

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 785**

51 Int. Cl.:

C08L 69/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2011** **E 11183074 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013** **EP 2574642**

54 Título: **Composiciones de PC/ABS ignífugas con buena resistencia al choque, fluencia y resistencia a productos químicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**TASCHNER, VERA;
ECKEL, THOMAS;
WITTMANN, DIETER;
KLEWPATINOND, PAUL y
PRIEST, PIERRE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 440 785 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de PC/ABS ignífugas con buena resistencia al choque, fluencia y resistencia a productos químicos

La presente invención se refiere a masas de moldeo ignífugas de policarbonatos y polimerizados de injerto, que presentan además de un buen comportamiento de fluencia una buena resistencia al choque (al impacto) y una alta resistencia a productos químicos con una clasificación UL94V-0 a 1,5 mm. Estas masas de moldeo son adecuadas particularmente para piezas de carcasa de pared fina en el campo de la electricidad y electrónica.

En el documento US 5120778 se describe una composición de policarbonato ignífuga con mejor resistencia al choque que contienen resina de policarbonato, ftalimida halogenada y oligocarbonato halogenado como agentes ignífugos, PTFE (politetrafluoroetileno) como agentes antigoteo y un caucho de olefina modificado por injerto, en donde el caucho de olefina modificado por injerto es un polímero de injerto de uno o varios ácidos dicarboxílicos insaturados o de un anhídrido de ácido de los mismos basado en una base de injerto de copolímero olefínico.

Del documento EP 494602 A2 se conocen masas de moldeo de PC/ABS termoplásticas no ignífugas pigmentadas, con el 1-9 % de un copolímero olefínico injertado, en donde el copolímero olefínico injertado es un polímero de injerto de uno o varios ácidos dicarboxílicos insaturados o del anhídrido de ácido(s) sobre un esqueleto de un copolímero injertado.

En el documento US 5087524 no se dan a conocer composiciones de resina termoplásticas que contienen policarbonato aromático y del 0,5 al 5 % de un modificador que contiene anhídrido, en donde no se dan a conocer los terpolímeros olefínicos que contienen anhídrido especiales así como las composiciones según la presente invención.

De las solicitudes JP 2001294742 A, JP 08188708 A, JP 3212468 B2 y JP 63156850 se describen composiciones de policarbonato no ignífugas que contienen copolímeros de anhídrido de etileno-propileno-ácido maleico.

Fue objetivo de la presente invención, por tanto, proporcionar masas de moldeo de policarbonato que presenten una buena resistencia al impacto, fluencia y resistencia a productos químicos al mismo tiempo que buen comportamiento de protección frente a la llama.

De forma sorprendente se ha encontrado que se obtienen las propiedades anteriormente citadas si se usa un copolímero de etileno-propileno-octeno-anhídrido de ácido maleico en mezclas de PC/ABS ignífugas.

Las masas de moldeo compuestas se caracterizan por propiedades mecánicas mejoradas como gran resistencia al impacto en relación con una buena fluencia y mayor resistencia a productos químicos, sin efectos negativos sobre el comportamiento ignífugo.

Son objeto de la invención masas de moldeo ignífugas, termoplásticas que contienen

A) de 50,0 a 90,0 partes en peso, preferiblemente de 52,0 a 80,0 partes en peso, con especial preferencia de 54,0 a 75,0 partes en peso de al menos un policarbonato aromático,

B) de 4,0 a 14,0 partes en peso, preferiblemente de 5,0 a 12,0 partes en peso, con especial preferencia de 7,0 a 11,0 partes en peso de al menos un polimerizado de injerto,

C) de 0,0 a 15,0 partes en peso, preferiblemente de 1,0 a 10,0 partes en peso, con especial preferencia de 2,0 a 8,0 partes en peso de (co)polimerizado de vinilo,

D) de 1,0 a 20,0 partes en peso, preferiblemente de 5,0 a 18,0 partes en peso, más preferiblemente de 6,0 a 16,0 partes en peso, con especial preferencia de 9,0 a 15,0 partes en peso, de al menos un agente ignífugo que contiene fósforo,

E) de 0,5 a 5,0 partes en peso, preferiblemente de 0,75 a 3,5 partes en peso, más preferiblemente de 0,5 a 2,5 partes en peso, con especial preferencia de 1,0 a 2,0 partes en peso, de al menos un terpolímero de alfa-olefina modificado con anhídrido sin caucho,

F) de 0,0 a 25,0 partes en peso, preferiblemente de 5,0 a 20,0 partes en peso, con especial preferencia de 12,0 a 18,0 partes en peso de al menos una carga,

G) de 0 a 10,0 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 8,0 partes en peso, con especial preferencia de 1,0 a 6,0 partes en peso de otros aditivos habituales,

alcanzando la suma de partes en peso de los componentes A) a F) a 100 partes en peso.

Masas de moldeo especialmente preferidas contienen como componente G) además de otros aditivos opcionales una poliolefina fluorada en 0,05 a 5,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 2,0 partes en peso, con especial preferencia de 0,3 a 1,0 parte en peso.

Masas de moldeo especialmente preferidas contienen como componente G) además de otros aditivos opcionales un agente de desmoldeo, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, en 0,1 a 1,5 partes en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,0 partes en peso, con especial preferencia de 0,3 a 0,8 partes en peso.

- 5 Masas de moldeo especialmente preferidas contienen como componente G) además de otros aditivos opcionales al menos un estabilizador, por ejemplo, seleccionado del grupo de fenoles estéricamente impedidos, fosfitos así como mezclas de los mismos y con especial preferencia Irganox® B900, en 0,01 a 0,4 partes en peso, preferiblemente de 0,03 a 0,3 partes en peso, con especial preferencia de 0,06 a 0,2 partes en peso.

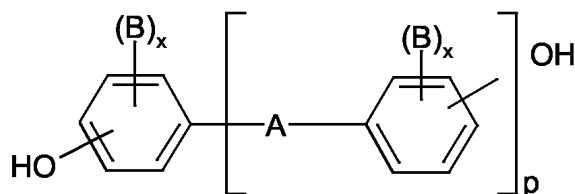
Adicionalmente es especialmente preferida como componente G la combinación de tres aditivos previamente citados, PTFE, tetraestearato de pentaeritritol e Irganox B900.

10 Componente A

- Policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con la invención según el componente A son conocidos de la bibliografía o se pueden preparar según procedimientos conocidos de 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 1495626, DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714544, DE-A 3000610, DE-A 3832396; para la preparación de poliester carbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3007934).

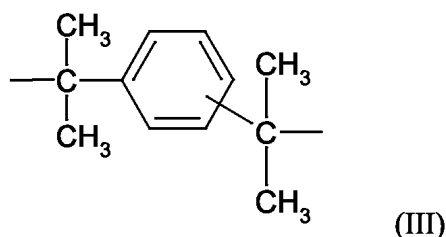
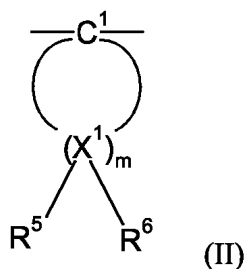
- La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante transformación de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno y/o con halogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de capa límite de fases, dado el caso con uso de interruptores de cadena, por ejemplo, monofenoles y dado el caso con uso de ramificadores trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles, por ejemplo, con carbonato de difenilo.

- 25 Difenoles para la preparación de policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos son preferiblemente aquellos de fórmula (I)



en donde

- 30 A es un enlace simple, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contienen dado el caso heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



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

x es respectivamente independientemente uno de otro 0, 1 ó 2,

p es 1 ó 0, y

5 R⁵ y R⁶ son seleccionables individualmente para cada X¹, significan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ es carbono y

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

10 Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)-éter, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados bromados en el núcleo y/o derivados clorados en el núcleo.

15 Son difenoles especialmente preferidos 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol-A, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados 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. De forma particular se prefiere 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A).

Se pueden usar difenoles individualmente o como mezclas discrecionales. Los difenoles son conocidos de la bibliografía o se pueden obtener según procedimientos conocidos de la bibliografía.

20 Para la preparación de policarbonatos termoplásticos aromáticos son interruptores de cadena adecuados, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2842005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de carbono en total en los sustituyentes alquilo, como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que se van a usar se encuentra en general entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles referido a la suma en moles de los difenoles usados respectivamente.

Los policarbonatos termoplásticos, aromáticos presentan pesos moleculares ponderados medios (Pm, medidos por GPC (cromatografía de permeación en gel con patrón de policarbonato) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 24.000 a 32.000 g/mol.

30 Los policarbonatos termoplásticos aromáticos pueden estar ramificados de forma conocida, y en concreto preferiblemente mediante la inclusión del 0,05 al 2,0 % en moles, referido a la suma de los difenoles usados, en compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más grupos fenólicos. Se prefiere usar policarbonatos lineales, más preferiblemente basados en bisfenol A.

35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como también copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención según el componente A se pueden usar también del 1 al 25 % en peso, preferiblemente del 2,5 al 25 % en peso, referido a la cantidad total de difenoles que se van a usar, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3419634) y se pueden preparar según procedimientos conocidos en la bibliografía. Son igualmente adecuados copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano; la preparación de policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 3334782.

Son policarbonatos preferidos además de los homopolicarbonatos de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en moles, referido a las sumas en moles de difenoles, otros difenoles citados preferiblemente o con especial preferencia, de forma particular 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

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

Son especialmente preferidas mezclas de dicloruros de diácido de ácido isoftálico y de ácido tereftálico en relación entre 1:20 y 20:1.

50 En la preparación de poliester carbonatos se usa conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carboxílico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

Como interruptores de cadena para la preparación de poliester carbonatos aromáticos se tienen en cuenta además de los monofenoles ya citados también sus ésteres de ácido clorocarbónico así como los cloruros de ácido de ácidos

monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar sustituidos dado el caso con grupos alquilo C_1 a C_{22} o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácido monocarboxílicos C_2 a C_{22} alifáticos.

La cantidad de interruptores de cadena es respectivamente del 0,1 al 10 % en moles, referido en el caso de interruptores de cadena fenólicos a mol de difenilo y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a mol de dicloruro de ácido dicarboxílico.

En la preparación de poliester carbonatos aromáticos se puede usar adicionalmente uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como también estar ramificados de forma conocida (véase a tal efecto los documentos DE-A 2940024 y DE-A 3007934), prefiriéndose poliester carbonatos lineales.

Como agentes de ramificación se pueden usar, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri- o polifuncionales, como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico, tetracloruro de 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico o tetracloruro de ácido piomelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (referido a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri- o polihidroxílicos, como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, Tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxifenil-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxifenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles referido a los difenoles usados. Agentes de ramificación fenólicos pueden presentarse con los difenoles; agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden incorporarse junto con los dicloruros de ácido.

En los poliester carbonatos termoplásticos, aromáticos puede variarse discrecionalmente la proporción de unidades estructurales de carbonato. Preferiblemente la proporción de grupos carbonato es hasta del 100 % en moles, de forma particular hasta el 80 % en moles, con especial preferencia hasta el 50 % en moles, referido a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la proporción de ésteres como también de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o estar distribuido estáticamente en el policondensado.

Los policarbonatos y poliester carbonatos termoplásticos aromáticos se pueden usar solos o en mezcla discrecional.

Componente B

Los polimerizados de injerto B comprenden, por ejemplo, polimerizados de injerto con propiedades elásticas de caucho, que se obtienen esencialmente 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 ejemplo polimerizados como se describen, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/1, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, páginas 393-406 y en C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, Londres 1977.

Polimerizados B preferidos se reticulan parcialmente y poseen contenido en gel (medidos en tolueno) por encima del 20 % en peso, preferiblemente por encima del 40 % en peso, de forma particular por encima del 60 % en peso.

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

Polimerizados de injerto B preferidos comprenden polimerizados de injerto de:

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

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 - C_8 , de forma particular metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C_1 - C_8 , de forma 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 , de forma particular acrilato de metilo, anhídrido de ácido maleico, malenimida sustituidas con alquilo C_1 - C_4 o fenilo-N o mezclas de estos compuestos,

B.2) de 5 a 95, preferiblemente de 20 a 70 partes en peso de un sustrato de injerto que contiene caucho.

Preferiblemente el sustrato de injerto presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de -10 °C.

Es especialmente preferido un sustrato de injerto basado en un caucho de polibutadieno.

Polimerizados de injerto B preferidos son, por ejemplo, polibutadienos injertados con estireno y/o acrilonitrilo y/o ésteres de alquilo del ácido (met)acrílico, copolimerizados de butadieno/estireno y cauchos de acrilato; es decir,

copolimerizados del tipo descrito en el documento DE-OS 1694173 (= US-PS 3564077); ésteres de alquilo del ácido acrílico o metacrílico, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno y/o polibutadienos injertadas con alquilestiroles, copolimerizados de butadieno/estireno o butadieno/acrilonitrilo, poliisobutenos o poliisoprenos como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-OS 2348377 (= US-PS 3919353).

5 Polimerizados de injerto B especialmente preferidos son polimerizados de injerto que se obtienen mediante reacción de injerto de

10 I. del 10 al 70, preferiblemente del 15 al 50, de forma particular del 20 al 40 % en peso, referido al producto de injerto, de al menos un éster de ácido (met)acrílico o de 10 a 70, preferiblemente del 15 al 50, de forma particular del 20 al 40 % en peso de una mezcla del 10 al 50, preferiblemente del 20 al 35 % en peso, referido a la mezcla, de acrilonitrilo o éster de ácido (met)acrílico y del 50 al 90, preferiblemente del 65 al 80 % en peso, referido a la mezcla, de estireno

II. del 30 al 90, preferiblemente del 40 al 85, de forma particular del 50 al 80 % en peso, referido al producto de injerto, de un polimerizado de butadieno con al menos el 50 % en peso referido a II, de restos butadieno como sustratos de injerto.

15 La proporción en gel de este sustrato de injerto II es preferiblemente de al menos el 70 % en peso (medido en tolueno), el grado de injerto G es del 0,15 al 0,55 y el diámetro de partícula medio d_{50} del polimerizado de injerto B de 0,05 a 2, preferiblemente de 0,1 a 0,6 μm .

20 Ésteres de ácido (met)acrílico I son ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico y alcoholes monohidroxílicos con 1 a 18 átomos de C. Son especialmente preferidos ésteres metílicos de ácido metacrílico, éster etílico de ácido metacrílico y éster propílico de ácido metacrílico.

25 El sustrato de injerto II puede contener además de restos butadieno hasta el 50 % en peso, referido al compuesto II, restos de otros monómeros etilénicamente insaturados como estireno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 4 átomos de C en el componente alcohol (como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), ésteres de vinilo y/o viniléteres. Los sustratos de injerto II preferidos se componen de polibutadieno puro.

Debido a que, como es conocido, en la reacción de injerto se injertan los monómeros de injerto de forma no completamente en el sustrato de injerto, se entienden de acuerdo con la invención con polimerizados de injerto B también aquellos productos que se obtienen mediante polimerización de monómeros de injerto en presencia de sustratos de injerto.

30 El grado de injerto G designa la relación en peso de monómeros de injerto injertados en el sustrato de injerto y es adimensional.

El tamaño de partícula medio d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente el 50 % en peso de las partículas. Se puede determinar mediante medidas de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. polymere 250 (1972), 782-796).

35 La temperatura de transición vítrea se determina mediante termoanálisis de diferencia dinámica (DSC) según la norma DIN EN 61006 con una velocidad de calentamiento de 10 K/min con definición de T_g como temperatura de punto medio (procedimiento de la tangente).

Otros polimerizados de injerto B preferidos son, por ejemplo, también polimerizados de injerto de

40 (a) del 20 al 90 % en peso, referido a B, de caucho de acrilato como sustrato de injerto y

(b) del 10 al 80 % en peso, referido a B, de al menos un monómero polimerizable, etilénicamente insaturado, cuyo o cuyos homo- y/o copolimerizados que se generan en ausencia de a) tendrían una temperatura de transición vítrea superior a 25 °C, como monómeros de injerto.

45 El sustrato de injerto de caucho de acrilato tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea menor de -20 °C, preferiblemente menor de -30 °C.

Los cauchos de acrilato (a) del polimerizado B son preferiblemente polimerizados de ésteres de alquilo de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, referido a (a), de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres de alquilo C_1 - C_8 , por ejemplo, ésteres de metilo, etilo, n-butilo, n-octilo y de 2-etilhexilo así como mezclas de estos monómeros.

50 Para la reticulación se pueden copolimerizar monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros reticulados son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20

átomos de C como, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo, compuestos heterocíclicos poliinsaturados como, por ejemplo, cianurato de trivinilo y de trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

- 5 Monómeros de reticulación preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

Monómeros de reticulación especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trivinilo, triacrilolilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos.

La cantidad de monómeros de reticulación es preferiblemente del 0,02 al 5, de forma particular del 0,05 al 2 % en peso, referido al sustrato de injerto (a)

- 10 En monómeros de reticulación cíclicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar por debajo del 1 % en peso del sustrato de injerto (a).

“Otros” monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados preferidos, que pueden servir además del éster de ácido acrílico dado el caso para la preparación del sustrato de injerto (a), son por ejemplo acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil- C_1 - C_5 -alquiléteres, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos como sustrato de injerto (a) son polimerizados en emulsión, que presentan un contenido en gel de al menos el 60 % en peso.

- 15 Otros sustratos de injerto adecuados son cauchos de silicona con posiciones activas al injerto y un contenido en gel de al menos el 40 % (medidos en dimetilformamida), se describen en las publicaciones DE 3704657, DE 3704655, DE 3631540 y DE 3631539.

20 Componente C

El componente C comprende uno o varios (co)polimerizados de vinilo termoplásticos.

Son adecuados como (co)polimerizados de vinilo polimerizados de al menos un monómero del grupo de vinilaromatos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. De forma particular son adecuados (co)polimerizados de

- 25 C.1.1 1 de 50 a 99, preferiblemente de 60 a 80 partes en peso de vinilaromatos y/o vinilaromatos sustituidos en el núcleo como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo (C_1 - C_8) ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

- 30 C.1.2 de 1 a 50, preferiblemente de 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres de alquilo (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, como ácido maleico y/o derivados como anhídridos e imidas, ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida).

Los (co)polimerizados de vinilo se encuentran libres de riesgo, son termoplásticos y están libres de caucho. Es especialmente preferido el copolimerizado de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

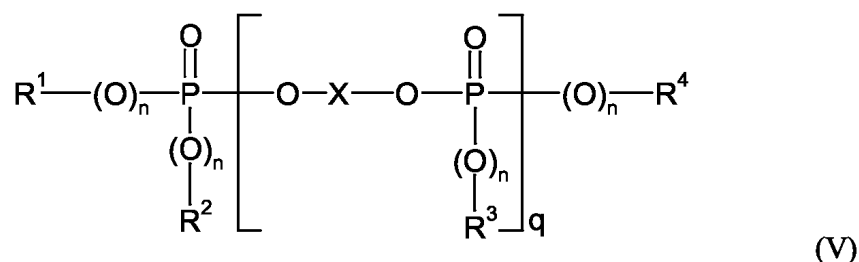
- 35 Los (co)polimerizados según C son conocidos y se pueden preparar mediante polimerización por radicales, de forma particular mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o en masa. Los (co)polimerizados poseen preferiblemente pesos molecular medios P_m (media ponderada, determinada mediante dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000 g/mol, con especial preferencia entre 100.000 y 150.000 g/mol.

- 40 En una forma de realización especialmente preferida C es un copolimerizado del 77 % en peso de estireno y del 23 % en peso de acrilonitrilo con un peso molecular medio ponderado P_m de 130.000 g/mol.

Componente D

Agentes ignífugos D que contienen fósforo en el sentido de acuerdo con la invención se seleccionan preferiblemente del grupo de ésteres de ácido fosfórico y fosfónico monoméricos y oligoméricos, aminas de fosfonato y fosfaceno, en donde se puede usar también mezclas de varios componentes seleccionados de uno o de distintos de estos grupos como agentes ignífugos. También se pueden usar otros compuestos de fósforo sin halógeno no citados especialmente en este documento, solos o en combinación discrecional con otros compuestos de fósforo sin halógeno.

- 45 Ésteres de ácido fosfórico o fosfónico mono- y oligoméricos preferidos son compuestos de fósforo de fórmula general (V)



en la que

- 5 R1, R2, R3 y R4, independientemente unos de otros, significan cada uno alquilo C1 a C8 dado el caso halogenado, cicloalquilo C5 a C6, arilo C6 a C20 o aralquilo C7 a C12 cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C1 a C4 y/o halógeno, preferiblemente cloro o bromo,

n significa independientemente uno de otro, 0 ó 1,

q significa de 0 a 30 y

- 10 X significa un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter.

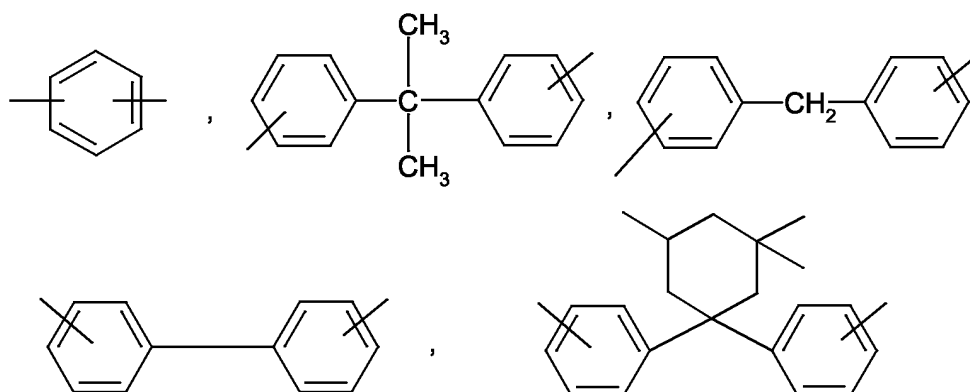
Preferiblemente R1, R2, R3 y R4 representan independientemente uno de otro, alquilo C1 a C4, fenilo, naftilo o fenilalquilo C1-C4. Los grupos aromáticos R1, R2, R3 y R4 pueden estar sustituidos por su parte con grupos halógeno y/o alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C1-C4. Restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

- 15 X en la fórmula (V) significa preferiblemente un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C. Estos se derivan preferiblemente de difenoles de fórmula (I).

n en la fórmula (V) puede ser independientemente uno de otro, 0 ó 1, preferiblemente n es 1.

- 20 q representa valores de números enteros de 0 a 30, preferiblemente de 0 a 20, con especial preferencia 0 a 10, en el caso de mezclas para valores promedio de 0,8 a 5,0, preferiblemente de 1,0 a 3,0, más preferiblemente de 1,05 a 2,00, y con especial preferencia de 1,08 a 1,60.

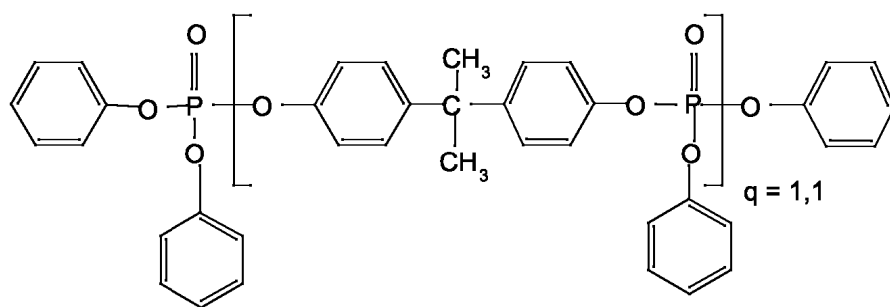
X representa con especial preferencia



- 25 o sus derivados clorados o bromados, de forma particular X se deriva de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. Con especial preferencia X se deriva de bisfenol A.

Compuestos de fósforo de fórmula (V) son de forma particular fosfato de tri-butilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri(isopropilfenilo), oligofosfato puenteado con resorcina y oligofosfato puenteado con bisfenol A. El uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (V) que se derivan de bisfenol A es especialmente preferido.

- 30 Es el más preferido como componente D oligofosfato basado en bisfenol A según la fórmula (Va).



(Va)

Los compuestos de fósforo según el componente D son conocidos (véase, por ejemplo, los documentos EP-A 0363608, EP-A 0640655) o se pueden preparar según procedimientos conocidos de forma análoga (por ejemplo, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 18, página 301 y siguientes. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 12/1, página 43; Beilstein tomo 6, página 177).

Como componente D de acuerdo con la invención se pueden usar también mezclas de fosfatos con distinta estructura química y/o con la misma estructura química y distinto peso molecular.

Preferiblemente se usan mezclas con la misma estructura y distinta longitud de cadena, tratándose el valor q dado del valor q medio. El valor q medio se determina mediante la determinación por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) a 40 °C en una mezcla de acetonitrilo y agua (50:50) de la composición del compuesto de fósforo (distribución de peso molecular) y de ahí se calculan los valores medios para q.

Adicionalmente se pueden usar fosfonatoaminas y fosfacenos como se describen en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105, como agentes ignífugos.

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

Si se dotan con inhibición de llama las composiciones de acuerdo con la invención está contenido preferiblemente de forma adicional un agente antigoteo, preferiblemente politetrafluoroetileno (PTFE).

Componente E

El componente E en el sentido de la presente invención es un terpolímero de alfa-olefina modificado con anhídrido sin caucho, en donde el anhídrido es un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

El anhídrido se selecciona preferiblemente del grupo que comprende anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido fumárico y anhídrido de ácido itacónico así como sus mezclas.

Se prefiere especialmente el anhídrido anhídrido de ácido maleico.

El terpolímero de alfa-olefina contiene preferiblemente componentes seleccionados del grupo que se compone de etileno, 1-propeno, 1-butenio, 1-isobutenio, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, así como mezclas de estos.

Con especial preferencia el terpolímero contiene como componentes etileno, 1-propeno y 1-octeno.

El terpolímero modificado con anhídrido sin caucho se caracteriza porque la composición contiene

E1) del 90,0 al 98,0 % en peso, preferiblemente del 92,0 al 97,5 % en peso, con especial preferencia del 94,0 al 97,0 % en peso de terpolímero y

E2) del 2,0 al 10,0 % en peso, preferiblemente del 2,5 al 8,0 % en peso, y con especial preferencia del 3,0 al 6,0 % en peso de anhídrido.

El terpolímero modificado con anhídrido sin caucho presenta preferiblemente un peso molecular Pm de 2000 a 10000 g/mol, preferiblemente de 2500 a 8000 g/mol, con especial preferencia de 3000 a 6000 g/mol determinado mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) en triclorobenceno como disolvente con poliestireno como patrón.

La parte olefínica E1) del terpolímero modificado con anhídrido se caracteriza preferiblemente porque

la proporción de etileno es del 96,0 al 80,0 % en peso, más preferiblemente del 92,0 al 84,0 % en peso;

la proporción de propileno del 2,0 al 10,0 % en peso, más preferiblemente del 4,0 al 8,0 % en peso; y

la proporción de octeno del 2,0 al 10,0 % en peso, más preferiblemente del 4,0 al 8,0 % en peso.

Componente F)

- 5 El componente F comprende cargas de refuerzo y de no refuerzo. Ejemplos de cargas de refuerzo son esferas de vidrio, mica, silicatos, cuarzo, talco, dióxido de titanio, wolastonita, así como ácidos silícicos pirogénicos o precipitados con superficies BET de al menos 50 m²/g (según norma DIN 66131/2).

10 Las cargas de ácido silícico citadas pueden tener carácter hidrófilo o hacerse hidrófobas según procedimientos conocidos. Para ello se hace referencia, por ejemplo, a la publicación alemana DE 3839900 A1, cuya revelación pertinente debe ser parte de la presente solicitud.

Ejemplos de cargas no de refuerzo son cuarzo en polvo, tierra de diatomeas, silicato de calcio, silicato de circonio, zeolitas, polvo de óxido metálico como óxido de aluminio, de titanio, de hierro o de cinc, silicato de bario, sulfato de bario, carbonato de calcio, yeso, polvo de politetrafluoroetileno.

- 15 Adicionalmente se pueden usar como cargas de refuerzo componentes en fibra como fibras de vidrio y fibras de plástico. La superficie BET de estas cargas se encuentra preferiblemente por debajo de 50 m²/g (según DIN 66131/2).

Cargas y sustancias de refuerzo preferidas son talco, fibras de vidrio, silicatos, cuarzo, dióxido de titanio y wolastonita.

Es especialmente preferido talco como carga.

- 20 En una forma de realización alternativa puede considerarse el uso de polvos inorgánicos de partícula fina, que se componen preferiblemente de al menos un compuesto polar de uno o varios metales del 1º a 5º grupos principales o del 1º al 8º grupos principales del sistema periódico, preferiblemente del 2º al 5º grupo principal o del 4º al 8º grupo principal, con especial preferencia del 3º al 5º grupo principal o del 4º al 8º grupo secundario con al menos un elemento seleccionado de oxígeno, hidrógeno, azufre, fósforo, boro, carbono, nitrógeno o silicio.

- 25 Compuestos preferidos son, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, óxidos que contienen agua, sulfatos, sulfitos, sulfuros, carbonatos, carburos, nitratos, nitritos, nitruros, boratos, silicatos, fosfatos, hidruros, fosfitos o fosfonatos.

- 30 Preferiblemente los polvos inorgánicos de partícula fina se componen de óxidos, fosfatos, hidróxidos, preferiblemente de TiO₂, SiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, bohemita, ZrO₂, Al₂O₃, fosfatos de aluminio, óxidos de hierro, además de TiN, WC, AlO(OH), Sb₂O₃, óxidos de hierro, NaSO₄, óxidos de vanadio, borato de cinc, silicatos como silicatos de Al, silicatos de Mg, silicatos de una, dos, tres dimensiones. Son igualmente de utilidad mezclas y compuestos dopados.

Adicionalmente pueden modificarse en superficie estas partículas de escala nanométrica con moléculas orgánicas para conseguir una mejor compatibilidad con los polímeros. De este modo se pueden generar superficies hidrófobas o hidrófilas.

- 35 Son especialmente preferidos óxidos de aluminio que contienen hidrato, por ejemplo, bohemita o TiO₂.

Los diámetros de partícula medios de nanopartículas son menores de 200 nm, preferiblemente menores de 150 nm, de forma particular de 1 a 100 nm.

Tamaño de partícula y diámetro de partícula significa siempre el diámetro de partícula medio d₅₀, determinado por medidas de ultracentrífugas según W. Scholtan y col., Kolloid-Z. und Z. polymere 250 (1972), páginas 782-796.

- 40 Los compuestos inorgánicos pueden obtenerse como polvo, pastas, soles, dispersiones o suspensiones. Mediante precipitación se pueden obtener polvos a partir de dispersiones, soles o suspensiones.

- 45 Los polvos se pueden incorporar según procedimientos habituales a las masas de moldeo termoplásticas, por ejemplo, mediante amasado directo o extrusión de masas de moldeo y los polvos inorgánicos de partícula fina. Procedimientos preferidos representan la preparación de una mezcla madre, por ejemplo, en aditivos ignífugos y al menos un componente de las masas de moldeo de acuerdo con la invención en monómeros o disolventes, o la coprecipitación de un componente termoplástico y los polvos inorgánicos de partícula fina, por ejemplo, mediante coprecipitación de una emulsión acuosa y los polvos inorgánicos de partícula fina, dado el caso en forma de dispersiones, suspensiones, pastas o soles de materiales inorgánicos de partícula fina.

Componente G (otros aditivos)

La composición puede contener otros aditivos de polímero habituales como sinergistas ignífugos, agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de clases de sustancias de poliolefinas fluoradas, de siliconas así como fibras de aramida), agentes de deslizamiento y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes nucleantes, estabilizantes, antiestáticos (por ejemplo, negros de carbón conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono así como antiestáticos orgánicos como polialquilenéteres, sulfonatos de alquilo o polímeros que contienen poliamida) así como cargas y pigmentos.

De forma particular se usa como agente antigoteo politetrafluoroetileno (PTFE) o composiciones que contienen PTFE como, por ejemplo, mezclas madre de PTFE con polímeros o copolímeros que contienen estireno o metacrilato de metilo, como polvo o como mezcla coagulada, por ejemplo, con componente B.

Las poliolefinas fluoradas usadas como agentes antigoteo son de alto peso molecular y poseen temperaturas de transición vítrea superiores a -30°C , por lo general superiores a 100°C , contenidos de flúor preferiblemente del 65 al 76, de forma particular del 70 al 76 % en peso, de diámetros de partícula medio d_{50} de 0,05 a 1000, preferiblemente de 0,08 a 20 μm . En general las poliolefinas fluoradas presentan una densidad de 1,2 a 2,3 g/cm^3 . Poliolefinas fluoradas preferidas son politetrafluoretileno, poli(fluoruro de vinilideno), copolimerizados de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno y copolimerizados de etileno/tetrafluoroetileno. Las poliolefinas fluoradas son conocidas (véase "Vinyl and Related polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1962, páginas 484-494; "Fluoropolymers" de Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, tomo 13, 1970, páginas 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, tomo 47, n° 10 A, Octubre de 1970, Mc Graw-Hill, Inc., Nueva York, páginas 134 y 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Octubre de 1975, tomo 52, n° 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., Nueva York, páginas 27, 28 y 472 y documentos US-PS 3671487, 3723373 y 3838092).

Estas se pueden preparar según procedimientos conocidos, de este modo por ejemplo mediante polimerización de tetrafluoroetileno en medio acuoso con un catalizador que forma radicales libres, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio a presiones de 7 a 71 kg/cm^2 y a temperaturas de 0 a 200°C , preferiblemente a temperaturas de 20 a 100°C . (véase mayores detalles, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 2393967). Según cada forma de uso la densidad de estos materiales puede encontrarse entre 1,2 y 2,3 g/cm^2 , encontrándose los tamaños de partícula medios entre 0,05 y 1000 μm .

Las poliolefinas fluoradas preferidas de acuerdo con la invención presentan diámetros de partícula medios de 0,05 a 20 μm , preferiblemente de 0,08 a 10 μm , y una densidad de 1,2 a 1,9 g/cm^3 .

Poliolefinas D fluoradas que se pueden usar en forma de polvo, adecuadas son polimerizados de tetrafluoroetileno con diámetros de partícula medios de 100 a 1000 μm y densidades de 2,0 g/cm^3 a 2,3 g/cm^3 . Polvos de polimerizado de tetrafluoroetileno adecuados son productos comerciales y se ofertan, por ejemplo, por la compañía DuPont con el nombre comercial Teflon®.

Como estabilizadores según el componente G se usan preferiblemente fenoles estéricamente impedidos y fosfitos o sus mezclas como, por ejemplo, Irganox® B900 (BASF). Se usa tetraestearato de pentaeritritol preferiblemente como agente de desmoldeo.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención, que contienen los componentes A a F y dado el caso otros aditivos G conocidos como estabilizadores, colorantes, pigmentos, agentes de deslizamiento y agentes de desmoldeo, agentes nucleantes así como antiestáticos se preparan mezclando los respectivos componentes de forma conocida y componiendo en fase fundida o extruyendo en fase fundida a temperaturas de 200°C a 330°C en equipos habituales como amasadoras internas, extrusores y extrusores de doble husillo.

Es objeto de la presente invención por tanto también un procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas, que contienen los componentes A a F así como dado el caso aditivos G, que se componen en fase fundida o se extruyen en fase fundida tras mezcla a temperaturas de 200°C a 330°C en equipos habituales.

La mezcla de componentes individuales puede realizarse de forma conocida tanto sucesivamente como también simultáneamente, y en concreto tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como también a mayor temperatura.

Las masas de moldeo de la presente invención se pueden usar para la producción de cuerpos de moldeo de cualquier tipo. De forma particular se pueden producir cuerpos de moldeo mediante moldeo por inyección. Ejemplos de cuerpos de moldeo que se pueden producir son: piezas de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo, para equipos domésticos, como equipos de TV y HiFi, máquinas de café, mezcladores, máquinas de oficina como monitores o impresoras, o pacas de cubierta para el sector de la construcción y piezas para el sector de los vehículos pesados. Estas se usan además en el campo de la electrónica ya que presentan buenas propiedades eléctricas.

Son especialmente adecuadas las masas de moldeo para la producción de piezas de carcasa de pared fina en el campo de la electricidad y electrónica.

Una forma adicional de procesamiento es la producción de cuerpos de moldeo mediante conformación por soplado o mediante embutición en profundidad a partir de placas o láminas previamente producidas.

Producción y ensayo de masas de moldeo

5 Se componen y granulan en un extrusor de dos husillos (ZSK-25) (compañía Werner und Pfleiderer) las sustancias de uso indicadas en la tabla 1 o tabla 2 con un índice de revoluciones de 225 rpm y una conversión de 20 kg/h con una temperatura de máquinas de 260 °C. Los gránulos acabados se procesan en una máquina de moldeo por inyección dando probetas correspondientes (temperatura de masa 240 °C, temperatura de máquina 80 °C, velocidad frontal de flujo 240 mm/s).

Para la caracterización de propiedades de probetas se emplearon los siguientes procedimientos:

La fluencia se determinó según ISO 11443 (viscosidad en fase fundida).

10 La resistencia al choque ak se midió según ISO 180/1A en una varilla de ensayo entallada moldeada por una parte de dimensiones 80x10x4 mm.

La resistencia al choque ak se midió según ISO 180/1U en una varilla de ensayo entallada moldeada por una parte de dimensiones 80x10x4 mm.

La fluencia en fase fundida (MVR) se valoró en función de la velocidad de flujo volumétrico en fase fundida (MVR) medida según ISO 1133 a una temperatura de 240 °C y con una carga de troquel de 5 kg.

15 El comportamiento frente al fuego se mide según UL 94V en varillas de dimensiones 127 x 12,7 x 1,5 mm.

El comportamiento de ESC se midió según ISO 4599 (ensayo Environmental Stress Cracking (ESC)) a 2,4 % de alargamiento de fibras limítrofes en aceite hidráulico Energol HLP-150.

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar adicionalmente la invención.

Ejemplos

20 Componente A1

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular medio ponderado P_m de 27500 g/mol (determinado mediante GPC en diclorometano con polycarbonato como patrón).

Componente A-2

25 Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular medio ponderado P_m de 20000 g/mol (determinado mediante GPC en diclorometano con polycarbonato como patrón).

Componente B-1

30 Polimerizado de injerto de ABS con estructura de núcleo-envoltura, preparado mediante polimerización en emulsión del 50 % en peso referido al polimerizado de ABS de una mezcla del 33 % en peso acrilonitrilo y del 67 % en peso de estireno en presencia del 50 % en peso referido al polimerizado de ABS de un caucho de polibutadienoestireno reticulado en forma de partícula (contenido en estireno del caucho: 10 %) (diámetro de partícula medio $d_{50} = 0,32 \mu m$).

Componente B-2

35 Polimerizado de injerto de ABS con estructura de núcleo-envoltura, preparado mediante polimerización en emulsión del 43 % en peso referido al polimerizado de ABS de una mezcla del 27 % en peso de acrilonitrilo y del 73 % en peso de estireno en presencia del 57 % en peso referido al polimerizado de ABS de un caucho de polibutadieno reticulado en forma de partículas (diámetro de partícula medio $d_{50} = 0,35 \mu m$).

Componente B-3

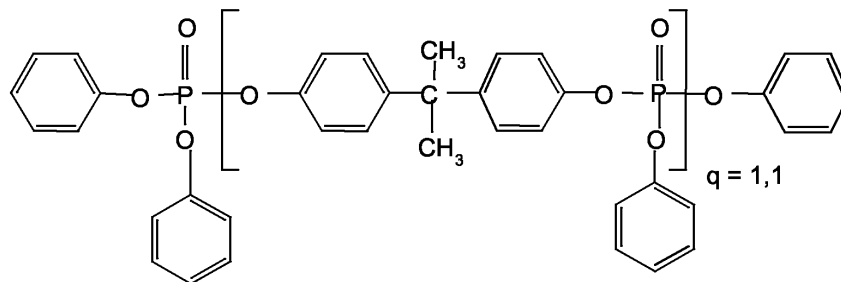
40 Polimerizado de ABS preparado mediante polimerización en masa del 82 % en peso referido al polimerizado de ABS de una mezcla del 24 % en peso de acrilonitrilo y del 76 % en peso de estireno en presencia del 18 % en peso referido al polimerizado de ABS de un caucho de copolímero de bloques de polibutadieno-estireno con un contenido de estireno del 26 % en peso. El peso molecular medio ponderado P_m de la porción de copolimerizado de SAN libres en el polimerizado de ABS es de 80000 g/mol (medido por GPC en THF). El contenido del polimerizado de ABS es del 24 % en peso (medido en acetona).

Componente C

45 Copolimerizado del 77 % en peso de estireno y del 23 % en peso de acrilonitrilo con un peso molecular medio ponderado P_m de 130000 g/mol (determinado por GPC), preparado según el procedimiento en masa.

Componente D

Oligofosfato basado en bisfenol-A



Componente E

- 5 Copolímero de etileno-propileno-octeno-anhídrido de ácido maleico (etileno:propileno:octeno 87:6:7), nº CAS 31069-12-2, con peso molecular Pm de 5000 g/mol, densidad 940 kg/m³, índice de ácido 60 mg de KOH/g, proporción de anhídrido de ácido maleico del 4,4 % referido al copolímero E.

Componente F

HTP Ultra 5C, talco de la compañía mifabi S.p.A. con un contenido en MgO del 31 % en peso, un contenido en SiO₂ del 61,5 % en peso y un contenido de Al₂O₃ del 0,4 % en peso. Tamaño de partícula d₅₀ de 1,3 µm.

Componente G-1

Mezcla coagulada de emulsiones de poliolefinas fluoradas con emulsiones de un copolimerizado basado en estireno-acrilonitrilo (Cyclocac INP 449 de la compañía Sabic).

Componente G-1a

CFP 6000 N, polvo de politetrafluoroetileno (fabricante: Du Pont, Genf, Suiza)

Componente G-2

Tetraestearato de pentaeritritol como agente lubricante/de deslizamiento.

Componente G-3

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

Tabla 1: composición y propiedades de las masas de moldeo

Formulación	Unidad	1 (Comp.)	2	3	4 (Comp.)
Componente A-1	%	58	57	56	55
Componente B-1	%	9,7	9,7	9,7	9,7
Componente C	%	3	3	3	3
Componente D	%	13	13	13	13
Componente E	%	0	1	2	3
Componente F	%	15	15	15	15
Componente G-1	%	0,8	0,8	0,8	0,8
Componente G-2	%	0,4	0,4	0,4	0,4
Componente G-3	%	0,1	0,1	0,1	0,1
Medidas					
ak (ISO 180/1A 240 °C/RT)	KJ/m ²	7	12	21	28
Resistencia al choque (ISO 180/1U) 240	KJ/m ²	97	136	174	168

ES 2 440 785 T3

°C/RT					
Función viscosidad a 260 °C [1000 s-1]	Pas	181	178	174	145
Función viscosidad a 260 °C [1500 s-1]	Pas	150	148	143	121
	cm ³ /10 mi				
MVR 240 °C / 5 kg	n	10	10	10	10
ESC en aceite hidráulico Energol HLP-150 a 2,4 %					
Alargamiento de fibras limítrofes:					
Tiempo hasta rotura	h	41	70	143	> 168
UL 94 V valoración a 1,5 mm		V-0	V-0	V-0	V-1
UL 94 V 1,5 tiempo de postcombustión total	s	13	18	34	66

A partir de la tabla 1 se evidencia que las composiciones de los ejemplos 2 y 3 consiguen con 1 % a 2 % de copolímero de etileno-propileno-anhídrido de ácido maleico el objetivo de acuerdo con la invención, es decir, una combinación de buena resistencia (al choque), fluencia y resistencia a productos químicos, con una clasificación UL94V-0 a 1,5 mm.

5

Tabla 2: composición y propiedades de las masas de moldeo

Formulación	Unidad	5 (Comp.)	6	7	8	9 (Comp.)
Componente A-1	%	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5
Componente A-2	%	33,4	33,4	33,4	33,4	33,4
Componente B-2	%	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Componente B-3	%	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Componente C	%	7,4	6,4	5,9	5,4	4,4
Componente D	%	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
Componente E	%	0	1	1,5	2	3
Componente G-1a	%	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Componente G-2	%	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Componente G-3	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Medidas						
ak (ISO 180/1A 240 °C/RT)	KJ/m ²	13	16	17	17	27
Función viscosidad a 260 °C [1000 s-1]	Pas	163	157	147	131	91
Función viscosidad a 260 °C [1500 s-1]	Pas	132	126	120	109	77
	cm ³ /10 m					
MVR 240 °C / 5 kg	pulgada	24	26	27	30	31
ESC en tolueno/isopropanol 60:40 a 2,4 %						
Alargamiento de fibras limítrofes:						

ES 2 440 785 T3

Tiempo hasta rotura	min:seg	2:31	3:14	4:29	7:48	8:50
UL 94 V valoración a 1,5 mm		V-1	V-1	V-1	V-2	n.d.
UL 94 V 1,5 tiempo de postcombustión total	s	120	113	95	32	> 170

A partir de la tabla 2 se evidencia que las composiciones de los ejemplos 6 a 8 consiguen con del 1 % al 2 % de copolímero de etileno-propileno-anhídrido de ácido maleico el objetivo de acuerdo con la invención, es decir, una combinación de buena resistencia (al choque), fluencia y resistencia a productos químicos, con una clasificación UL94V-1 o V-2 a 1,5 mm.

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo pirorretardantes, termoplásticas, que contienen
- A) de 50,0 a 90,0 partes en peso de al menos un policarbonato aromático,
- 5 B) de 4,0 a 14,0 partes en peso de al menos un polimerizado de injerto,
- C) de 0,0 a 15,0 partes en peso de al menos un (co)polimerizado de vinilo,
- D) de 1,0 a 20,0 partes en peso de al menos un agente ignífugo que contiene fósforo,
- E) de 0,5 a 5,0 partes en peso de al menos un terpolímero de alfa-olefina modificado con anhídrido sin caucho,
- F) de 0,0 a 25,0 partes en peso de al menos una carga,
- 10 G) de 0,0 a 10,0 partes en peso de otros aditivos habituales,
- en donde la suma de las partes en peso de componentes A) a F) suma 100 partes en peso.
2. Masas de moldeo según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente E) está contenido en una proporción de 1,0 a 2,0 partes en peso.
- 15
3. Masas de moldeo según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque el componente F) está contenido en una proporción de 12,0 a 18,0 partes en peso.
4. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el componente G) está contenido en una proporción de 0,5 a 2,0 partes en peso.
- 20
5. Masas de moldeo según la reivindicación 1, caracterizadas porque el anhídrido se selecciona del grupo que comprende anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido fumárico y anhídrido de ácido itacónico así como sus mezclas.
- 25
6. Masas de moldeo según la reivindicación 5, caracterizadas porque el anhídrido es anhídrido de ácido maleico.
7. Masas de moldeo según la reivindicación 5 ó 6, caracterizadas porque el terpolímero de alfa-olefina contiene componentes seleccionados del grupo de etileno, 1-propeno, 1-butenio, 1-isobutenio, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, así como mezclas de estos.
- 30
8. Masas de moldeo según la reivindicación 5, caracterizadas porque el terpolímero modificado con anhídrido sin caucho contiene
- E1) de 90,0 a 98,0 % en peso de terpolímero y
- 35 E2) de 2,0 a 10,0 % en peso de anhídrido.
9. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el terpolímero se compone de componentes de etileno, 1-propeno y 1-octeno.
- 40

10. Masas de moldeo según la reivindicación 8 ó 9, caracterizadas porque la parte olefínica E1) del terpolímero modificado con anhídrido se caracteriza porque

la proporción de etileno es del 96,0 al 80,0 % en peso;

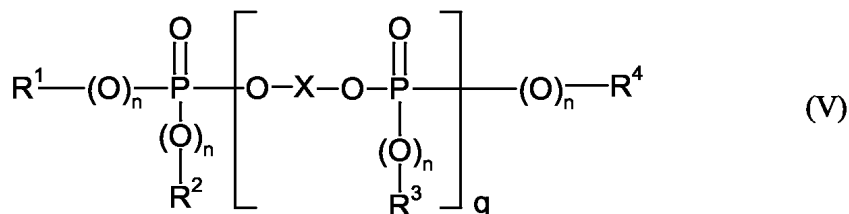
la proporción de propileno es del 2,0 al 10,0 % en peso; y

5 la proporción de octeno es del 2,0 al 10,0 % en peso.

11. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el terpolímero modificado con anhídrido sin caucho posee un peso molecular Pm de 2000-10000 g/mol.

10 12. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque como carga F) se usa talco.

13. Masas de moldeo según la reivindicación 1, caracterizadas porque el agente ignífugo que contiene fósforo (D) es un agente ignífugo de fórmula general (V)



en la que

R¹, R², R³ y R⁴, independientemente unos de otros, significan cada uno alquilo C₁ a C₈ dado el caso halogenado, cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂ cada uno dado el caso sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C₁ a C₄ y/o halógeno, preferiblemente cloro o bromo,

20 n significa independientemente uno de otro, 0 ó 1,

q significa de 0,80 a 5,00 y

X significa un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter.

25 14. Uso de masas de moldeo según la reivindicación 1 para la fabricación de cuerpos de moldeo.

15. Cuerpos de moldeo fabricados a partir de masas de moldeo según la reivindicación 1.