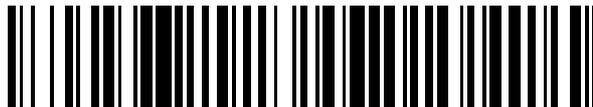


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 199**

51 Int. Cl.:

C08K 5/521 (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01)
C08K 5/5353 (2006.01)
C08K 5/5399 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2006 E 06777139 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 1926779**

54 Título: **Una composición de moldeo termoplástico y artículos termoformados producidos a partir de esta**

30 Prioridad:

14.09.2005 US 226636

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WENZ, ECKHARD;
MOULINIÉ, PIERRE;
ECKEL, THOMAS;
BUCHHOLZ, VERA;
WITTMANN, DIETER;
HAGER, BRUCE y
ZAGANIACZ, FRED J.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 461 199 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

Una composición de moldeo termoplástico y artículos termoformados producidos a partir de esta

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de moldeo termoplástico y a artículos termoformados producidos a partir de esta, más en concreto a artículos termoformados de una composición de policarbonato aromático termoplástico.

Antecedentes técnicos de la invención

Se conocen composiciones de moldeo de policarbonato modificado al impacto que son adecuadas para aplicaciones de extrusión.

10 El documento EP-A 0 345 522 (patente de EEUU A 5.061.745) describe composiciones que contienen policarbonatos aromáticos, polímeros injertados con ABS y/o copolímeros que contienen estireno que se han hecho piroretardantes mediante la incorporación de monoésteres del ácido fosfórico. En las patentes de EEUU 5.204.394 y 5.672.645 se describen composiciones correspondientes que se han convertido en piroretardantes mediante la incorporación de oligoésteres del ácido fosfórico o mezclas de oligo- y monoésteres del ácido fosfórico. También es pertinente la descripción JP-A 111 997 68 de mezclas de PC/ABS que se han convertido en piroretardantes mediante la incorporación de ésteres monoméricos y oligoméricos del ácido fosfórico. La piroretardancia mejora notablemente por la inclusión de cargas inorgánicas, tales como el talco. La inclusión de cargas inorgánicas afecta de modo adverso a las propiedades mecánicas, en especial a la resistencia de mezclas poliméricas.

20 La patente de EEUU 5.849.827 y el documento WO 99/07782 describen composición de moldeo de PC/ABS que se convierten en piroretardantes mediante la inclusión de oligosfosfatos con una base de resorcinol y bisfenol-A. Se indica que los periodos de tiempo de postcombustión se reducen significativamente mediante la adición de pequeñas cantidades de materiales inorgánicos nanoescalados. Se considera la estabilidad en estado fundido de estas composiciones es insuficiente para aplicaciones de extrusión.

25 El documento WO 99/57198 describe composición de moldeo de PGABS que se convierten en piroretardantes mediante la incorporación de un oligofosfato derivado del resorcinol y de poliolefina fluorada. En estas composiciones se emplean policarbonatos lineales y ramificados que tienen pesos moleculares altos (31.000 y 32.000 g/mol). Las propiedades reológicas de estas composiciones (MVR) hacen que estas composiciones sean adecuadas para la extrusión. El documento WO 01/66634 (que se corresponde con el documento US2003092805) describe composiciones de moldeo que contienen policarbonatos, un modificador del impacto y un piroretardante de fósforo sin halógenos, y una carga inorgánica opcional. Estas composiciones se caracterizan por la combinación de buena piroresistencia y viscosidad en estado fundido a 260 °C y una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ hasta ≥ 600 Pas.

35 El documento WO 00/58394 describe composiciones de moldeo de policarbonato que contienen polímeros injertados y oligofosfato. El documento WO 01/48074 describe composiciones que contienen policarbonato, un modificador del impacto, un piroretardante que contiene fósforo y talco de alta pureza. El documento WO 01/48087 describe composiciones que contienen policarbonato, un modificador del impacto y talco que tiene un contenido en Al₂O₃ de < 1% en peso.

40 El documento WO 01/66635 describe composiciones que contienen policarbonato, un modificador del impacto y un piroretardante de fósforo. Hasta la fecha no se han descrito composiciones de policarbonato modificado al impacto, piroretardantes, estables en estado fundido y de calidad de extrusión que sean adecuadas para la termoformación ni artículos producidos a partir de estas.

El documento WO 03/080727 describe composiciones de policarbonato modificado al impacto que comprenden talco y un piroretardante con una base de fósforo, aunque no describe el uso específico de policarbonatos ramificados, mientras que la cantidad de talco calcinado puede ser hasta 20% en peso.

45 El documento WO 03/037986 describe composiciones de policarbonato modificado al impacto en las que los policarbonatos lineales y ramificados se consideran intercambiables, mientras que la cantidad de talco se limita del 0,1% al 6% en peso.

50 El documento DE 19962930 describe composiciones de policarbonato piroretardante modificado al impacto que contienen talco, pero no describe el uso específico de policarbonatos ramificados, así como talco en una cantidad específica.

El documento WO 02/068533 describe composiciones de policarbonato piroretardante modificado al impacto que

contienen polvo inorgánico ultrafino que contiene, entre otros, talco, en una cantidad de hasta 4% en peso.

Para que sean adecuadas para su utilización, por ejemplo, en la industria de la automoción, las composiciones de policarbonato piroresistentes deben combinar una alta resistencia mecánica, que incluye resistencia a bajas temperaturas y una excepcional piroresistencia.

- 5 Por tanto, un objeto de la invención es el desarrollo de una composición de policarbonato termoformable, de calidad de extrusión, piroretardante, modificado al impacto que tiene buenas propiedades mecánicas y calidad de la superficie.

Sumario de la invención

10 Se describe una composición de moldeo termoplástico adecuada para preparar artículos mediante termoformación. Las composiciones de moldeo consisten en:

A) de 50 a 85 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en policarbonato aromático ramificado y poliéstercarbonato aromático ramificado,

B) de 4 a 20 partes en peso de al menos un polímero injertado,

15 C) de 0 a 30 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (co)polímero de vinilo y poli(tereftalato de alquileno),

D) de 1 a 15 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ésteres del ácido fosfónico monoméricos, ésteres del ácido fosforoso monoméricos, ésteres del ácido fosfórico oligoméricos, ésteres del ácido fosforoso oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfazenos, y,

E) de 5 a 15 partes en peso de talco.

20 En una realización preferida, la composición de caracteriza porque su módulo flexural a temperatura ambiente es de al menos 3000 N/mm², y su energía de caída de dardo en la rotura a -30 °C es de al menos 40,0 J, y preferiblemente en particular de al menos 50,0 J. Las láminas extruidas de la composición son adecuadas para fabricar artículos mediante termoformación.

Descripción detallada de la invención

25 Las composiciones de moldeo termoplástico de la invención según la reivindicación 1 consisten en A) poli(éster)carbonato aromático ramificado, B) polímero injertado, C) un (co)polímero de vinilo o poli(tereftalato de alquileno) opcional, D) al menos un compuesto de fósforo piroretardante seleccionado del grupo que consiste en ésteres del ácido fosfónico monoméricos, ésteres del ácido fosforoso monoméricos, ésteres del ácido fosfónico oligoméricos, ésteres del ácido fosforoso oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfazenos, y E) talco. Preferiblemente, la
30 composición se caracteriza porque su módulo flexural a temperatura ambiente es de al menos 3000 N/mm², y su energía de caída de dardo en la rotura a -30 °C es de al menos 40,0 J, y preferiblemente en particular de al menos 50,0 J, siendo la composición adecuada para fabricar artículos termoformados.

En una realización preferida, la composición contiene:

35 A) de 50 a 85, preferiblemente de 55 a 83, en especial de 60 a 78 partes en peso de unpoli(éster)carbonato aromático ramificado,

B) de 4 a 20, preferiblemente de 5 a 15, en especial de 6 a 12 partes en peso de un modificador del impacto de polímero injertado,

C) de 0 a 30, en especial de 0 a 25 partes en peso de un (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),

40 D) de 1 a 15, preferiblemente de 2 a 13, en especial de 3 a 11 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ésteres del ácido fosfónico monoméricos, ésteres del ácido fosforoso monoméricos, ésteres del ácido fosfónico oligoméricos, ésteres del ácido fosforoso oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfazenos, y,

E) de 5 a 15, preferiblemente de 6 a 12, en especial de 7 a 12 partes en peso de talco.

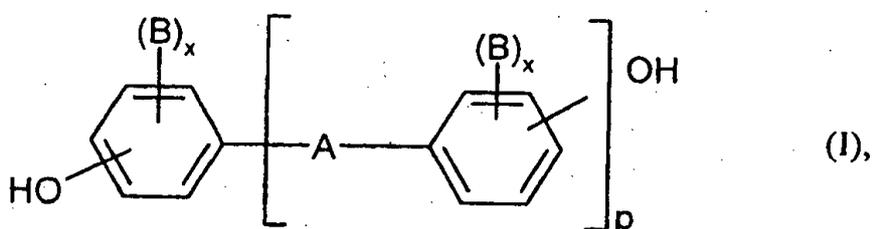
45 Todas las partes en peso en el presente contexto están normalizadas de modo que la totalidad de todas las partes en peso de los componentes en la composición sea de 100.

Componente A

5 Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos ramificados según el componente A que son adecuados según la invención son conocidos en la bibliografía o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, y los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610 y DE-A 3 832 396; para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

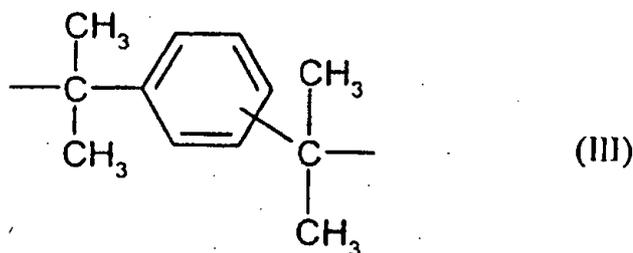
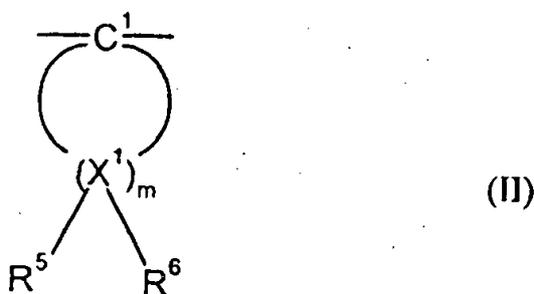
10 Los policarbonatos aromáticos se preparan, por ejemplo, mediante la reacción de un compuesto de dihidroxi aromático, preferiblemente difenoles, con haluros de ácido carbónico, preferiblemente fosfeno, y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente dihaluros de ácido bencendicarboxílico, mediante el procedimiento de interfase de fases, opcionalmente utilizando terminadores de cadena, por ejemplo, monofenoles. La ramificación que caracteriza al componente A de la presente invención se logra incluyendo en la reacción agentes ramificantes que son compuestos que tienen tres o más funcionalidades, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. También es posible la preparación a través de un procedimiento de transesterificación en estado fundido mediante la reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

15 Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente los que tienen la fórmula (I)



en la que

20 A es un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, sobre los cuales pueden condensarse otros anillos aromáticos que opcionalmente contienen heteroátomos, o un radical de fórmula (II) o (III)



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

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

p es 1 o 0, y

25 R⁵ y R⁶ independientemente para cada X¹ e independientemente entre sí, indican hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ indica carbono, y

m indica un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 o 5, con la condición de que sobre al menos un átomo X¹, R⁵

y R⁶ se encuentre alquilo simultáneamente.

Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-(alcanos C₁-C₅), bis-(hidroxifenil)-(cicloalcanos C₅-C₆), bis-(hidroxifenil) éteres, bis-(hidroxifenil)sulfóxidos, bis-(hidroxifenil) cetonas, bis-(hidroxifenil) sulfonas y α,α -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, y sus derivados que están bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

Los difenoles particularmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenil sulfona y sus derivados tetrabromados o clorados, 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. El 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) es particularmente preferido.

Los difenoles pueden emplearse de modo individual o como cualquier mezcla deseada. Los difenoles son conocidos en la bibliografía o pueden obtenerse mediante procedimientos conocidos.

Los terminadores de cadena que son útiles para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, y también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol según el documento DE-A 2 842 005, o monoalquilfenoles o dialquilfenoles que tienen un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de terminadores de cadena que se va a emplear está, en general, entre 0,5% molar y 10% molar, basado en los moles totales de los compuestos de dihidroxi aromáticos empleados.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos se ramifican de una manera conocida, preferiblemente mediante la incorporación del 0,05% al 2,0% molar, basado en el total de los compuestos de dihidroxi aromáticos empleados, de los compuestos que tienen tres o más funcionalidades, por ejemplo, los que tienen tres y más grupos fenólicos.

Tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos son adecuados. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A también es posible emplear del 1% al 25% en peso, preferiblemente del 2,5% al 25% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de dihidroxi aromáticos que se va a emplear, de polidiorganosiloxanos que tienen grupos terminales hidroxiarilo. Estos son conocidos (documento US 3.419.634) y pueden prepararse mediante procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se describe en el documento DE-A 3 334 782.

Los policarbonatos preferidos, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, son los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta 15% molar, basado en los moles totales de los compuestos de dihidroxi aromáticos, de otros compuestos de dihidroxi aromáticos mencionados como preferidos o particularmente preferidos, en particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son, preferiblemente, los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, difenil éter del ácido 4,4'-dicarboxílico y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Las mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y ácido tereftálico en una proporción entre 1:20 y 20:1 son particularmente preferidas. Un haluro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, también se coemplea como derivado de ácido bifuncional para la preparación de los poliéstercarbonatos.

Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos son, además de los monofenoles mencionados anteriormente, sus ésteres de ácido clorocarbónico y los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar opcionalmente sustituidos con grupos alquilo C₁ a C₂₂ o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₂₂ alifáticos.

La cantidad de terminadores de cadena es, en cada caso, del 0,1% al 10% molar, basado en los moles de los compuestos de dihidroxi aromáticos en el caso de los terminadores de cadena fenólicos, y en los moles de dicloruro de ácido dicarboxílico en el caso de los terminadores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico. Los poliéstercarbonatos aromáticos también pueden contener ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos incorporados.

Los poliéstercarbonatos aromáticos se ramifican de una manera adecuada (en este contexto, véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934). Los agentes ramificantes adecuados incluyen cloruros de ácidos carboxílicos con tres o más funcionalidades, tales como tricloruro del ácido trimésico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01% al 1,0% molar (basados en los dicloruros de ácido dicarboxílico empleados), o fenoles que tienen tres o más funcionalidades que pueden comprender grupos funcionales, tales como grupos amina. Si el fenol que comprende grupos amina, la ramificación se producirá también mediante la formación de enlaces amida. Los ejemplos de fenoles que tienen tres o más funcionalidades son floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-

- 5 tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenilisopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis-(2-hidroximetilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)-metano, (1,1,1-tris(-hidroxifenil)etano), isatinbiscresol o 1,4-bis-[4,4'-dihidroxitriphenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 5% molar, preferiblemente del 0,02 al 2% molar, en particular preferiblemente del 0,05 al 1% molar, muy en particular preferiblemente del 0,1 al 0,5% molar, basado en los compuestos de dihidroxi aromáticos empleados. En la mezcla de reacción pueden introducirse inicialmente agentes de ramificación fenólicos con los compuestos de dihidroxi aromáticos, y pueden introducirse agentes de ramificación de cloruro de ácido junto con los dicloruros de ácido.
- 10 El contenido en unidades estructurales de carbonato en los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variarse según se desee. Preferiblemente, el contenido en grupos carbonato es una cantidad positiva de hasta 100% molar, en particular hasta 80% molar, en particular preferiblemente hasta 50% molar, basado en el total de grupos éster y grupos carbonato. Tanto el contenido en éster como en carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede estar presente en el policondensado en forma de bloques o en una distribución aleatoria.
- 15 La viscosidad relativa de la disolución (η_{rel}) de los policarbonatos y los poliéstercarbonatos aromáticos está en el intervalo de 1,2 a 1,5, preferiblemente de 1,24 a 1,4, en particular preferiblemente de 1,25 a 1,35 (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 100 ml de cloruro de metileno a 25 °C).
- Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden emplearse por sí solos o en cualquier mezcla deseada.
- 20 **Componente B**
- El componente B es al menos un polímero injertado de:
- B.1 del 5% al 95%, preferiblemente del 30% al 90% en peso de al menos un monómero de vinilo, sobre
- B.2 del 95% al 5%, preferiblemente del 70% al 10% en peso de una o más bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferiblemente < 0 °C, en especial preferiblemente < -20 °C.
- 25 La base de injerto B.2 tiene, en general, una mediana de tamaño de partícula (valor D_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferiblemente de 0,1 a 5 μm , en especial preferiblemente de 0,2 a 1 μm .
- Los monómeros B.1 preferiblemente son mezclas de:
- B.1.1 de 50 a 99 partes en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en vinilaromáticos y vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (tal como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno o p-cloroestireno) y/o alquil(C_1 - C_8) ésteres del ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y
- 30 B1.2 de 1 a 50 partes en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en cianuros de vinilo (nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), alquil(C_1 - C_8) ésteres del ácido metacrílico (tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo), y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (tales como anhídridos e imidas, por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenilmaleimida).
- 35 Los monómeros B.1.1 preferidos se seleccionan del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, y los monómeros B.1.2 preferidos se seleccionan del grupo que consiste en acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros especialmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.
- Las bases de injerto B.2 adecuadas para los polímeros injertados incluyen goma de dieno, goma de EP(D)M, tal como goma con base de etileno/propileno y, opcionalmente, goma de dieno, acrilato, poliuretano, silicio, cloropreno
- 40 y etileno/acetato de vinilo.
- Las bases de injerto B.2 preferidas son las gomas de dieno, que tienen una base de butadieno e isopreno, o mezclas de gomas de dieno o copolimerizadas de gomas de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (tales como los listados en B.1.1 y B1.2), con la condición de la temperatura de transición vítrea de B.2 sea < 10 °C, preferiblemente < 0 °C, en especial preferiblemente < -10 °C. Se prefiere especialmente la goma de polibutadieno pura.
- 45 Los polimerizados B especialmente preferidos incluyen polimerizados de ABS (emulsiones, masas y suspensiones de ABS), según se describe, 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 1 409 275), y también en Ullmanns, Encyclopaedia of Technical Chemistry, vol. 19 (1980), p. 280 *et seq.* El contenido en gel de la base de injerto B.2 es al menos del 30% en peso, preferiblemente al menos del 40% en peso (medido en tolueno).

Los polimerizados injertados B se fabrican mediante polimerización de radicales, por ejemplo, polimerización en emulsión, suspensión, disolución o masa, preferiblemente mediante polimerización en emulsión o masa.

5 Las gomas injertadas que son especialmente adecuadas son los polimerizados de ABS fabricados mediante iniciación redox con un sistema iniciador formado por hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico, según el documento US-P 4 937 285.

Puesto que los monómeros injertados no se injertan siempre completamente en la base de injerto en la reacción de injerto, la expresión polimerizado injertado B también significa los productos que se obtienen mediante la (co)polimerización de monómeros de injerto en presencia de una base de injerto y los que se obtienen durante el procesamiento.

10 La goma de acrilato adecuada como base de injerto B.2 del polímero B incluye polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico, opcionalmente con hasta 40% en peso, con respecto a B.2, de otros monómeros insaturados etilénicos polimerizables. El éster del ácido acrílico polimerizable preferido es un alquil(C₁-C₈) éster, por ejemplo, metil, etil, butil, n-octil y 2-etilhexil éster; halogenoalquilo éster, preferiblemente halógeno-alquil(C₁-C₈) éster, tal como acrilato de cloroetilo, y también mezclas de estos monómeros.

15 Los monómeros pueden copolimerizarse con más de un doble enlace polimerizable para la reticulación. Los ejemplos preferidos de monómeros de reticulación son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C, y alcoholes monovalentes insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como dimetracrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tales como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, tales como di- y trivinilbenzoles; y también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros de reticulación preferidos son metacrilato de alilo, dimetracrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que tienen al menos tres grupos insaturados etilénicos. Los monómeros de reticulación especialmente preferidos son los monómeros cíclicos de cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacrilóil hexahidro-s-triazina, trialilbenzoles. La cantidad de monómero de reticulación es preferiblemente del 0,02% al 5%, en especial del 0,05 al 2% en peso con respecto a la base de injerto B.2. Resulta ventajoso limitar la cantidad por debajo del 1% en peso de la base de injerto B.2 para monómeros de reticulación cíclicos con al menos tres grupos insaturados etilénicos.

20 "Otros" monómeros insaturados etilénicos polimerizables preferidos que pueden utilizarse para la fabricación de la base de injerto B.2 junto con ésteres del ácido acrílico incluyen acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamida, vinil(alquil C₁-C₆) éter, metacrilato de metilo, y butadieno. La goma de acrilato preferida como base de injerto B.2 incluye polímeros de emulsión que tienen un contenido en gel de al menos 60% en peso.

Otras bases de injerto adecuadas como B.2 son goma de silicio con sitios activos para injerto, según se describe en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

El contenido en gel de la base de injerto B.2 se determina a 25 °C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-publication, Stuttgart 1977).

35 La mediana del tamaño de partícula (d_{50}) es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran aproximadamente 50% en peso de las partículas. Puede determinarse mediante una medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z., Polymere, 250 (1972), 782-1796).

Componente C

El componente opcional C es un (co)polímero de vinilo C.1 y/o poli(tereftalato de alquileo) C.2 termoplásticos.

40 El (co)polímero de vinilo C.1 adecuado es el producto de la polimerización de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en aromáticos de vinilo, cianuro de vinilo (nitrilos insaturados), alquil(C₁-C₈) éster del ácido (met)acrílico, ácido carbónico insaturado y también derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carbónicos insaturados. Los (co)polímeros de vinilo que resultan especialmente adecuados están formados por:

45 C.1.1 de 50 a 99, preferiblemente de 60 a 80 partes en peso de aromáticos de vinilo y/o aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o alquil(C₁-C₈) ésteres del ácido metacrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

50 C.1.2 de 1 a 50, preferiblemente de 20 a 40 partes en peso de cianuro de vinilo (nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o alquil(C₁-C₈) ésteres del ácido (met)acrílico tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o ácidos carbónicos insaturados, tales como ácido maleico y/o derivados, tales como anhídridos e imidas, ácidos carbónicos insaturados, por ejemplo, anhídrido del ácido maleico y N-fenilmaleinimida).

El (co)polímero de vinilo C.1 es termoplástico y está exento de goma. El copolímero obtenido de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo es especialmente preferido.

5 Los (co)polímeros de vinilo C.1 son conocidos y pueden ser fabricados mediante polimerización de radicales, en especial mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o masa. Los (co)polímeros preferiblemente tienen unos pesos moleculares, P_m (medio ponderado, determinado mediante dispersión de luz o sedimentación) de 15.000 a 200.000. El poli(tereftalato de alquileno) del componente C.2 es el producto de la reacción obtenido a partir de un ácido dicarboxílico aromático o sus derivados reactivos, tales como dimetil éster o anhídrido, y diol alifático, cicloalifático o aralifático.

10 El poli(tereftalato de alquileno) preferido contiene al menos 80%, preferiblemente al menos 90% en peso, con respecto al componente de ácido dicarboxílico del resto ácido tereftálico, y al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% molar, con respecto al componente de diol de los restos etilenglicol y/o butandiol-1,4 y/o propandiol-1,3.

15 El poli(tereftalato de alquileno) preferido puede contener, junto con los restos ácidos tereftálico, hasta 20% molar, preferiblemente hasta 10% molar de restos de otros ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos o aromáticos con 8 a 14 átomos de C, o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C tales como, por ejemplo, restos ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalin-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexandiacético.

20 El poli(tereftalato de alquileno) preferido puede contener, junto con los restos etilenglicol y también butandiol-1,4, hasta 20% molar, preferiblemente hasta 10% molar de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C, o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C tales como, por ejemplo, restos propandiol-1,3, 2-etilpropandiol-1,3, neopentilglicol, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, ciclohexandimetanol-1,4, 3-etilpentandiol-2,4, 2-metilpentandiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3, 2-etilhexandiol-1,3, 2,2-dietilpropandiol-1,3, hexandiol-2,5, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benzol, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

25 El poli(tereftalato de alquileno) puede ramificarse añadiendo cantidades relativamente menores de ácidos carboxílicos o alcoholes trifuncionales o tetrafuncionales, según se describe en el documento DE-A 1 900 270 y la patente de EEUU 3.692.744, que se incorporan en la presente por referencia. Los ejemplos de agentes ramificantes preferidos son el ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano y -propano, y pentaeritrol.

30 Se prefiere en especial el poli(tereftalato de alquileno) que se fabrica a partir del ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o butandiol-1,4, y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

Lo más preferido son mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) que contienen del 1% al 50% en peso, preferiblemente del 1% al 30% en peso de poli(tereftalato de etileno), y del 50% al 99% en peso, preferiblemente del 70% al 99% en peso de poli(tereftalato de butileno).

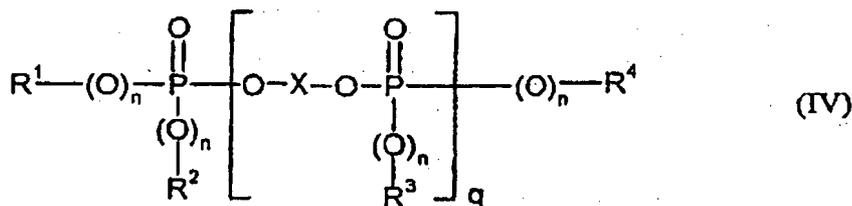
35 Los poli(tereftalatos de alquileno) adecuados tienen, en general, un número de viscosidad limitante de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente de 0,5 a 1,2 dl/g, medido en fenol/diclorobenzol (1:1 partes en peso) a 25 °C en un viscosímetro Ubbelohde.

40 Los poli(tereftalatos de alquileno) adecuados son muy conocidos y pueden adquirirse con facilidad en el mercado. Como alternativa, pueden fabricarse mediante procedimientos conocidos (referirse, por ejemplo, a Kunststoffhandbuch, vol. VIII, p. 695 en adelante, Carl-Hanser-publication, Munich, 1973). Los (co)polímeros de vinilo o los poli(tereftalatos de alquileno) pueden estar presentes en cantidades de 0 a 45, preferiblemente de 1 a 30, y en especial preferiblemente de 2 a 25 partes en peso de la composición de la invención.

Componente D

45 Los pirorretardantes que contienen fósforo para los objetivos de la invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ésteres del ácido fosforoso monoméricos, ésteres del ácido fosfónico monoméricos, ésteres del ácido fosforoso oligoméricos, ésteres del ácido fosfónico oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfazenos, pudiéndose utilizar también como pirorretardantes mezclas de varios componentes seleccionados de entre uno o más de estos grupos. Otros compuestos de fósforo sin halógenos que no se mencionan concretamente en la presente pueden utilizarse por sí solos o en cualquier combinación deseada con otros compuestos de fósforo sin halógenos.

50 Los ésteres del ácido fosforoso o fosfónico mono- y oligoméricos preferidos son compuestos del fósforo con la fórmula general (IV)



en la que

R¹, R², R³ y R⁴ de modo mutuamente independiente significan en cada caso alquilo C₁ a C₈, o cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂ opcionalmente halogenados, en cada caso opcionalmente sustituidos con alquilo, preferiblemente alquilo C₁-C₄ y/o halógeno, preferiblemente cloro o bromo,

5 n de modo mutuamente independiente significa 0 o 1, preferiblemente 1,

q significa de 0 a 30, preferiblemente de 0,3 a 30, en especial de 0,5 a 10, en especial de 1,06 a 1,7, y

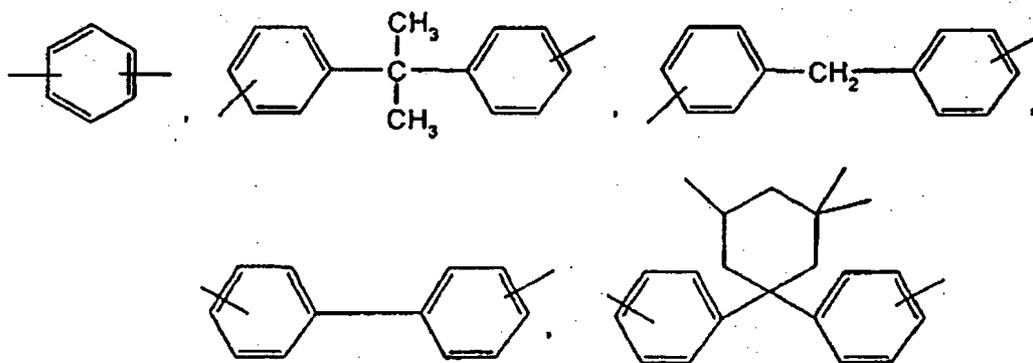
X significa un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 enlaces éter.

10 Preferiblemente, R¹, R², R³ y R⁴ de modo mutuamente independiente indican alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo o fenil(alquilo C₁-C₄).

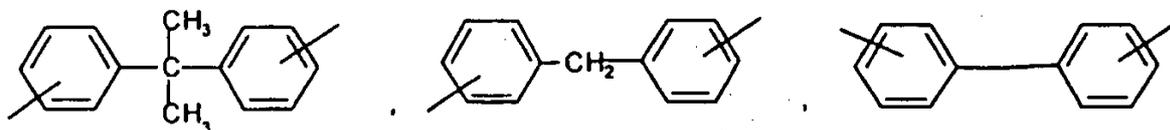
Los grupos aromáticos R¹, R², R³ y R⁴ pueden, por su parte, estar sustituidos con halógenos y/o grupos alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C₁-C₄. Los restos arilo particularmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, y sus correspondientes derivados bromados y clorados.

X en la fórmula (IV) preferiblemente significa un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C.

15 X en particular indica preferiblemente



o sus derivados clorados o bromados, y en particular, X se deriva de



En particular preferiblemente, X se deriva (es decir, es un resto) del bisfenol A.

20 El uso de ésteres de fosfato oligoméricos de fórmula (IV), que se derivan del bisfenol A es particularmente ventajoso, puesto que las composiciones que incluyen este compuesto del fósforo muestran una resistencia a la hidrólisis y un agrietamiento por tensión particularmente alto y una tendencia particularmente baja a la formación de depósitos durante el procesamiento mediante moldeado por inyección. Además, puede lograrse una termorresistencia particularmente buena con estos pirorretardantes.

25 Los compuestos de monofósforo de fórmula (IV) son, en particular, tributilfosfato, tris-(2-cloroetil)fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato, trifenilfosfato, tricresilfosfato, difenilcresilfosfato, difeniloctilfosfato, difenil-2-etilcresilfosfato, tri-(isopropilfenil)fosfato, arilfosfatos halosustituidos, ésteres dimetilicos del ácido metilfosfónico, ésteres difenilicos del ácido metilfosfinoso, ésteres dietilicos del ácido fenilfosfónico, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina.

Los compuestos de fósforo según la fórmula (IV) son conocidos (cf. por ejemplo, los documentos EP-A 363 608, EP-A 640 655) o pueden ser producidos de forma análoga según métodos conocidos (por ejemplo, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein, vol. 6, p. 177).

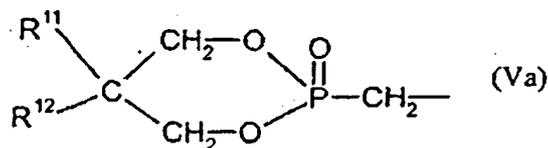
- 5 Los valores medios de q pueden determinarse, ya que se determina la composición de la mezcla de fosfato (distribución del peso molecular) mediante procedimientos adecuados (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC)), y los valores medios para q se calculan a partir de esta.

También son adecuadas las fosfonatoaminas según la fórmula (V)

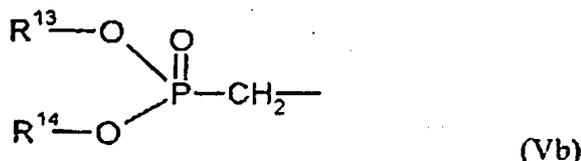
- 10 $A_{3-y}-NB_{1y}$ (V)

en la que

A indica un resto de fórmula (Va)



o (Vb)



- 15 R^{11} y R^{12} de modo mutuamente independiente indican alquilo C_1-C_{10} sustituido o no sustituido, o arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido,

R^{13} y R^{14} de modo mutuamente independiente indican alquilo C_1-C_{10} sustituido o no sustituido, o arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, o

R^{13} y R^{14} juntos indican alquileno C_3-C_{10} sustituido o no sustituido,

y significa los valores numéricos 0, 1 o 2, y

- 20 B1 indica independientemente hidrógeno, alquilo C_2-C_8 opcionalmente halogenado, arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido.

B1 preferible e independientemente indica hidrógeno, etilo, n- o isopropilo, que puede estar halosustituido, arilo C_6-C_{10} , en particular fenilo o naftilo, que no está sustituido o está sustituido con alquilo C_1-C_4 y/o está halosustituido.

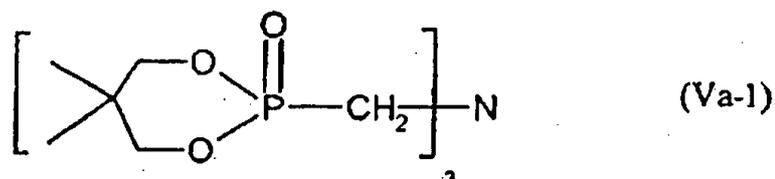
- 25 Alquilo en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} preferible e independientemente indica metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo.

El alquilo sustituido en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} preferible e independientemente indica alquilo C_1-C_{10} halosustituido, en particular metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo mono- o disustituido.

Arilo C_6-C_{10} preferible e independientemente indica, en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} , fenilo, naftilo o binaftilo, en particular o-fenilo, o-naftilo, o-binaftilo, que puede estar halosustituido (en general mono-, di- o trisustituido).

- 30 R^{13} y R^{14} pueden formar una estructura de anillo junto con los átomos de oxígeno a los cuales están directamente unidos y el átomo de fósforo.

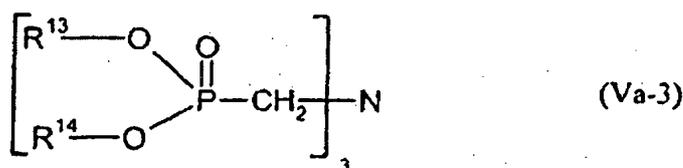
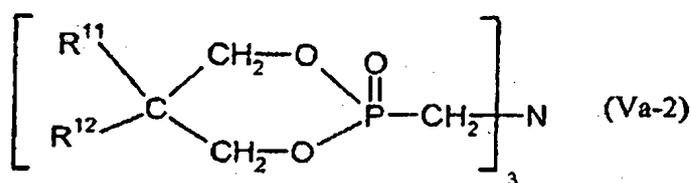
A continuación se indican ejemplos preferidos: tris(1,3,2-dioxafosforinametán)amino-2,2',2''-trióxido de 5,5,5',5'',5'''-hexametilo de fórmula (Va-1)



(producto de ensayo XPM 1000, Solutia Inc., St. Louis, EEUU)

5 P,2-dióxido de N-butil-N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina; P,2-dióxido de N-[[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetil-N-fenil-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina; 2-dióxido de N,N-dibutil-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina; P,2-dióxido de N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-N-etil-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina; P,2-dióxido de N-butil-N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina; P,2-dióxido de N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-diclorometil-N-fenil-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina; 2-dióxido de N,N-di-(4-clorobutil)-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina; P,2-dióxido de N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-N-(2-cloroetil)-5,5-di(clorometil)-1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina.

También se prefieren los compuestos de fórmula (Va-2) o (Va-3)



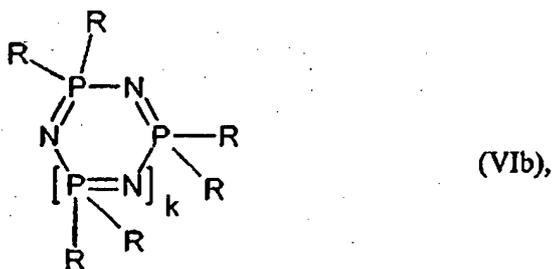
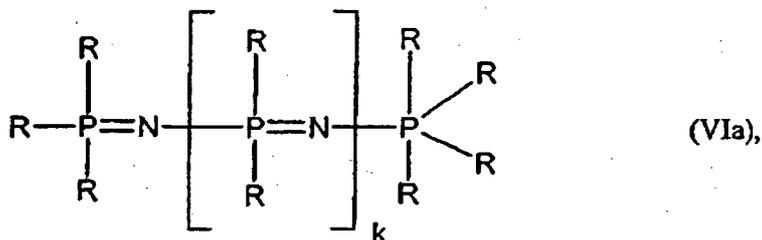
en las que

R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ tienen los significados indicados anteriormente.

Los compuestos de fórmula (Va-2) y (Va-1) son particularmente preferidos.

15 La producción de fosfonatoaminas se describe, por ejemplo, en el documento US-PS 5.844.028.

Los fosfazenos son compuestos de fórmula (VIa) y (VIb)



en las que

5 R, en cada caso, es igual o diferente, e indica amino, en cada caso opcionalmente halogenado, preferiblemente fluorado, alquilo C₁ a C₈ o alcoxi C₁ a C₈, o cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀, preferiblemente fenilo o naftilo, ariloxi C₆ a C₂₀, preferiblemente fenoxi, naftiloxi, o aralquilo C₇ a C₁₂, preferiblemente fenil(alquilo C₁-C₄), en cada caso opcionalmente sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C₁-C₄ y/o halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,

k indica 0 o un número de 1 a 15, preferiblemente un número de 1 a 10.

Los ejemplos que pueden mencionarse son propoxifosfazeno, fenoxifosfazeno, metilfenoxifosfazeno, aminofosfazeno y fluoroalquilfosfazeno.

Se prefiere el fenoxifosfazeno.

10 Los fosfazenos pueden utilizarse por sí solos o como una mezcla. El resto R siempre puede ser idéntico o dos o más restos en la fórmula (VIa) y (VIb) pueden ser diferentes.

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

15 Los pirorretardantes pueden utilizarse por sí solos o en cualquier mezcla deseada o en una mezcla con otros pirorretardantes.

Componente E

El talco adecuado es talco natural o fabricado de modo sintético.

El talco puro (3 MgO.4SiO₂.H₂O) contiene 31,9% en peso de MgO, 63,4% en peso de SiO₂, y 4,8% en peso de agua unida de modo químico. Es un silicato con una estructura en capas.

20 Los materiales de talco naturales no tienen, en general, la composición ideal mencionada anteriormente, puesto que se convierten en impuros debido al intercambio parcial de magnesio por otros elementos, por el intercambio parcial de silicio, por ejemplo, por aluminio y/o debido a la mezcla con otros materiales, tales como dolomita, magnesita y clorita.

25 Se prefiere el talco que tiene una pureza alta, que se caracteriza por un contenido en MgO del 20% al 35% en peso, preferiblemente del 30% al 33% en peso, en especial preferiblemente del 30,5% al 32% en peso, y un contenido en SiO₂ del 55% al 65% en peso, preferiblemente del 58% al 64% en peso, en especial preferiblemente del 60% al 62,5% en peso. Los tipos de talco más preferidos se caracterizan por un contenido en Al₂O₃ menor que 5% en peso, en especial preferiblemente menor que 1% en peso, en especial menor que 0,7% en peso.

30 Los tipos de talco disponibles en el mercado que tienen la pureza descrita incluyen Luzenac A3, A7, A10, A30 y Luzenac Prever M30, disponibles en Luzenac Naintsch Mineral Works GmbH (Graz, Austria) y Finntalc MO5SL MO3 y M20SL, disponibles en from Omya GmbH (Colonia). No se incluye Luzenac SE-Standard, Luzenac SE-Super, Luzenac SE-Micro y Luzenac ST 10, 15, 20, 30 y 60. Resulta particularmente ventajoso utilizar el talco en forma de un tipo en polvo fino con una mediana del tamaño de partícula (d₅₀) < 20 μm, preferiblemente < 10 μm, en especial preferiblemente < 5 μm, lo más preferiblemente < 2,5 μm. Se logra una mayor resistencia al impacto (con entalla) 35 utilizando este talco fino, sin el cual, el resto de las propiedades (pirorresistencia, rigidez, características de flujo, resistencia al agrietamiento por tensión, etc.) pueden verse afectadas de modo adverso.

Se puede tratar la superficie del talco, por ejemplo, se puede silanizar, para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica.

Aditivos convencionales F

40 Los pirorretardantes que se corresponden con el componente D a menudo se utilizan en combinación con poliolefinas fluoradas como agentes antigoteo, preferiblemente en cantidades menores que 3% en peso, en particular preferiblemente del 0,01% al 1% en peso, con relación al peso de la composición. Las poliolefinas fluoradas son conocidas y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0 640 655. Un ejemplo de un producto comercial adecuado es Teflon® 30 N de la empresa DuPont.

45 Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse en forma pura y en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de las poliolefinas fluoradas con emulsiones de polímeros injertados o con una emulsión de un copolímero, preferiblemente con una base de estireno/acrilonitrilo o PMMA, en la que la poliolefina fluorada se mezcla como una emulsión con una emulsión del polímero injertado o del copolímero, y después se coagula.

- Además, las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse como un precompuesto con el polímero injertado (componente B) o con el copolímero opcional del componente C, preferiblemente con una base de estireno/acrilonitrilo o PMMA. Las poliolefinas fluoradas se mezclan como un polvo con un polvo o gránulos del polímero injertado o copolímero y se mezclan en estado fundido en general a unas temperaturas de 200 a 330 °C en unidades convencionales, tales como mezcladores internos, extrusores o extrusores de doble tornillo.
- Las poliolefinas fluoradas también pueden utilizarse en forma de una granza concentrada que se produce mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Los componentes monoméricos preferidos son estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y sus mezclas. El polímero utilizado es un polvo fluido después de una precipitación ácida y un posterior secado.
- Los coagulados, precompuestos o granzas concentradas de modo convencional poseen un contenido en sólidos de poliolefina fluorada del 5% al 95% en peso, preferiblemente del 7% al 60% en peso.
- Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse en concentraciones de 0 a 1 parte en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, en particular de 0,2 a 0,5 partes en peso con relación al peso de la composición.
- Las composiciones adecuadas en el contexto de la invención también pueden contener al menos un aditivo funcional convencional seleccionado del grupo que consiste en agentes de liberación del molde, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, un agente nucleante, un agente antiestático, un termoestabilizante, un estabilizante de UV, otro piroretardante o un compuesto sinérgico piroretardante convencional, un tinte y un pigmento.
- También se incluyen opcionalmente materiales inorgánicos en forma de un polvo fino. Los polvos inorgánicos más finos adecuados están formados preferiblemente por al menos un compuesto polar de uno o más metales del primer al quinto grupo principal o del primer al octavo grupo auxiliar de la tabla periódica, preferiblemente del segundo al quinto grupo principal o del cuarto al octavo grupo auxiliar, en especial preferiblemente del tercer al quinto grupo principal o del cuarto al octavo grupo auxiliar, o están formados por compuestos de estos metales con al menos un elemento elegido de oxígeno, hidrógeno, azufre, fósforo, boro, carbono, nitrógeno o silicio.
- Los compuestos preferidos incluyen óxidos, hidróxidos, óxidos acuosos, sulfatos, sulfitos, sulfuros, carbonato, carburo, nitrato, nitrito, nitruro, borato, silicato, fosfato, hidruro, fosfito o fosfonato.
- Dentro de los compuestos preferidos se incluyen TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , boehmita, ZrO_2 , Al_2O_3 , fosfato de aluminio, óxido de hierro, TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 , NaSO_4 , óxido de vanadio, borato de cinc, silicato de Al, silicato de Mg. A estos, incluyendo los polvos de nanoescala, se les puede modificar la superficie con moléculas orgánicas para lograr una mejor compatibilidad con la matriz polimérica. Se prefieren particularmente los óxidos de aluminio hidratados o TiO_2 . El diámetro de partícula de las nanopartículas es menor que 200 nm, preferiblemente menor que 150 nm, en especial de 1 a 100 nm.
- El tamaño de partícula y el diámetro de partícula significan siempre la mediana del diámetro de partícula (d_{50}) determinado mediante mediciones con ultracentrífuga según W. Scholtan et al., *Kolloid-Z. y Z., Polymere*, 250 (1972), pp. 782-796.
- El polvo inorgánico se incorpora en el molde termoplástico en cantidades del 0,5% al 40%, preferiblemente del 1% al 25%, en especial preferiblemente del 2% al 15% en peso con respecto al material termoplástico.
- Los polvos pueden incorporarse en la composición de moldeado termoplástico siguiendo procedimientos convencionales, tales como amasado directo o extrusión. La composición según la invención se fabrica de la manera conocida y se mezcla en estado fundido y se extruye en estado fundido a unas temperaturas de 200 °C a 300 °C utilizando un equipo de fabricación convencional.
- El mezclado de los componentes individuales puede realizarse de modo sucesivo o simultáneo, a unas temperaturas de al menos 20 °C.
- Las composiciones termoplásticas son adecuadas para la preparación de artículos termoformados por su combinación de piroretardancia, en especial un tiempo de postcombustión corto, unas buenas propiedades mecánicas a bajas temperaturas, unas altas temperaturas de termodistorsión y, de modo más importante, un módulo flexural alto a temperatura ambiente que es de al menos 3000 N/mm^2 , y una energía de caída de dardo en la rotura a -30 °C de al menos 40,0 J, preferiblemente de al menos 50,0 J. La composición primero puede extrudirse para formar láminas, y la lámina después termoformarse para obtener el artículo de la invención.
- Los procedimientos de termoformación se describen, por ejemplo, en G. Burkhardt et al. ("Plastics, Processing", en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Publication, GmbH & Co. KGaA, 2002), o en *Römpf Lexikon der Chemie*, Georg Thieme Publication Stuttgart, 1999. La termoformación se refiere a procedimientos en

los que una lámina de plástico se calienta y se moldea con calor, presión o vacío para producir artículos tridimensionales. En la bibliografía se han descrito procedimientos reconocidos para termoformar láminas extruidas de material polimérico; véanse, por ejemplo, las patentes de EEUU 3.931.383; 4.086.045; 4.105.386; 4.127.631; 5.175.198; 5.507.999; 5.380.481 y 6.086.800, todas las cuales se incorporan en la presente por referencia. La lámina extruida puede procesarse con un procedimiento de embutición profunda a unas temperaturas de la superficie de 150 °C a 210 °C, preferiblemente de 160 °C a 200 °C.

Preferiblemente, el procedimiento para la fabricación del artículo termoformado comprende:

(i) obtener una composición de moldeado termoplástico en estado fundido que contiene A) poli(éster)carbonato aromático ramificado, B) polímero injertado, C) un (co)polímero de vinilo o poli(tereftalato de alquileno) opcional, D) al menos un compuesto de fósforo piroretardante seleccionado del grupo que consiste en ésteres del ácido fosforoso y fosfónico mono- y oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfazenos, y E) talco, y dicha composición se caracteriza porque su módulo flexural a temperatura ambiente es de al menos 3000 N/mm², y su energía de caída de dardo en la rotura a -30 °C es de al menos 40,0 J, y preferiblemente de al menos 50,0 J,

(ii) extrudir la composición para obtener una lámina, y

(iii) termoformar la lámina para producir un artículo manufacturado.

Los artículos termoformados fabricados según la invención son adecuados para las siguientes aplicaciones: partes de vehículos o partes interiores para vehículos a motor, autobuses, camiones, caravanas, automotores, aeroplanos, barcos u otros vehículos, fundas para el sector de la construcción, elementos para paredes planas, tabiques, tiras protectoras para paredes y esquinas, perfiles para canales de instalaciones electrónicas, cables, cubiertas para barras de autobús, perfiles de ventanas y puertas, partes de muebles y señales de carretera. Los artículos termoformados son especialmente adecuados como partes de vehículos o partes interiores para vehículos a motor, autobuses, camiones y caravanas, camisas de guardabarros para vehículos recreativos, cubiertas para tanques, puertas de equipaje, tomas a tierra, capuchones terminales, tomas a tierra de segunda mano, cubiertas para parachoques, estribos, ampliaciones de parachoques traseros y delanteros, paneles interiores de camiones, mostradores, cubiertas de mesas y recipientes de almacenaje utilizados por líneas aéreas, trenes o barcos.

Ejemplos

Se emplearon los siguientes materiales para realizar experimentos que demuestran la invención.

Componente A1

Polycarbonato ramificado con una base de bisfenol A que tiene una viscosidad relativa de la disolución de $\eta_{rel} = 1,34$ (medida en CH₂Cl₂ como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml), ramificado con isatinbisresol (0,3% molar de isatinbisresol con respecto a la suma de bisfenol A e isatinbisresol).

Componente A2

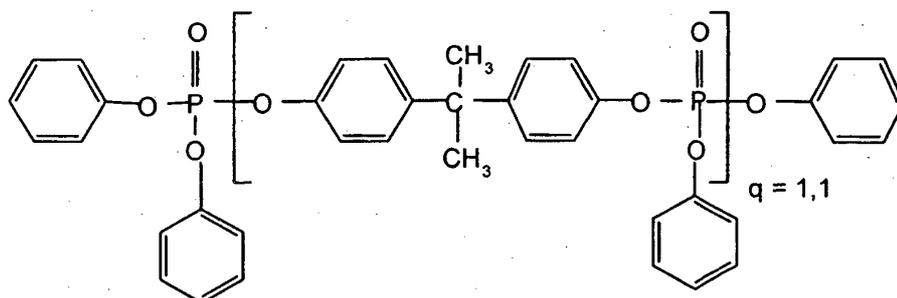
Homopolycarbonato lineal con una base de bisfenol A que tiene una viscosidad relativa de la disolución de $\eta_{rel} = 1,28$ (medida en CH₂Cl₂ como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml).

Componente B

Polímero injertado de 43 partes en peso de copolímero de estireno/acrilonitrilo (a una proporción en peso de 73:27) injertado sobre 57 partes en peso de goma de polibutadieno, fabricado mediante polimerización en emulsión (mediana del diámetro de partícula = 0,3-0,4 mm).

Componente D1

Oligofosfato que se ajusta a



Componente E

Luzenac A3C, talco de Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH. Contenido en MgO, 32% en peso; contenido en SiO₂, 61% en peso; y contenido en Al₂O₃, 0,3% en peso.

Componente F1

- 5 Blendex® 449: granza concentrada de Teflon de Chemtura que contiene 50% en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo, y 50% en peso de PTFE.

Componente F2

Tetraestearato de pentaeritritol como lubricante/agente de liberación del molde.

Componente F3

- 10 Estabilizante de fosfito.

Fabricación y ensayo de los artículos de la invención

i) Fabricación de la composición

Los materiales listados en la tabla 1 se mezclaron y se granularon en un extrusor de doble tornillo (ZSK-25) a una velocidad de 225 rpm a una capacidad de procesamiento de 20 kg/h a 260 °C.

- 15 ii) Evaluaciones de la composición

La composición indicada en (i) en forma de gránulos se empleó para moldear especímenes de ensayo mediante moldeado por inyección (Arburg 270 E) (temperatura de la masa 260 °C, temperatura de la herramienta 80 °C, velocidad frontal de flujo de 240 mm/s).

- 20 La determinación de la resistencia al impacto con entalla (a_K) se realizó según ISO 180/1 A y se determinó la energía de caída de dardo en la rotura según DIN EN ISO 6603-2. El módulo flexural se determinó según DIN EN ISO 178 y el módulo tensil se determinó según DIN EN ISO 527. La determinación de la termorresistencia (temperatura de ablandamiento de Vicat, procedimiento B con carga de 50 N) se realizó según DIN 53 460 (ISO 306) sobre especímenes que miden 80 mm x 10 mm x 4 mm. La viscosidad en estado fundido se determinó según ISO 11443. El flujo termoplástico (caudal del volumen en estado fundido) se determinó según DIN EN ISO 1133.
- 25 Los ensayos de inflamabilidad se realizaron según UL-94 V.

iii) Extrusión de la composición para formar láminas

- La composición indicada en (i) en forma de gránulos se extruyó en láminas con un espesor de 1,5 mm en un extrusor de láminas (Breyer, Singen, Alemania; máquina de tipo Breyer 60) a 275 °C de temperatura de fusión y a una capacidad de procesamiento de 100 kg/h. La calidad de la superficie de las láminas extruidas se determinó de modo visual.
- 30

iv) Termoformado y evaluación del artículo de la invención

- Se ha demostrado la idoneidad de la composición para el termoformado de artículos (termoformabilidad) mediante la preparación de pirámides con embutición profunda utilizando un equipo de termoformación convencional con control de la temperatura de la superficie (Illig UA100/ED). Las láminas extruidas se cortaron en placas de 39 cm x 50 cm y se sometieron a una embutición profunda a 195 °C de temperatura de la superficie. Como molde se utilizó una pirámide de 6 facetas que se calentó hasta 80 °C utilizando una placa de contacto. Los elementos de la pirámide tienen las siguientes dimensiones: 25,3 cm x 18,7 cm x 3 cm; 22,3 cm x 15,7 cm x 3 cm; 19,3 cm x 12,7 cm x 3 cm; 16,3 cm x 9,7 cm x 3 cm; 13,3 cm x 6,7 cm x 3 cm; 10,3 cm x 3,7 cm x 3 cm.
- 35

- La calidad de la superficie de los artículos termoformados se determinó de modo visual (determinación de fracturas en las esquinas externas y de grietas en los bordes).
- 40

Cada una de las composiciones presentadas a continuación contiene, además de los componentes indicados, 0,2% en peso de la granza concentrada de PTFE (F1), 0,2% en peso de un agente de liberación del molde (F2) y 0,1% en peso de un estabilizante de fosfito (F3).

45

ES 2 461 199 T3

Componentes (partes en peso)	1	2	3- Comp.	4- Comp.	5- Comp.	6- Comp.
Policarbonato ramificado (A1)	76,7	72,7	62,8	62,7	82,7	0
Policarbonato lineal (A2)	0	0	0	0	0	72,7
Polímero injertado B	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Oligofosfato D	6,1	10,1	20	10,1	10,1	10,1
Talco E	10	10	10	20	0	10
Propiedades						
Resistencia al impacto a 23 °C, kJ/mm ²	30,4	14,1	6,7	5,9	55,7	9,9
Resistencia al impacto a -30 °C, kJ/mm ²	12,1	9,1	5,7	5,8	15,9	8,2
Energía de caída de dardo en la rotura a -23 °C	49,5	49,0	44,3	21,9	48,3	47,4
Energía de caída de dardo en la rotura a -30 °C	54,3	53,4	10,7	3,8	53,2	51,7
Módulo flexural, N/mm ²	3828	3936	4104	5572	2561	3824
Módulo tensil, N/mm ²	3744	3970	4204	5568	2524	3798
Vicat B 120, °C	123	111	85	107	112	109
Viscosidad en estado fundido a 160 °C/100 S ⁻¹ , Pa.s	1141	930	332	565	1027	486
Viscosidad en estado fundido a 160 °C/1000 S ⁻¹ , Pa.s	463	352	154	244	382	249
Viscosidad en estado fundido a 160 °C/1500 S ⁻¹ , Pa.s	358	274	128	198	300	206
MVR (260 °C/5 Kc), ml/10 min	6,6	11,0	47,9	20,3	9,8	31,6
UL 94 V (3,0 mm)/AFT, CLASE/S	V0/12	V0/9	V0/1	V0/19	V0/8	V0/4
Uniformidad de la superficie ¹	A	A	C	B	A	D
Artículos termoformados: fractura en las esquinas externas, %	0	0	100	100	0	100
Artículos termoformados: grietas en los bordes, %	0	0	0	33	0	33

Comp.: indica un ejemplo comparativo

¹: A indica que no hay defectos; B indica ligeras estrías en la superficie superior en el ángulo derecho a la dirección de extrusión; C, indica ligeras estrías en la superficie superior en el ángulo derecho a la dirección de extrusión y depresiones con un diámetro de 1 a 2 mm en la superficie inferior; y D indica ligeras estrías en la superficie superior a lo largo de la dirección de la extrusión y defectos con forma de puntos sobre la superficie superior.

5

REIVINDICACIONES

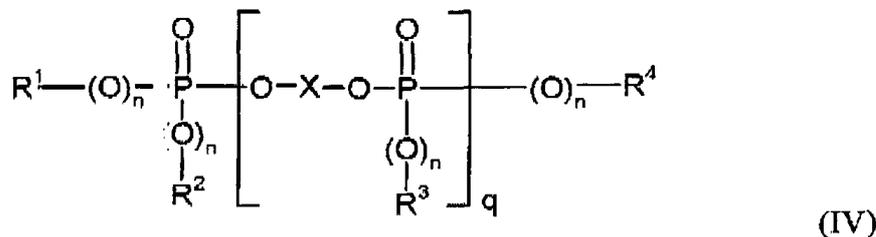
1.- Una composición de moldeo termoplástico, que consiste en:

- 5 A) de 50 a 85 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en policarbonato aromático ramificado y poliéstercarbonato aromático ramificado,
- B) de 4 a 20 partes en peso de al menos un polímero injertado,
- C) de 0 a 30 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (co)polímero de vinilo y poli(tereftalato de alquileno),
- 10 D) de 1 a 15 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ésteres del ácido fosfórico monoméricos, ésteres del ácido fosforoso monoméricos, ésteres del ácido fosfónico oligoméricos, ésteres del ácido fosforoso oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfazenos, y,
- E) de 5 a 15 partes en peso de talco.

2.- La composición de la reivindicación 1, en la que A) está presente en una cantidad de 55 a 83 partes en peso, y dicho B) está presente en una cantidad de 5 a 15 partes en peso, y dicho C) está presente en una cantidad de 0 a 25 partes en peso, y dicho D) está presente en una cantidad de 2 a 13 partes en peso, y dicho E) está presente en una cantidad de 6 a 12 partes en peso.

3.- La composición de la reivindicación 1, en la que A) está presente en una cantidad de 60 a 78 partes en peso, y dicho B) está presente en una cantidad de 6 a 15 partes en peso, y dicho C) está presente en una cantidad de 0 a 25 partes en peso, y dicho D) está presente en una cantidad de 3 a 11 partes en peso, y dicho E) está presente en una cantidad de 7 a 12 partes en peso.

4.- La composición de la reivindicación 1, en la que dicho D) se ajusta estructuralmente a la fórmula (IV),



en la que

R¹, R², R³ y R⁴ de modo mutuamente independiente indican alquilo C₁ a C₈, cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂, que en cada caso están opcionalmente sustituidos con halógeno o radicales alquilo,

25 n de modo mutuamente independiente significa 0 o 1,

q significa de 0 a 30, y

X significa un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C.

30 5.- La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente A contiene al menos un resto de un agente ramificante fenólico trifuncional o tetrafuncional.

6.- La composición de la reivindicación 1, en la que dicho miembro de dicho componente A contiene al menos un resto de un agente ramificante amino-funcional.

7.- La composición según la reivindicación 1, en la que el polímero injertado (B) está formado por:

B.1 del 5% al 95% en peso del producto de la polimerización de uno o más monómeros de vinilo, sobre

35 B.2 del 95% al 5% en peso de una o más bases de injerto que tienen unas temperaturas de transición vítrea menores que 10 °C,

estando dicho porcentaje en peso en ambos casos en relación con el peso de dicho polímero injertado.

8.- La composición según la reivindicación 1, en la que X indica el resto de bisfenol A.

9.- La composición de moldeo termoplástico de la reivindicación 1, que contiene además al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas fluoradas, agente de liberación del molde, agente nucleante, agente antiestático, termoestabilizante, estabilizante de UV, tinte y pigmento.

5 10.- La composición de moldeo termoplástico de la reivindicación 1, que contiene además al menos un polvo nanoescalado seleccionado del grupo que consiste TiO₂, SiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, boehmita, ZrO₂, Al₂O₃, fosfato de aluminio, óxido de hierro, TiN, WC, AlO(OH), Fe₂O₃, NaSO₄, óxido de vanadio, borato de cinc, silicato de Al y silicato de Mg.

11.- Un procedimiento para la fabricación del artículo termoformado, que comprende:

10 (i) obtener una composición de moldeo termoplástico en estado fundido que contiene A) poli(éster)carbonato aromático ramificado, B) polímero injertado, C) un (co)polímero de vinilo o poli(tereftalato de alquileo) opcional, D) al menos un compuesto de fósforo pirorretardante seleccionado del grupo que consiste en ésteres del ácido fosfónico monoméricos, ésteres del ácido fosforoso monoméricos, ésteres del ácido fosfónico oligoméricos, ésteres del ácido fosforoso oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfazenos, y E) talco, y dicha composición **se caracteriza**
15 **porque** su módulo flexural a temperatura ambiente es de al menos 3000 N/mm², y su energía de caída de dardo en la rotura a -30 °C es de al menos 40,0 J,

(ii) extrudir la composición para obtener una lámina, y

(iii) termoformar la lámina para producir un artículo manufacturado.