preferente de 1,20 a 1,40 (incluidos los límites de intervalo).

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{\text{máx}} K_i \cdot X_i}{\sum_{i=1}^{\text{máx}} X_i}$$

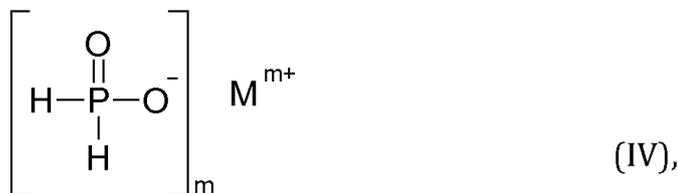
Los fosfacenos y su preparación se describen por ejemplo en los documentos EP-A 728 811, DE-A 1 961668 y WO 97/40092A1.

Las composiciones oligoméricas en las respectivas muestras de combinación pueden detectarse también tras la preparación de mezcla por medio de RMN-31P y cuantificarse (desplazamiento químico; δ trímero: de 6,5 a 10,0 ppm; δ tetrámero: de -10 a -13,5 ppm; δ oligómeros superiores: de -16,5 a -25,0 ppm).

Componente C.2

Por la sal de un ácido fosfínico (componente C.2) en el sentido de acuerdo con la invención ha de entenderse la sal de un ácido fosfínico con un catión metálico discrecional. 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 de los metales del 1º grupo principal (metales alcalinos, preferentemente Li^+ , Na^+ , K^+), del 2º grupo principal (metales alcalinotérreos; preferentemente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , de manera especialmente preferente Ca^{2+}) o del 3º grupo principal (elementos del grupo del boro; preferentemente Al^{3+}) y/o del 2º, 7º u 8º grupo secundario (preferentemente Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) del sistema periódico.

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 1º grupo principal (metales alcalinos; $m = 1$), 2º grupo principal (metales alcalinotérreos; $m = 2$) o del 3º grupo principal ($m = 3$) o del 2º, 7º u 8º grupo secundario (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.

De manera especialmente preferente, en la fórmula (IV) son
 para $m = 1$ los cationes metálicos $\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ ,
 para $m = 2$ los cationes metálicos $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y
 para $m = 3$ los cationes metálicos $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$,
 lo más preferentemente son Ca^{2+} ($m = 2$) y Al^{3+} ($m = 3$).

En una forma de realización preferente es el tamaño de partícula promedio d_{50} de la sal de ácido fosfínico (componente C.2) inferior a 80 μm , preferentemente inferior a 60 μm , de manera especialmente preferente es d_{50} entre 10 μm y 55 μm . El tamaño de partícula promedio d_{50} es el diámetro, por encima y por debajo del cual se encuentra en cada caso el 50 % en peso de las partículas. Pueden usarse también mezclas de sales que se diferencian en su tamaño de partícula promedio d_{50} .

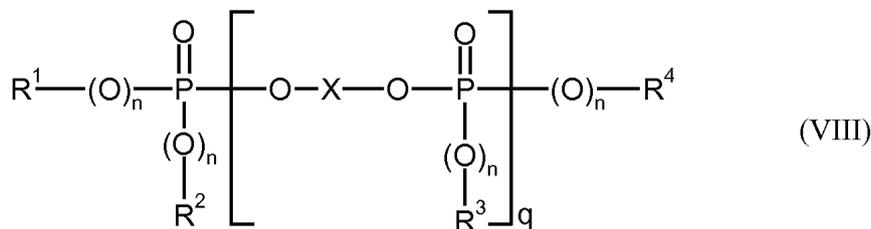
Estos requerimientos del tamaño de partícula d_{50} de la sal de ácido fosfínico están unidos en cada caso con el efecto técnico de que es elevada la eficacia de protección frente a la llama de la sal de ácido fosfínico.

La sal de ácido fosfínico puede usarse o bien sola o en combinación con otros agentes ignífugos que contienen fósforo. Preferentemente, las composiciones que contienen sal de ácido fosfínico están libres de agentes ignífugos que contienen fósforo, seleccionados del grupo de los fosfatos y fosfonatos mono- y oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfacenos. Estos otros agentes ignífugos que contienen fósforo, tal como por ejemplo los fosfatos y fosfonatos mono- y oligoméricos, tienen en comparación con las sales de ácido fosfínico el inconveniente de que éstos reducen

la estabilidad de conformación en caliente de las masas moldeables.

Componente C.3

Como agente ignífugo de acuerdo con el componente C.3 se usan fosfatos o bien fosfonatos oligoméricos de fórmula general (VIII)



5

en la que

R¹, R², R³ y R⁴ significan independientemente entre sí en cada caso alquilo C₁ a C₈ eventualmente halogenado, en cada caso cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂ eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo,
 n significa independientemente entre sí 0 o 1,
 q significa 0 a 30 y
 X significa un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y puede contener hasta ocho enlaces éter.

10

15

Preferentemente R¹, R², R³ y R⁴ independientemente entre sí representan alquilo C₁ a C₄, fenilo, naftilo o fenil-alquilo C₁ a C₄. Los grupos aromáticos R¹, R², R³ y R⁴ pueden estar sustituidos por su parte con grupos halógeno y/o grupos alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C₁ a C₄. Los restos arilo especialmente preferentes son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los correspondientes derivados bromados y clorados de los mismos.

20

X en la fórmula (VIII) significa preferentemente un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferentemente de difenoles de fórmula (I).

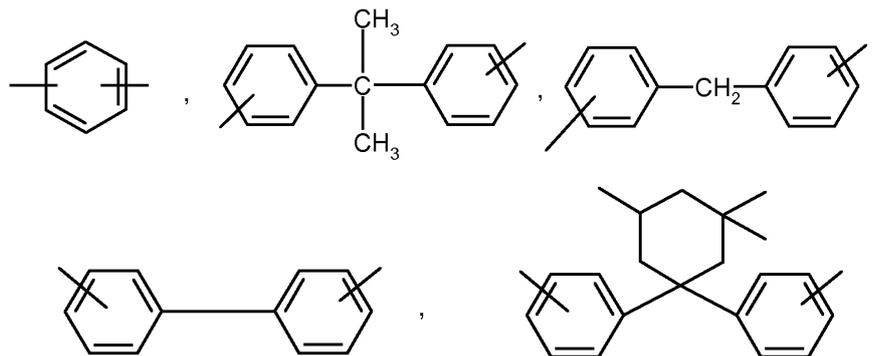
25

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

q representa valores de 0 a 30, preferentemente de 0,3 a 20, de manera especialmente preferente de 0,5 a 10, en particular de 0,5 a 6, aún más preferentemente de 1,01 a 1,6, de manera muy especialmente preferente de 1,05 a 1,6, lo más preferentemente de 1,05 a 1,2.

30

X representa de manera especialmente preferente



35

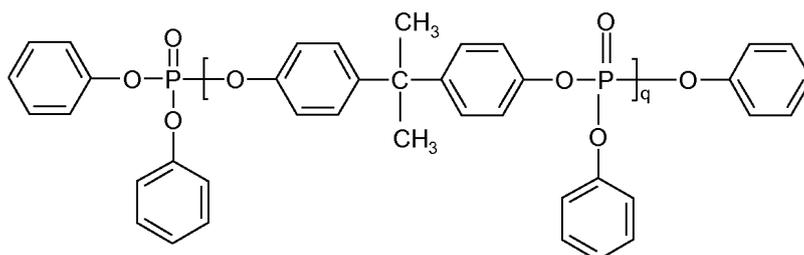
o sus derivados clorados o bromados, en particular se deriva X de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. De manera especialmente preferente se deriva X de bisfenol A.

Como componente C.3 de acuerdo con la invención pueden usarse también mezclas de distintos fosfatos.

Los compuestos de fósforo de fórmula (VIII) son en particular oligofosfato puenteado con resorcina y oligofosfato puenteado con bisfenol A. el uso de fosfatos oligoméricos de fórmula (VIII), que se derivan del bisfenol A, es en particular preferentemente.

40

Lo más preferente como componente componente C.3 es oligofosfato a base de bisfenol A de acuerdo con la fórmula (VIIIa),



(VIIIa),

en la que q en la fórmula (VIIIa) representa valores de 1,05 a 1,2.

Los compuestos de fósforo de acuerdo con el componente C.3 se conocen (véanse por ejemplo los documentos EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) o pueden prepararse según procedimientos conocidos de manera análoga (por ejemplo Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volumen 18, pág. 301 y siguientes, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 12/1, pág. 43; Beilstein volumen 6, pág. 177).

Cuando se usan mezclas de distintos compuestos de fósforo y en el caso de compuestos de fósforo oligoméricos, en el caso del valor q indicado se trata del valor q promedio. El valor q promedio puede determinarse, determinándose por medio de procedimientos adecuados (cromatografía de gases (CG), cromatografía de líquidos a alta presión (HPLC), cromatografía de permeación en gel (CPG)) la composición del compuesto de fósforo (distribución de peso molecular) y a partir de esto se calculan los valores promedio de q.

Los agentes ignífugos pueden usarse solos o en mezcla discrecional entre sí o en mezcla con otros agentes ignífugos. Preferentemente, sin embargo, además del agente ignífugo usado del grupo C.1, C.2 y/o C.3 no están contenidos otros agentes ignífugos.

15 **Componente D**

Por talco se entiende un talco que se produce de manera natural o preparado 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 consiguiente un contenido en MgO del 31,9 % en peso, un contenido en SiO_2 del 63,4 % en peso y un contenido en agua unida químicamente del 4,8 % en peso. Se trata de un silicato con estructura estratificada.

20 Los materiales de talco que se producen de manera natural no tienen en general la composición ideal expuesta anteriormente, dado que están impurificados mediante intercambio parcial del magnesio por otros elementos, mediante intercambio parcial de silicio por, por ejemplo, aluminio y/o mediante adherencia con otros minerales, tal como por ejemplo dolomita, magnesita y clorita.

25 Los tipos de talco especiales en el sentido de acuerdo con la invención se caracterizan por una pureza especialmente alta, caracterizada por un contenido en 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 en 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 preferentes se caracterizan además por un contenido en Al_2O_3 inferior al 5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 1 % en peso, en particular inferior al 0,7 % en peso.

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

Los tipos de talco en el sentido no de acuerdo con 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 se comercializan todos por la empresa Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH.

35 Es ventajoso en particular el uso del talco de acuerdo con la invención en forma de tipos finamente molidos con un tamaño de partícula promedio d_{50} de 0,1 a 20 μm , preferentemente 0,2 a 10 μm , de manera especialmente preferente de 1,1 a 5 μm , de manera muy especialmente preferente de 1,15 a 2,5 μm .

40 El talco puede estar tratado en superficie, por ejemplo silanizado, para garantizar una mejor compatibilidad con el polímero. Con respecto al procesamiento y preparación de las masas moldeables es ventajoso también el uso de talco compactado.

Componente E

En particular se usa como agente antigoteo politetrafluoroetileno (PTFE) o una composición que contiene PTFE, tal como por ejemplo mezclas básicas de PTFE con polímeros o copolímeros que contienen estireno o metacrilato de metilo, como polvo o como mezcla coagulada, por ejemplo con componente B.

45

Las poliolefinas fluoradas usadas como agentes antigoteo son de alto peso molecular y tienen temperaturas de transición vítrea superiores a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, por regla general superiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, contenidos en flúor preferentemente del 65 % al 76 % en peso, en particular del 70 % al 76 % en peso, diámetros de partícula promedio d_{50} de 0,05 a 1000, preferentemente de 0,08 a $20\text{ }\mu\text{m}$. En general tienen las poliolefinas fluoradas una densidad de 1,2 a $2,3\text{ g/cm}^3$. Las poliolefinas fluoradas preferentes son politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), copolímeros de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno y de etileno/tetrafluoroetileno. Las poliolefinas fluoradas se conocen (véase "Vinyl and Related Polymers" de Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, página 484-494; "Fluoropolymers" de Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, volumen 13, 1970, página 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, volumen 47, n.º 10 A, octubre 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, página 134 y 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, octubre 1975, volumen 52, n.º 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, página 27, 28 y 472 y los documentos US-PS 3 671 487, 3 723 373 y 3 838 092).

Éstas pueden prepararse según procedimientos conocidos, así por ejemplo mediante polimerización de tetrafluoroetileno en medio acuoso con un catalizador formador de radicales libres, por ejemplo peroxidisulfato de sodio, de potasio o de amonio con presiones de 7 a 71 kg/cm^2 y a temperaturas de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente a temperaturas de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. (para particularidades en más detalle véase por ejemplo el documento US 2 393 967). Dependiendo de la forma de uso puede encontrarse la densidad de estos materiales entre 1,2 y $2,3\text{ g/cm}^3$, el tamaño de partícula promedio entre 0,05 y $1000\text{ }\mu\text{m}$.

Las poliolefinas fluoradas preferentes de acuerdo con la invención tienen diámetros de partícula promedio de 0,05 a $20\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente de 0,08 a $10\text{ }\mu\text{m}$, y una densidad de 1,2 a $1,9\text{ g/cm}^3$.

Las poliolefinas fluoradas E adecuadas que pueden usarse en forma de polvo son polímeros de tetrafluoroetileno con diámetro de partícula promedio de 100 a $1000\text{ }\mu\text{m}$ y densidades de $2,0\text{ g/cm}^3$ a $2,3\text{ g/cm}^3$. Los polvos de polímero de tetrafluoroetileno adecuados son productos habituales en el comercio y se ofrecen por ejemplo por la empresa DuPont con el nombre comercial Teflon®.

Las composiciones protegidas frente a la llama especialmente preferentes contienen como componente E además de otros aditivos opcionales, una poliolefina fluorada en 0,05 a 5,0 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 2,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,3 a 1,0 partes en peso.

Componente F

El componente F comprende uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos o poli(tereftalatos de alquileno).

Son adecuados como (co)polímeros de vinilo F los polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), (met)acrilatos de alquilo (C_1 a C_8), ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tal como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. En particular son adecuados (co)polímeros de

F.1 de 50 a 99, preferentemente de 60 a 80 partes en peso compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en núcleo tal como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o (met)acrilatos de alquilo (C_1 a C_8), tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

F.2 de 1 a 50, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o (met)acrilatos de alquilo (C_1 a C_8), tal como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados; tal como ácido maleico, y/o derivados, tal como anhídridos e imidas, ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido maleico y N-fenilmaleinimida.

Los (co)polímeros de vinilo F son a modo de resina, termoplásticos y están libres de caucho. Se prefiere especialmente el copolímero de F.1 estireno y F.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros de acuerdo con F se conocen y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, en particular mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros tienen preferentemente pesos moleculares promedio M_w (promedio en peso, determinado mediante dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000 g/mol, de manera especialmente preferente entre 100.000 y 150.000 g/mol.

En una forma de realización especialmente preferente es F un copolímero del 77 % en peso de estireno y el 23 % en peso de acrilonitrilo con un peso molecular promediado en peso M_w de 130.000 g/mol.

Igualmente como componente F adecuado pueden contener las composiciones de acuerdo con la invención un poli(tereftalato de alquileno) o una mezcla de dos o más poli(tereftalatos de alquileno) distintos.

Los poli(tereftalatos de alquileno) en el sentido de la invención son poli(tereftalatos de alquileno) que se derivan de ácido tereftálico (o sus derivados que pueden reaccionar, por ejemplo ésteres dimetilícos o anhídridos) y alcanodíoles, díoles 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 diol de acuerdo con la invención más de 2 átomos de carbono. De acuerdo con esto se usan como componente F preferentemente poli(tereftalato de butileno) y/o poli(tereftalato de

trimetileno), lo más preferentemente poli(tereftalato de butileno).

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.

5 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes pueden prepararse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados que pueden reaccionar) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 3 a 21 átomos de C según procedimientos conocidos (Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, pág. 695 y siguientes, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes contienen al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 % en mol, con respecto al componente diol, de restos propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4.

10 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes pueden contener además de restos ácido tereftálico hasta el 20 % en mol 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 de 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.

15 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes pueden contener además de restos propanodiol-1,3 o bien butanodiol-1,4 hasta el 20 % en mol 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-hidroxi-etoxi)-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).

20 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- o 4-hidroxilados o de ácidos carboxílicos 3- o 4-básicos, tal como se han descrito por ejemplo en el documento DE-A 19 00 270 y el documento US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

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

Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno) que se han preparado únicamente a partir de ácido tereftálico o sus derivados que pueden reaccionar (por ejemplo sus ésteres dialquílicos tal como terftalato de dimetilo) y propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4 (poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno) y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes son también copoliésteres que se han preparado a partir de al menos dos de los componentes ácido mencionados anteriormente y/o a partir de al menos dos de los componentes alcohol mencionados anteriormente, siendo los copoliésteres especialmente preferentes poli(tereftalatos de (propilenglicol-1,3/butanodiol-1,4).

35 Los poli(tereftalatos de alquileno) tienen en general una viscosidad intrínseca de aprox. 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 pueden usarse los poliésteres preparados de acuerdo con la invención también en mezcla con otros poliésteres y/u otros polímeros, usándose en este caso preferentemente mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) con otros poliésteres.

Otros aditivos G

40 La composición puede contener otros aditivos de polímero habituales, tales como sinergistas ignífugos, agentes lubricantes y de desmoldeo (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, estabilizadores (por ejemplo estabilizadores UV/frente a la luz, termoestabilizadores, antioxidantes, inhibidores de la transesterificación, agentes protectores frente a la hidrólisis), agentes antiestáticos (por ejemplo hollines conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono así como agentes antiestáticos orgánicos tales como polialquilenéteres, alquilsulfonatos o polímeros que contienen poliamida) así como colorantes, pigmentos, cargas y sustancias de refuerzo, en particular fibras de vidrio, sustancias de refuerzo minerales y fibras de carbono. Además pueden contener las composiciones compuestos de boro inorgánicos, preferentemente sales metálicas de los boratos, en particular borato de cinc.

50 Como estabilizadores se usan preferentemente fenoles estéricamente impedidos y fosfitos o sus mezclas, tales como por ejemplo Irganox® B900 (Ciba Speciality Chemicals). El tetraestearato de pentaeritritol se usa preferentemente como agente de desmoldeo. Además se añade preferentemente hollín como pigmento negro (por ejemplo Blackpearls).

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener como componente G, además de otros aditivos opcionales, un agente de desmoldeo, de manera especialmente preferente tetraestearato de pentaeritritol,

en de 0,1 a 1,5 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 1,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,3 a 0,8 partes en peso.

5 Las masas moldeables especialmente preferentes contienen como componente G, además de otros aditivos opcionales, al menos un estabilizador, por ejemplo seleccionado del grupo de los fenoles estéricamente impedidos, fosfitos así como mezclas de los mismos y de manera especialmente preferente Irganox® B900, en de 0,01 a 0,5 partes en peso, preferentemente de 0,03 a 0,4 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,06 a 0,3 partes en peso.

Además se prefiere especialmente la combinación de PTFE (componente E), tetraestearato de pentaeritrol e Irganox B900 con un agente ignífugo a base de fósforo como componente C) de manera especialmente preferente.

10 Las composiciones muy especialmente preferentes para materiales compuestos de fibras de acuerdo con la invención están constituidas únicamente por los componentes A a E, y opcionalmente al menos un agente de desmoldeo, en particular tetraestearato de pentaeritrol y opcionalmente al menos un estabilizador, en particular un fenol, un fosfito o mezclas de los mismos.

15 Ha resultado que con la composición de acuerdo con la invención que se usa como material de matriz para la impregnación de fibras, puede facilitarse un material compuesto de fibras, que además de buenas propiedades mecánicas en relación a la resistencia y rigidez cumple también altos requerimientos de protección frente a incendios en el desarrollo de humo (Ds(4), VOF 4 y Ds(máx)) según la norma EN 45545-2 para la protección frente a incendios en vehículos sobre carriles.

20 A la idea de la invención pertenece por consiguiente también el uso de las composiciones descritas anteriormente para la fabricación de materiales compuestos de fibras, que cumplen los requerimientos de la norma EN 45545-2 con respecto al desarrollo de gas de humo, en particular para la fabricación de piezas de construcción para vehículos sobre carriles.

25 Además, las piezas de construcción que se fabrican a partir de un material compuesto de fibras de acuerdo con la invención tienen buenas propiedades en relación a la propagación de la llama (CFE) y la propagación del calor (MARHE) de acuerdo con los requerimientos de la norma EN 45545.

30 El material compuesto de fibras presenta al menos una capa de fibras de un material de fibra. Por una capa de fibras de este tipo se entiende una capa plana que se forma por fibras dispuestas esencialmente en una superficie. Las fibras pueden estar unidas entre sí por su capa una con respecto a otra, por ejemplo mediante una disposición de las fibras a modo de tejido. Además, la capa de fibras puede presentar también una proporción de resina u otro adhesivo para unir entre sí las fibras. Como alternativa, las fibras pueden estar no unidas. Por esto se entiende que las fibras pueden soltarse una de otra sin aplicación de una fuerza notable. La capa de fibras puede presentar también una combinación de fibras unidas y no unidas.

35 La al menos una capa de fibras está incrustada en una matriz que se basa en un plástico termoplástico. Por esto se entiende que la capa de fibras está rodeada al menos en un lado, preferentemente en los dos lados por un plástico termoplástico. El borde de la matriz constituida por el plástico termoplástico forma en particular la superficie exterior de la pieza de construcción o producto semiacabado que está constituido por el material compuesto de fibras.

40 El número de capas de fibras no está limitado básicamente en el caso del material compuesto de fibras. Por tanto pueden disponerse también dos o más capas de fibras una sobre otra. Dos capas de fibras que se encuentran una sobre otra pueden estar incrustadas a este respecto en cada caso individualmente en la matriz, de modo que están rodeadas en cada caso en los dos lados por la matriz. Además, dos o más capas de fibras pueden encontrarse también directamente una sobre otra, de modo que su totalidad se rodea por la matriz. En este caso pueden considerarse estas dos o más capas de fibras también como una capa de fibras gruesa.

45 En una forma de realización del material compuesto de fibras está configurada la capa de fibras como capa de fibras unidireccional, como capa de tejido o capa de tela, como género de punto, tejido de punto de trama o trenzado, o como fibra larga en forma de esteras de fibras irregulares o materiales no tejidos o como combinación de los mismos. En ensayos se consiguieron con capas de fibras unidireccionales, tejidos y telas los mejores resultados de los materiales compuestos de fibras.

50 La estructura química de las fibras (fibras de refuerzo) del material de fibra puede ser del tipo más diverso. Preferentemente tienen las fibras de refuerzo un punto de ablandamiento o bien de fusión más alto que la matriz de termoplástico existente en cada caso. Ejemplos de materiales de fibra son materiales inorgánicos tal como vidrios silicáticos y no silicáticos del tipo más diverso, carbono, basalto, boro, carburo de silicio, metales, aleaciones de metal, óxidos de metal, nitruros de metal, carburos de metal y silicatos, así como materiales orgánicos tal como polímeros naturales y sintéticos, por ejemplo poliacrilonitrilos, poliésteres, fibras de poliolefina ultraestiradas, poliamidas, poliimidias, aramidas, polímeros de cristal líquido, poli(sulfuros de fenileno), polietercetonas, polieteretercetonas, polieterimidias, algodón y celulosa. Se prefieren materiales de alto punto de fusión, por ejemplo vidrios, carbono, aramidas, basalto, polímeros de cristal líquido, poli(sulfuros de fenileno), polietercetonas, polieteretercetonas y polieterimidias. Las fibras de refuerzo especialmente preferentes son fibras de vidrio y fibras de

carbono.

En una forma de realización del material compuesto de fibras se encuentre el contenido en volumen del material de fibra en el volumen total del material compuesto de fibras en el intervalo del 30 % al 60 % en volumen, preferentemente en el intervalo del 40 % al 55 % en volumen.

- 5 En una forma de realización del material compuesto de fibras se encuentra el material compuesto de fibras en forma de una chapa de material compuesto de fibras. La presente divulgación se refiere según esto en particular también a una chapa de material compuesto de fibras, que está constituido esencialmente por el material compuesto de fibras descrito anteriormente.

- 10 En una forma de realización del material compuesto de fibras, la chapa de material compuesto de fibras presenta un espesor en el intervalo de 0,5 a 3 mm, preferentemente de 1 a 2 mm. Con estos espesores se detectaron propiedades frente a incendio especialmente buenas.

En una forma de realización del material compuesto de fibras, el material compuesto de fibras presenta las siguientes propiedades y concretamente en particular cuando el material compuesto de fibras se encuentra en forma de una chapa de material compuesto de fibras:

- 15
- | | |
|------------------------------------|---------|
| Ds(4) según la norma ISO 5659-2: | < 300, |
| VOF 4 según la norma ISO 5659-2: | < 600 y |
| Ds(máx) según la norma ISO 5659-2: | < 600. |

Los valores **Ds(4)**, **VOF 4**, **Ds(máx)** para el desarrollo de humo según la norma ISO 5659-2 pueden determinarse con una intensidad de radiación de 50 kW/m² y sin llama de encendido (véase el ejemplo).

- 20 Para la fabricación de productos semiacabados termoplásticos reforzados con fibras sinfín (láminas de material compuesto) pueden usarse distintos procedimientos de fabricación. A este respecto puede diferenciarse en primer lugar básicamente si la lámina de material compuesto está constituida por ejemplo por capas de fibras unidireccionales, capas de tejido, capas de fibras irregulares o por combinaciones de las mismas, pudiendo estar introducidas las fibras unidireccionales o bien en forma de un producto semiacabado (por ejemplo tela) o
- 25 directamente como cordón de fibras puro en la lámina de material compuesto. En el último planteamiento se impregnan los cordones de fibras por regla general en primer lugar en una sola capa con la resina termoplástica para prensarse a continuación para dar un sistema (laminado) de múltiples capas, existiendo en este caso distintos procedimientos de impregnación. Siempre que se fabrique la lámina de material compuesto a partir de productos semiacabados de fibras (tejido, tela, fibra irregular, etc.), muestra el estado de la técnica igualmente distintas
- 30 posibilidades de cómo pueden unirse fibra y matriz. Los procedimientos habituales son por ejemplo el procedimiento con ayuda de materiales preimpregnados en polvo o el denominado procedimiento *film stacking*. El procedimiento *film stacking* puede usarse preferentemente para la fabricación de los materiales compuestos de fibras descritos anteriormente. Según esto se estratifican de manera alterna láminas y capas de tejido una sobre otra, pudiéndose adaptar el peso por unidad de superficie del tejido y el espesor de las láminas por ejemplo de modo que
- 35 corresponda a un contenido en volumen de fibras resultante de por ejemplo el 50 % en volumen en la lámina de material compuesto acabada.

El objetivo descrito anteriormente se soluciona además de acuerdo con la invención al menos parcialmente por el uso de uno de los materiales compuestos de fibras descritos anteriormente para una pieza de construcción para un vehículo sobre carriles, en particular para un vehículo sobre carriles para el transporte de personas.

- 40 Ha resultado que los materiales compuestos de fibras descritos anteriormente muestran buenos resultados en relación a las propiedades importantes para vehículos sobre carriles en el caso de incendios. Por tanto, estos materiales compuestos de fibras son adecuados especialmente para el su uso en vehículos sobre carriles. En particular son adecuados estos materiales compuestos de fibras para su uso en vehículos sobre carriles para el transporte de personas, dado que la protección frente a incendios para la seguridad de las personas transportadas es especialmente importante y los requerimientos de los materiales usados en tales vehículos sobre carriles son correspondientemente altos. El desarrollo de gas de humo determinado en la norma sobre carriles de acuerdo con la norma EN 45545 2 representa para materiales termoplásticos un gran obstáculo.

- Se ha mostrado que el material compuesto de fibras descrito anteriormente muestra un desarrollo de humo muy bajo y cumple los requerimientos del desarrollo de gas de humo de acuerdo con la norma EN 45545 2. Por tanto, el material compuesto de fibras es adecuado también especialmente para aquellas piezas de construcción que tienen que cumplir estos requerimientos, tal como por ejemplo elementos de estructura y de revestimiento de la zona interior del vehículo (paredes, revestimientos de techo, puertas, ventanas etc.), depósito de equipajes, pupitre del maquinista, mesas, materias acústicas y aislantes, superficies verticales del revestimiento exterior, superficies eternas de la plataforma, cubiertas de focos, difusores de luz etc. Los materiales compuestos de fibras de la presente invención pueden usarse además para la fabricación de piezas moldeadas de pared delgada (por ejemplo piezas de carcasa de la técnica de datos, carcasa de TV, ordenadores portátiles), donde se exigen especialmente
- 55 altos requerimientos de resistencia al choque en la probeta entallada, resistencia de la línea de soldadura, resistencia a la llama y calidad de superficie a los materiales usados, además para la fabricación de piezas de

carcasa por ejemplo para electrodomésticos, máquinas de oficina, tal como monitores o impresoras, o placas de cubierta para el sector de construcción y piezas para el sector del automóvil o piezas para el sector eléctrico.

5 El objetivo descrito anteriormente se soluciona además al menos parcialmente mediante un procedimiento para la fabricación del material compuesto de fibras descrito anteriormente, en el que a partir de al menos una capa de fibras de un material de fibra y de capas de plástico dispuestas en los dos lados de la capa de fibras de al menos una lámina de plástico se forma una estructura de capas de capas dispuestas una sobre otra y en el que la estructuras de capas se comprime con acción de presión y calor para dar un material compuesto de fibras, presentando la láminas de plástico una composición que corresponde a la matriz del material compuesto de fibras descrito anteriormente. Este procedimiento puede denominarse también procedimiento "film-stacking".

10 En el procedimiento "film-stacking", a partir de al menos una capa de fibras de un material de fibra y de capas de plástico dispuestas en los dos lados de la capa de fibras de al menos una lámina de plástico se forma una estructura de capas de capas dispuestas una sobre otra. Para ello pueden desenrollarse por ejemplo una o varias capas de fibras en forma de banda así como láminas de plástico en forma de banda de espas de una estación de desenrollado y se juntan de manera correspondiente a la disposición prevista para dar una estructura de capas. Por ejemplo puede prepararse una estructura de capas con dos capas de fibras y tres capas de plástico, disponiéndose las capas de distinto tipo en cada caso de manera alterna una sobre otra.

15 En el procedimiento se comprime la estructura de capas con acción de la presión y calor para dar un material compuesto de fibras. Esta etapa de procedimiento puede realizarse en conducción de proceso continua, en conducción de proceso semicontinua o en conducción de proceso discontinua. Por ejemplo pueden usarse para una conducción de proceso continua una prensa de bandas que puede calentarse, para una conducción de proceso semi-continua una prensa caliente de intervalos o para una conducción de proceso discontinua una prensa que puede calentarse fácilmente. La conducción de proceso continua o semi-continua permite rendimientos más altos en comparación con la conducción de proceso discontinua.

20 Otros procedimientos para la fabricación del material compuesto de fibras descrito anteriormente se describen a continuación:

25 Para la fabricación de los materiales compuestos de fibras descritos anteriormente (láminas de material compuesto) a base de la tecnología de material preimpregnado puede usarse un proceso de múltiples etapas con las siguientes etapas de proceso:

- 30 - moler uno o varios granulados con la composición deseada de la matriz para obtener polvo,
- tamizar el polvo,
- preparar el material preimpregnado de polvo,
- comprimir el material preimpregnado de polvo para dar láminas de material compuesto.

35 Como material preimpregnado para láminas de material compuesto se designa un producto semiacabado de fibras (por ejemplo, tejido, tela, material no tejido, o similares) con capacidad de drapeado, impregnado previamente con material de matriz termoplástico.

40 La molienda del granulado para obtener el polvo se realiza mediante el uso de molinos adecuados. Con frecuencia se usan para ello por ejemplo molinos de clavijas o molinos vibratorios. Dependiendo del tipo de molino pueden dominar el proceso distintos mecanismos de trituración, triturándose el plástico en la mayoría de los casos por rozamiento o sollicitación por impacto. Para la fabricación de productos semiacabados reforzados con fibras (láminas de material compuesto) se usan por regla general termoplásticos técnicos. Muchos de estos termoplásticos técnicos (por ejemplo PA, PP, PC, PET, PEEK, PPS) presentan también con carga a modo de impacto un comportamiento muy dúctil, lo que tiene como consecuencia para el proceso de molienda que los materiales se deforman en lugar de romperse o debido al desarrollo de calor incluso pueden fundir. Los plásticos de este tipo deben enfriarse durante la molienda con nitrógeno líquido o CO₂ parcialmente hasta temperaturas por debajo de -196 °C para romperse de manera quebradiza durante la molienda. Esta etapa adicional del enfriamiento va unida para el proceso total con altos costes (energéticos) y empeora de manera masiva la rentabilidad.

45 Para la preparación de materiales preimpregnados de polvo para láminas de material compuesto de acuerdo con el estado de la técnica han de usarse polvos con determinados intervalos de tamaño de grano. Para ello, en una etapa conectada posteriormente a la molienda se clasifica el polvo generado mediante distintos tamices. Los intervalos preferentes se encuentran tanto por lo que respecta al rendimiento del proceso como también por lo que respecta a la idoneidad del procesamiento entre 200 µm y 500 µm.

50 A continuación se aplica el plástico termoplástico en forma de polvo sobre tejido de fibras, una tela de fibras, un material no tejido de fibras o similares y se funde mediante alimentación de calor. Mediante el enfriamiento posterior se adhiere el plástico a la fibra y el material compuesto ("material preimpregnado") puede enrollarse y puede procesarse posteriormente más tarde.

55 A este respecto se determina mediante un dispositivo de dosificación cuánto polvo se dispersa sobre el tejido de fibras. Esto determina finalmente la relación entre la fibra y la matriz en la posterior lámina de material compuesto. Las instalaciones típicas para la dosificación son por ejemplo las máquinas de dispersión de la empresa Schilling-

Knobel GmbH. Dependiendo del sustrato o bien de la forma o tamaño del sustrato son adecuados distintos tipos de máquinas.

Otra posibilidad para la fabricación de la lámina de material compuesto de acuerdo con la invención la ofrece la "tecnología UD-Tape" (véase el documento DE 102011005462 B3). En este procedimiento se usa el material de fibra no en forma de unos productos semiacabado de fibras (tejido, tela, etc.), sino directamente como banda de fibras (en inglés *roving*). Para el proceso se desenrolla por regla general varias bobinas de *roving* en paralelo y se dejan converger, de modo que resulte una banda de fibras ancha, plana. Cuanto más bobinas de *roving* se usen, más ancha será esta banda de fibras. La anchura puede ajustarse a este respecto de manera teórica a discreción. Después de que se hayan unido las bandas de fibras y se hayan abierto, se realiza la aplicación del material termoplástico. Éste puede aplicarse o bien en forma de polvo muy fino, como lámina o directamente procedente de la masa fundida sobre la banda de fibras. Finalmente, el objetivo del proceso en todos los casos es impregnar la banda de fibras completamente con el material termoplástico. El producto semiacabado que resulta de esto se denomina en general "UD-Tape".

En una etapa conectada posteriormente pueden unirse estas "UD-Tapes" para dar una cinta aún más ancha, tal como se describe a modo de ejemplo en el documento DE 10 2011 090143 A1. A este respecto se conducen las "UD-Tapes" individuales de manera paralela por una zona de calor-presión y se sueldan entre sí. A este respecto se estratifican estas bandas en cualquier disposición y número una sobre otra y se prensan para obtener láminas de material compuesto unidireccionales gruesas.

Los materiales compuestos de fibras de acuerdo con la invención son en particular aquéllos que presentan al menos una capa de fibras unidireccional de un material de fibra, que está incrustada en una matriz que se basa en un plástico termoplástico, conteniendo la composición de la matriz:

- A) de 60 - 95 partes en peso de policarbonato aromático,
- B) de 0 a 15 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,
- C.3) de 1 a 25 partes en peso de un bis(difenilfosfato) de bisfenol A,
- D) de 0 a 30 partes en peso de talco con un tamaño de partícula promedio d_{50} de 0,1 a 20 μm ,
- E) de 0,05 a 5,00 partes en peso de agente antigoteo, como componente G)
- G.1) de 0,01 a 0,5 partes en peso de termoestabilizadores y/o
- G.2) de 0,1 a 1,5 partes en peso de agente de desmoldeo,

estando todas las indicaciones de peso preferentemente normalizadas de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+G resulte en la composición 100.

Preferentemente, la composición de la matriz no contiene otros componentes.

Los materiales compuestos de fibras de acuerdo con la invención se usan para la fabricación de piezas de construcción para vehículos sobre carriles, que cumplen los requerimientos del desarrollo de gas de humo de acuerdo con la norma EN 45545 2.

Otras características y ventajas del material compuesto de fibras, su uso y del procedimiento para la fabricación de un material compuesto de fibras resultan de la siguiente descripción de varios ejemplos de realización, haciéndose referencia a las figuras adjuntas.

40 Muestran

la figura 1 una lámina de material compuesto como primer ejemplo de realización de un material compuesto de acuerdo con la invención,

la figura 2 otra lámina de material compuesto como segundo ejemplo de realización de un material compuesto de acuerdo con la invención y

45 la figura 3 un ejemplo de realización para el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del material compuesto de fibras.

La figura 1 muestra en representación en corte lateral una lámina de material compuesto como primer ejemplo de realización de un material compuesto de acuerdo con la invención. La lámina de material compuesto 2 comprende una o varias capas de fibras 4 colocadas una sobre otra de tejido de fibras de vidrio, que están incrustadas en una matriz 8 de plástico termoplástico.

La figura 2 muestra en representación en corte lateral otra lámina de material compuesto como segundo ejemplo de realización de un material compuesto de acuerdo con la invención. La lámina de material compuesto 12 comprende una o varias primeras capas de fibras 14 colocadas una sobre otra y una o varias segundas capas de fibras 16 colocadas una sobre otra, que están incrustadas en una matriz, estando separadas una de otra las primeras y las

segundas capas de fibras 14, 16 mediante una capa del material de matriz.

La figura 3 muestra en representación esquemática un ejemplo de realización para el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del material compuesto de fibras. Durante el procedimiento se desenrollan de una primera aspa 22 una capa de fibras 24 en forma de banda y de una segunda y tercera aspa 26, 28 en cada caso una lámina de plástico 30, 32 en forma de banda. Por medio de rodillos guía 34 se disponen la capa de fibras 24 y las láminas de plástico 30, 32 una sobre otra para dar una estructura de capas 36 y se alimenta a una prensa de doble banda 40 calentada por medio de elementos de calentamiento 38. En lugar de una prensa de doble banda puede usarse también una prensa de calentamiento por intervalos. En la prensa de doble banda 40 se prensa la estructura de capas 36 mediante acción de la presión y calor para dar un material compuesto de fibras 42. Las temperaturas en la prensa de doble banda 40 son a este respecto tan altas que las láminas de plástico 30, 32 de la estructura de capas 36 fluidifican al menos parcialmente y forman una matriz que incluye la capa de fibras 24. El material compuesto de fibras 42 que sale de la prensa de doble banda 40 como banda continua 44 puede alimentarse a continuación a un dispositivo de confeccionamiento 46, en el que la banda 44 se corta por ejemplo para dar láminas de material compuesto 48.

Las láminas de material compuesto pueden fabricarse además también a través de una prensa estática. A este respecto se estratifican de manera alterna láminas y capas de tejido, finalizando el lado superior y el lado inferior de la lámina de material compuesto en cada caso por una capa de lámina.

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención en relación a la composición de la matriz:

Componente A1

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad en solución relativa de $\eta_{rel} = 1,28$, medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml, o bien policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promediado en peso M_w de 27500 g/mol (determinado mediante CPG en diclorometano con policarbonato como patrón).

Componente A2

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad en solución relativa de $\eta_{rel} = 1,20$, medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml, o bien policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promediado en peso M_w de 20.000 g/mol (determinado mediante CPG en diclorometano con policarbonato como patrón).

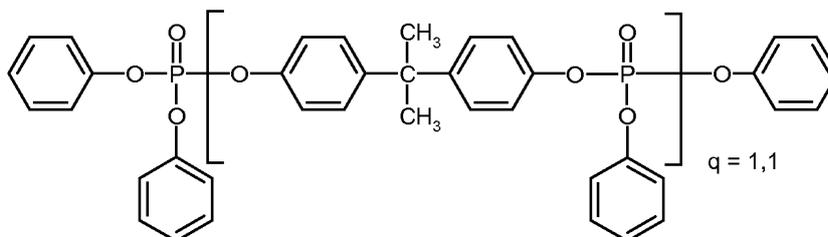
Componente B.1

Polímero de injerto de ABS con estructura de núcleo-cubierta, preparado mediante polimerización en emulsión del 43 % en peso, con respecto al polímero de ABS, de una mezcla constituida por el 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 partículas (diámetro de partícula promedio $d_{50} = 0,35 \mu m$).

Componente C.3

Componente C.3-1

Oligofosfato a base de bisfenol A con el 8,9 % en peso de contenido en fósforo.



Componente D1

Talco, Jettine 3CA de la empresa Luzenac/Rio Tinto con un contenido en MgO del 32 % en peso, un contenido en SiO_2 del 61 % en peso y un contenido en Al_2O_3 del 0,3 % en peso, tamaño de partícula promedio $d_{50} = 1,0 \mu m$.

Componente E1:

Mezcla coagulada de emulsiones de poliolefinas fluoradas con emulsiones de un copolímero a base de estireno-acrilonitrilo (Cycolac INP 449 de la empresa Sabic)

Componente G1

5 Tetraestearato de pentaeritritol como agente lubricante/de desmoldeo

Componente G2

Termoestabilizador, Irganox® B900 (mezcla constituida por el 80 % de Irgafos® 168 y el 20 % de Irganox® 1076; BASF AG; Ludwigshafen) / Irgafos® 168 (fosfito de tris(2,4-di-terc-butil-fenilo)) / Irganox® 1076 (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)fenol).

10 **Fabricación y prueba de las probetas moldeadas por inyección:**

15 En una prensa extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner y Pfeiderer) se prepararon mezclas con las materias primas expuestas en la tabla 2 con un número de revoluciones de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de la máquina de 260 °C y se granularon. Los granulados acabados se procesaron en una máquina de moldeo por inyección para obtener las correspondientes probetas (temperatura de la masa 240 °C, temperatura del molde 80 °C, velocidad de inyección 40 mm/s).

La fabricación de las láminas de material compuesto se describe a continuación:

20 En una prensa extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner y Pfeiderer) se prepararon mezclas con las materias primas expuestas en la tabla 2 con un número de revoluciones de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de la máquina de 260 °C y se granularon. En otra etapa del proceso se procesaron los granulados entonces por medio de una prensa extrusora de un solo husillo con boquilla de ranura ancha para obtener láminas. Estas láminas se procesaron posteriormente a continuación en el procedimiento *film-stacking* de acuerdo con los parámetros de proceso en la tabla 1 en una prensa estática del tipo Polystat 200T de la empresa Servitec para obtener láminas de material compuesto.

25 Para la fabricación de las láminas de material compuesto se usaron tejidos de fibras de vidrio de la empresa Schlösser & Cramer KG (Haan, Alemania) del tipo Style 3107 con un acabado K506. Los tejidos tienen un peso por unidad de superficie de 390g/m² con un ligamento de sarga 2/2. A este respecto se estratificaron de manera alterna láminas y capas de tejido, finalizando el lado superior y el lado inferior de la lámina de material compuesto en cada caso por una capa de lámina.

Tabla 1:

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Espesor de lámina [µm]	125	125	125	125	125	125	125	125
Capas de lámina [piezas]	5	5	5	5	5	5	5	5
Capas de tejido [piezas]	4	4	4	4	4	4	4	4
Presión de prensa [kPa]	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Temperatura de prensa [°C]	280	280	280	280	280	280	280	280
Tiempo de calentamiento [min]	15	15	15	15	15	15	15	15
Tiempo de prensa [min]	5	5	5	5	5	5	5	5
Tiempo de enfriamiento [min]	8	8	8	8	8	8	8	8
Temperatura de desmoldeo [°C]	80	80	80	80	80	80	80	80

30 El desarrollo de humo **Ds(4), VOF 4, Ds(máx)** se midió de manera correspondiente a la norma ISO 5659-2 (intensidad de radiación: 50 kW/m², sin llama de encendido).

El comportamiento frente a incendios se midió según UL94 V en barras de la dimensión 127 x 12,7 x X mm (X = espesor de la probeta, es decir 1 o bien 2 mm).

35 Las composiciones así como los resultados de las mediciones están recopilados en la siguiente tabla 2:

Tabla 2:

En cada caso en % en peso	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
A1	60,9	57,8	56,5	53,5	52,7	49,6	48,4	45,3
A2	37,6	35,7	35,0	33,0	32,6	30,7	29,9	28,0
B1	0	0	7	7	0	0	7	7
C3.1	0	0	0	0	13,2	13,2	13,2	13,2
D1	0	5	0	5	0	5	0	5
E1	1	1	1	1	1	1	1	1
PETS G1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
G2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Comportamiento frente a incendios (probetas moldeadas por inyección)								
UL 94 V/ 1 mm								V-0
UL 94 V/ 2 mm								V-0
UL 94 V/ 1 mm								n.a.
UL 94 V/ 2 mm								n.a.
Desarrollo de humo (EN ISO 5659-2: 50 KW m² / (probeta moldeada por inyección, 2 mm de espesor))								
Ds (4) (objetivo para HL2: < 300)	841	726	>1300	732	>1300	591	>1300	783
VOF4 (objetivo para HL2: < 600)	1540	1266	>1500	1537	>1500	1245	>1500	1635
Ds (máx) (objetivo para HL2: < 600)	876	729	>1300	736	>1300	606	>1300	783
Desarrollo de humo (EN ISO 5659-2: 50 KW m² / (probeta de lámina de material compuesto, 1 mm de espesor))								
Ds (4) (objetivo para HL2: < 300)	307	348	389	334	260	265	275	260
VOF4 (objetivo para HL2: < 600)	633	611	677	740	420	494	551	581
Ds (máx) (objetivo para HL2: < 600)	347	412	451	385	303	288	299	314
Las probetas tienen la medida 75 mm x 75 mm. n.a.: no aprobado								

De la tabla 2 resulta que las probetas moldeadas por inyección, fabricadas a partir de las composiciones de acuerdo con los ejemplos B1 a B4 sin agente ignífugo (C3-1), independientemente de la presencia de talco y/o componente B1 no cumplen el requerimiento del desarrollo de humo. Además, las láminas de material compuesto fabricadas a partir de las composiciones de acuerdo con los ejemplos B1 a B4, que no contienen agente ignífugo C3-1, independientemente de la adición de talco y/o componente B1 igualmente no cumplen el requerimiento del desarrollo de humo de acuerdo con la norma EN45545 2 que es:

Ds(4) según la norma ISO 5659-2: < 300,
VOF 4 según la norma ISO 5659-2: < 600 y
Ds(máx) según la norma ISO 5659-2: < 600.

Se muestra incluso que los cuerpos moldeados por inyección a partir de composiciones que contienen componente C3-1 como agente ignífugo (B5 a B8), presentan un desarrollo de humo claramente peor que los cuerpos moldeados por inyección a partir de composiciones que no contienen agente ignífugo (B1 a B4). Sin embargo, sorprendentemente, las láminas de material compuesto a partir de las composiciones B5 a B8 cumplen los requerimientos del desarrollo de humo. Esto es tanto más sorprendente cuando el comportamiento frente a incendios no puede concluirse acerca del desarrollo de gas de humo. Así, los cuerpos moldeados por inyección fabricados a partir de la composición B8, incluso con 1 mm de espesor de la probeta, cumplen los requerimientos de UL 94 -V0, mientras que las correspondientes probetas de lámina de material compuesto, también con 2 mm de espesor, no aprueban el ensayo UL 94.

REIVINDICACIONES

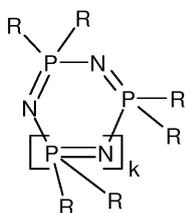
1. Material compuesto de fibras (42),
que presenta al menos una capa de fibras (4, 14, 16) de un material de fibra, que está incrustada en una matriz (8, 18) a base de un plástico termoplástico,
5 en el que la composición de la matriz (8, 18) contiene:

- A) de 60 - 95 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) de 0 a 15 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,
- C) un agente ignífugo que contiene fósforo,
- 10 D) de 0 a 30 partes en peso de talco con un tamaño de partícula promedio d_{50} de 0,1 a 20 μm ,

caracterizado porque

el agente ignífugo que contiene fósforo es uno de los componentes C.1, C.2 o C.3 en la composición y cantidad en cada caso mencionada a continuación:

C.1) de 1,0 - 14,5 partes en peso al menos de un fosfaceno cíclico de acuerdo con la fórmula (X)



(X),

15 en la que

R en cada caso es igual o distinto y representa un resto amina, alquilo C_1 a C_8 , preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, en cada caso eventualmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, alcoxi C_1 a C_8 , preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, cicloalquilo C_5 a C_6 en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, ariloxi C_6 a C_{20} , preferentemente fenoxi, naftiloxi, en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo y/o hidroxilo, aralquilo C_7 a C_{12} , preferentemente fenil-alquilo C_1 a C_4 , en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, o un resto halógeno, preferentemente cloro, o un resto OH,

25 k representa 1 o un número entero de 1 a 10, preferentemente representa un número de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 5, ascendiendo la proporción de trímeros ($k=1$) a del 50 % al 98 % en moles, con respecto al componente C.1,

C.2) de 0,1 a 30 partes en peso de una sal de un ácido fosfínico,

C.3) de 1 a 25 partes en peso de un fosfato oligomérico, en particular de un bis(difenilfosfato) de bisfenol A,

30 y porque la composición de la matriz (8, 18) contiene

E) de 0,05 a 5,00 partes en peso de agente antigoteo,

en donde todas las indicaciones de peso preferentemente están normalizadas de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E en la composición dé como resultado 100.

2. Material compuesto de fibras (42) según la reivindicación 1, en el que la composición de la matriz (8, 18) contiene además:

F) de 0 - 15,0 partes en peso de (co)polímero de vinilo o poli(tereftalato de alquileno),

G) de 0 - 15,0 partes en peso de aditivos,

en donde todas las indicaciones de peso preferentemente están normalizadas de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F+G en la composición dé como resultado 100.

3. Material compuesto de fibras (42) según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la composición de la matriz (8, 18) contiene: C.3) de 7,0 a 16,0 partes en peso de un fosfato oligomérico.

4. Material compuesto de fibras (42) según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los polímeros de injerto B comprenden polímeros de injerto constituidos por:

B.1) de 5 a 95, preferentemente de 30 a 80 partes en peso, de una mezcla constituida por

B.1.1) de 50 a 95 partes en peso de estireno, α -metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con metilo, metacrilato de alquilo C_1 a C_8 , en particular metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C_1 a C_8 , en particular acrilato de metilo, o mezclas de estos compuestos y

B.1.2) de 5 a 50 partes en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilatos de alquilo C_1 - C_8 , en particular

metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C₁ a C₈, en particular acrilato de metilo, anhídrido maleico, maleinimidias alquil(C₁-C₄)- o fenil-N-sustituidas o mezclas de estos compuestos en

B.2) de 5 a 95, preferentemente de 20 a 70 partes en peso de una base de injerto que contiene caucho, seleccionada de cauchos de butadieno, cauchos de acrilato y cauchos de acrilato de silicona.

- 5 5. Material compuesto de fibras (42) según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la capa de fibras (4, 14, 16) está configurada como capa de fibras unidireccional, como capa de tejido o capa de tela, como género de punto, tejido de punto de trama o trenzado o como fibra larga en forma de esteras de fibras irregulares o materiales no tejidos o como combinación de los mismos.
- 10 6. Material compuesto de fibras (42) según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el material de fibra comprende fibras de uno o varios de los siguientes tipos de fibra: fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de basalto, fibras de aramida, fibras de polímero de cristal líquido, fibras de poli(sulfuro de fenileno), fibras de polietercetona, fibras de polieteretercetona, fibras de polieterimida.
- 15 7. Material compuesto de fibras (42) según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el contenido en volumen del material de fibra en el volumen total del material compuesto de fibras se encuentra en el intervalo del 30 % al 60 % en volumen, preferentemente en el intervalo del 40 % al 55 % en volumen.
8. Material compuesto de fibras (42) según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el material compuesto de fibras se encuentra en forma de una chapa de material compuesto de fibras (2, 12, 48).
9. Material compuesto de fibras (42) según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la chapa de material compuesto de fibras (2, 12, 48) presenta un espesor en el intervalo de 0,5 a 3 mm, preferentemente de 1 a 2 mm.
- 20 10. Material compuesto de fibras (42) según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el material compuesto de fibras (42) o bien la chapa de material compuesto de fibras presenta las siguientes propiedades:
- | | |
|------------------------------------|---------|
| Ds(4) según la norma ISO 5659-2: | < 300, |
| VOF 4 según la norma ISO 5659-2: | < 600 y |
| Ds(máx) según la norma ISO 5659-2: | < 600. |
- 25 11. Uso de un material compuesto de fibras según una de las reivindicaciones 1 a 10 para una pieza de construcción para un vehículo sobre carriles, en particular para un vehículo sobre carriles para el transporte de personas.
12. Procedimiento para la fabricación de un material compuesto de fibras según una de las reivindicaciones 1 a 10,
- 30 - en el que a partir de al menos una capa de fibras (4, 14, 16) de un material de fibra y de capas de plástico dispuestas en los dos lados de la capa de fibras (4, 14, 16) de al menos una lámina de plástico (30) se forma una estructura de capas (36) de capas dispuestas una sobre otra y
- en el que la estructura de capas (36) se comprime con acción de presión y de calor para dar un material compuesto de fibras (42),
- presentando la lámina de plástico (30) una composición que corresponde a la matriz (8, 18) del material compuesto de fibras según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 35

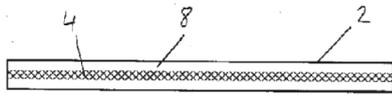


Fig. 1

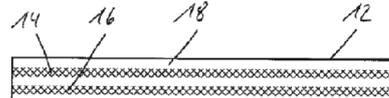


Fig. 2

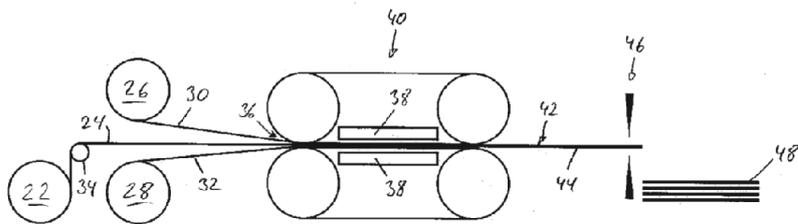


Fig. 3