

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 328**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5399 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/EP2013/075432**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13799541 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2928953**

54 Título: **Composiciones de moldeo de policarbonato retardantes de llama VI**

30 Prioridad:

07.12.2012 EP 12196048

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

10.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JUNG, MATHIEU;
ECKEL, THOMAS y
TASCHNER, VERA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 667 328 T3

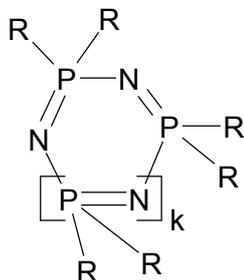
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 moldeo de policarbonato retardantes de llama VI

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato (PC) modificado al impacto retardantes de llama que comprenden fosfacenos cíclicos, teniendo estas composiciones excelentes propiedades mecánicas, muy buena resistencia a la llama, alta resistencia a productos químicos y alta estabilidad hidrolítica, y también a su uso y a artículos moldeados de los mismos. El documento EP 1 095 099 A1 describe composiciones de moldeo de policarbonato/ABS provistas de fosfacenos y compuestos de fósforo, teniendo estas composiciones excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia de la línea conjunta o resistencia al impacto con probeta entallada.
- 10 El documento EP 1 196 498 A1 describe composiciones de moldeo provistas de fosfacenos y basadas en policarbonato y polímeros de injerto seleccionados del grupo de la silicona, EP(D)M y cauchos de acrilato como base de injerto, teniendo estas composiciones excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia a la fisuración bajo esfuerzo o resistencia al impacto con probeta entallada.
- 15 El documento EP 1 095 100 A1 describe composiciones de moldeo de policarbonato/ABS que comprenden fosfacenos y nanopartículas inorgánicas, teniendo estas composiciones excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades mecánicas.
- 20 El documento EP 1 095 097 A1 describe composiciones de moldeo de policarbonato/ABS provistas de fosfacenos, teniendo estas composiciones excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades de procesamiento, en las que el polímero de injerto se produce por medio de procedimientos de polimerización en masa, en solución o en masa-solución.
- El documento JP 2000 351893 da a conocer composiciones de moldeo de policarbonato modificado al impacto que comprenden fosfacenos, distinguiéndose estas composiciones por buena estabilidad hidrolítica, buena retardancia de llama y estabilidad de las propiedades eléctricas.
- 25 En los documentos mencionados anteriormente, se dan a conocer fosfacenos lineales y cíclicos. Sin embargo, en el caso de los fosfacenos cíclicos, no se especifican los contenidos de trimeros, tetrámeros y oligómeros superiores.
- El documento JP 1995 0038462 describe composiciones de policarbonato que comprenden polímeros de injerto, fosfacenos como retardantes de llama y opcionalmente copolímeros de vinilo. Sin embargo, no se mencionan estructuras específicas, composiciones y cantidades del retardante de llama.
- 30 El documento JP19990176718 describe composiciones termoplásticas que consisten en policarbonato aromático, copolímero de monómeros de vinilo aromático y cianuros de vinilo, polímero de injerto de (met)acrilatos de alquilo y caucho, y fosfaceno como retardante de llama, teniendo estas composiciones buena fluidez.
- Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de moldeo retardante de llama que se distinga por una combinación de propiedades de alta estabilidad hidrolítica, alta resistencia a productos químicos (comportamiento ESC) y un alto módulo de elasticidad mientras tiene propiedades mecánicas sistemáticamente buenas.
- 35 Es un objetivo adicional de la invención proporcionar composiciones de moldeo retardantes de llama que, aunque tienen buena retardancia de llama, solo tienen un bajo contenido de fosfaceno, dado que los retardantes de llama representan un considerable factor de costes en la producción de estas composiciones, de modo que estas se vuelven menos costosas.
- 40 Las composiciones de moldeo son preferentemente retardantes de llama y cumplen los requisitos de la norma UL94 con V-0 incluso en anchos de pared finos (es decir, anchos de pared de 1,5 mm).
- De forma sorprendente, se ha encontrado que el objetivo de la presente invención se logra mediante composiciones que comprenden
- 45 A) desde 60 a 95 partes en peso, preferentemente desde 65 a 90 partes en peso, más preferentemente desde 70 a 85 partes en peso, particularmente preferentemente desde 76 a 88 partes en peso, de policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático,
- B) desde 1,0 a 15,0 partes en peso, preferentemente desde 3,0 a 12,5 partes en peso, particularmente preferentemente desde 4,0 a 10,0 partes en peso de uno o varios polímeros de injerto de
- 50 B.1 del 9 al 30 % en peso de uno o varios monómeros de vinilo sobre
- B.2 del 91 al 70 % en peso de uno o varios cauchos compuestos de silicona-acrilato como base de injerto, interpenetrándose los dos componentes mencionados de caucho de la base de injerto en el caucho compuesto, de tal modo que son sustancialmente inseparables entre sí,

C) desde 1,0 a 20,0 partes en peso, preferentemente desde 1,0 a 15,0 partes en peso, más preferentemente desde 1,0 a 12,5 partes en peso, particularmente preferentemente desde 1,5 a 10,0 partes en peso, de al menos un fosfaceno cíclico de estructura (X)



(X),

5 en la que

k representa 1 o un número entero desde 1 a 10, preferentemente un número desde 1 a 8, particularmente preferentemente desde 1 a 5, que tiene un contenido de trímeros (k=1) de desde el 60 al 98 % en moles, más preferentemente desde 65 al 95 % en moles, particularmente preferentemente desde el 65 al 90 % en moles y lo más particularmente preferentemente desde el 65 al 85 % en moles, en particular, desde el 70 al 85 % en moles, basado en el componente C,

10

y en la que

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

15

D) desde 0 a 15,0 partes en peso, preferentemente desde 2,0 a 12,5 partes en peso, más preferentemente desde 3,0 a 9,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 3,0 a 6,0 partes en peso, de (co)polímero de vinilo exento de caucho o poli(tereftalato de alquileno),

20

E) desde 0 a 15,0 partes en peso, preferentemente desde 0,05 a 15,00 partes en peso, más preferentemente desde 0,2 a 10,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 0,4 a 5,0 partes en peso, de aditivos seleccionados del grupo que comprende agentes lubricantes y de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizantes, antiestáticos, colorantes, pigmentos así como sinergistas retardantes de llama excepto agentes antigoteo,

25

F) desde 0,05 a 5,0 partes en peso, preferentemente desde 0,1 a 2,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 0,1 a 1,0 parte en peso, de agentes antigoteo,

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

30

En una realización preferente, la composición consiste solo en los componentes A a F.

En una realización preferente, la composición está exenta de retardantes de llama y sinergistas retardantes de llama inorgánicos, en particular, hidróxido de aluminio, oxohidróxido de aluminio y óxidos de arsénico y antimonio.

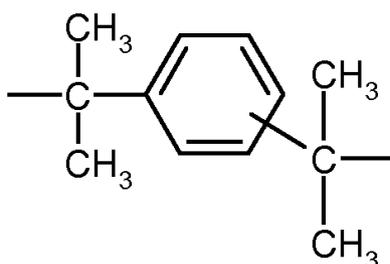
En una realización preferente, la composición está exenta de retardantes de llama orgánicos adicionales, en particular, oligómeros de difosfato de bisfenol A, oligómeros de difosfato de resorcinol, fosfato de trifenilo, difosfato de octametilresorcinol y oligocarbonato de difosfato de tetrabromobisfenol A.

35

Las realizaciones preferentes se pueden llevar a cabo individualmente o en combinación entre sí.

La invención asimismo proporciona el uso de las composiciones en la producción de artículos moldeados y los artículos moldeados obtenibles a partir de las composiciones. Las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar en la producción de artículos moldeados de cualquier tipo. Estos se pueden producir mediante procedimientos de moldeo por inyección, extrusión y moldeo por soplado. Una forma de procesamiento adicional es la producción de artículos moldeados mediante embutición profunda de láminas o películas producidas previamente.

40



(III)

- B es en cada caso alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,
 x cada uno independientemente del otro es 0, 1 o 2,
 p es 1 o 0, y
 5 R⁵ y R⁶ se pueden elegir individualmente para cada X¹ y cada uno independientemente del otro es hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
 X¹ es carbono y
 m es un número entero desde 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo de X¹, R⁵ y R⁶ sean simultáneamente alquilo.
- 10 Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)éteres, bis-(hidroxifenil)sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos y derivados de los mismos bromados y/o clorados en el anillo.
- 15 Los difenoles particularmente preferentes 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'-dihidroxidifenilsulfona y derivados de los mismos di- y tetrabromados o clorados, tales como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. El 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) es particularmente preferente.
- 20 Los difenoles se pueden usar por sí mismos o en forma de mezclas arbitrarias. Los difenoles son conocidos en la literatura o pueden obtenerse de acuerdo con procedimientos conocidos en la literatura.
- 25 Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles que tengan un total de desde 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 usar es generalmente desde el 0,5 % en moles al 10 % en moles, basado en la suma molar de los difenoles usados en un caso particular.
- 30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios (M_w promedio en peso, medido mediante CPG (cromatografía de permeación en gel) con patrón de policarbonato) de desde 15.000 a 80.000 g/mol, preferentemente desde 19.000 a 32.000 g/mol, particularmente preferentemente desde 22.000 a 30.000 g/mol.
- 35 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos se pueden ramificar de una manera conocida, preferentemente mediante la incorporación de desde el 0,05 al 2,0 % en moles, basado en la suma de los difenoles usados, de compuestos que tienen una funcionalidad de tres o más de tres, por ejemplo, aquellos que tienen tres o más grupos fenólicos. Se da preferencia al uso de policarbonatos lineales, más preferentemente basado en el bisfenol A. Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de componente A de acuerdo con la invención, también es posible usar desde el 1 al 25 % en peso, preferentemente desde el 2,5 al 25 % en peso, basado en la cantidad total de difenoles que se va a usar, de polidiorganosiloxanos que tienen grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos en la literatura. También son adecuados copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos; la preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 3 334 782.
- 40 Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.
- 45 Las mezclas de dicloruros de diácido de ácido isoftálico y ácido tereftálico en una proporción de 1:20 a 20:1 son particularmente preferentes.
- En la preparación de poliester carbonatos, un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, se usa adicionalmente concomitantemente como derivado de ácido bifuncional.

Terminadores de cadena adecuados para la preparación de los poliester carbonatos aromáticos, además de los monofenoles ya mencionados, son también los ésteres de ácido clorocarbónico de los mismos 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.

- 5 La cantidad de terminadores de cadena es en cada caso desde el 0,1 al 10 % en moles, en el caso de terminadores de cadena fenólicos basado en los moles de difenol y en el caso de terminadores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a los moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

Adicionalmente se pueden usar uno o más ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos en la preparación de poliester carbonatos aromáticos.

- 10 Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de una manera conocida (véanse a este respecto los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934), siendo preferentes los poliester carbonatos lineales.

- 15 Se pueden usar como agentes ramificantes, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos que tienen una funcionalidad de tres o más, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades de desde el 0,01 al 1,0 % en moles (basado en los dicloruros de ácido carboxílicos usados), o fenoles que tienen una funcionalidad de tres o más, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-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 de desde el 0,01 al 1,0 % en moles, basado en los difenoles usados. Los agentes ramificantes fenólicos se pueden disponer en un recipiente con los difenoles; los agentes ramificantes de cloruro de ácido se pueden introducir conjuntamente con los dicloruros de ácidos.

- 25 El contenido de unidades estructurales de carbonato en los poliester carbonatos aromáticos termoplásticos puede variar según se desee. El contenido de grupos carbonato es preferentemente hasta el 100 % en moles, en particular, hasta el 80 % en moles, particularmente preferentemente hasta el 50 % en moles, basado en la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto los ésteres como los carbonatos contenidos en los poliester carbonatos aromáticos pueden estar presentes en el producto de policondensación en forma de bloques o estar distribuidos aleatoriamente.
- 30 Los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos termoplásticos se pueden usar por sí mismos o en una mezcla arbitraria.

Componente B

El componente B comprende preferentemente uno o más polímeros de injerto producidos mediante reacción de injerto de

- 35 B.1 desde el 9 al 30 % en peso de uno o más monómeros de vinilo sobre
B.2 desde el 91 al 70 % en peso de uno o más cauchos compuestos de silicona-acrilato como base de injerto, conteniendo el caucho de silicona-acrilato
- B.2.1 desde el 5 al 75 % en peso, preferentemente desde el 7 al 50 % en peso, particularmente preferentemente desde el 9 al 40 % en peso, de caucho de silicona y
- 40 B.2.2 desde el 95 al 25 % en peso, preferentemente desde el 93 al 50 % en peso, particularmente preferentemente desde el 91 al 60 % en peso, de caucho de poli((met)acrilato de alquilo),

- 45 en el que los dos componentes de caucho mencionados B.2.1 y B.2.2 interpenetran en el caucho compuesto de modo que estos sean sustancialmente inseparables entre sí. Los copolímeros de injerto B se producen por polimerización por radicales, por ejemplo, por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente por polimerización en emulsión o en masa.

- 50 Son monómeros B.1 adecuados los monómeros de vinilo tales como compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo (tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno), ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido metacrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de alilo), ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido acrílico (tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo), ácidos orgánicos (tales como ácido acrílico, ácido metacrílico) y/o cianuros de vinilo (tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenil-maleinimida).

Estos monómeros de vinilo se pueden usar por sí mismos o en mezclas de al menos dos monómeros.

- 55 Los monómeros B.1 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilonitrilo. Se usa particularmente preferentemente metacrilato de metilo

como el monómero B.1.

La temperatura de transición vítrea de la base de injerto B.2 es preferentemente < 10 °C, más preferentemente < 0 °C, particularmente preferentemente < -20 °C.

5 Generalmente la base de injerto B.2 tiene un tamaño de partícula medio (valor d_{50}) de desde 0,05 a 10 μm , preferentemente desde 0,06 a 5 μm , particularmente preferentemente desde 0,08 a 1 μm .

Los cauchos de silicona-acrilato se conocen y describen, por ejemplo, en los documentos US 5,807,914, EP 430134 y US 4888388.

10 Son componentes de caucho de silicona adecuados de los cauchos de silicona-acrilato los cauchos de silicona que tienen sitios activos de injerto, cuyo procedimiento de producción se describe, por ejemplo, en los documentos US 2891920, US 3294725, DE-OS 3 631 540, EP 249964, EP 430134 y US 4888388.

El caucho de silicona se produce preferentemente mediante polimerización en emulsión, en que se usan unidades estructurales monoméricas de siloxano, agentes de reticulación o ramificantes (IV) y, opcionalmente, agentes de injerto (V).

15 Se usan como unidades estructurales de monómero de siloxano, por ejemplo y preferentemente, dimetilsiloxano o organosiloxanos cíclico que tienen al menos 3 miembros de anillo, preferentemente desde 3 a 6 miembros de anillo, tales como, por ejemplo y preferentemente, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, dexametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, trimetil-trifenil-ciclotrisiloxano, tetrametil-tetrafenil-ciclotetrasiloxano, octa-fenilciclotetrasiloxano. Los monómeros de organosiloxano se pueden usar por sí mismos o en forma de mezclas con 2 o más monómeros. Preferentemente, el caucho de silicona contiene no menos del 50 % en peso y, particularmente preferentemente no menos del 60 % en peso de organosiloxano, basado en el peso total del componente de caucho de silicona.

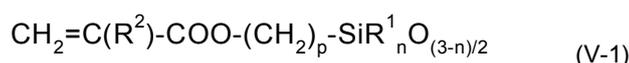
20 Como agentes de reticulación o agentes ramificantes (IV) se usan preferentemente agentes de reticulación basados en silano que tengan una funcionalidad de 3 o 4, particularmente preferentemente 4. Los ejemplos preferentes que se pueden mencionar incluyen: trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano y tetrabutoxisilano. El agente de reticulación se puede usar por sí mismo o en una mezcla de dos o más. El tetraetoxisilano es particularmente preferente.

25 El agente de reticulación se usa en una cantidad en el intervalo de desde el 0,1 al 40 % en peso, basado en el peso total del componente de caucho de silicona. Se elige la cantidad de agente de reticulación de modo que el grado de hinchamiento del caucho de silicona, medido en tolueno, sea desde 3 a 30, preferentemente desde 3 a 25 y particularmente preferentemente desde 3 a 15. El grado de hinchamiento se define como la proporción en peso de la cantidad de tolueno absorbida por el caucho de silicona cuando está saturado con tolueno a 25 °C y la cantidad de caucho de silicona en estado seco. La determinación del grado de hinchamiento se describe en detalle en el documento EP 249964.

30 Si el grado de hinchamiento es de menos de 3, es decir, si el contenido de agente de reticulación es demasiado alto, el caucho de silicona no tiene elasticidad de caucho adecuada. Si el índice de hinchamiento es mayor de 30, el caucho de silicona no puede formar dominios estructurales en la matriz polimérica y, por lo tanto, tampoco puede mejorar la resistencia al impacto; entonces el efecto sería similar al de simplemente añadir poldimetilsiloxano.

Son preferentes los agentes ramificantes tetrafuncionales frente a los agentes ramificantes trifuncionales, puesto que entonces el grado de hinchamiento se puede controlar más fácilmente dentro de los límites descritos anteriormente.

40 Los agentes de injerto (V) son compuestos que pueden formar estructuras de las siguientes fórmulas:



o



45 en la que

R1 representa alquilo C1-C4, preferentemente metilo, etilo o propilo, o fenilo,
 R2 representa hidrógeno o metilo,
 n denota 0, 1 o 2 y

p denota un número entero de 1 a 6.

Los acroiloil- o metacrililoiloxisiloxanos son particularmente adecuados para formar la estructura (V-1) mencionada anteriormente y tienen una alta eficacia de injerto. De esta manera, se garantiza la formación eficaz de cadenas de injerto, y la resistencia al impacto de la composición de resina resultante, por consiguiente, se promueve.

5 Los ejemplos preferentes que se pueden mencionar incluyen: β -metacrililoiloxi-etildimetoximetil-silano, γ -metacrililoiloxi-propildimetoximetil-silano, γ -metacrililoiloxi-propildietoximetil-silano, γ -metacrililoiloxi-propiltrimetoximetil-silano, γ -metacrililoiloxi-propiletoxidietil-silano, γ -metacrililoiloxi-propildietoximetil-silano, δ -metacrililoiloxi-butildietoximetil-silano o mezclas de los mismos.

10 Se usa preferentemente desde el 0 al 20 % en peso de agente de injerto, basado en el peso total del caucho de silicona.

15 Se pueden preparar componentes de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) adecuados de los cauchos de silicona-acrilato partir de ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ésteres alquílicos de ácido acrílico, un agente de reticulación (VI) y un agente de injerto (VII). Los ejemplos de ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ésteres alquílicos de ácido acrílico preferentes incluyen los ésteres alquílicos C₁ a C₈, por ejemplo, ésteres de metilo, etilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo, n-hexilo, n-octilo, n-laurilo y 2-etilhexilo; ésteres haloalquílicos, preferentemente ésteres haloalquílicos C₁-C₈, tales como acrilato de cloroetilo, y mezclas de estos monómeros. Es particularmente preferente n-butil acrilato.

20 Como agentes de reticulación (VI) para el componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) del caucho de silicona-acrilato se pueden usar monómeros que tengan más de un doble enlace que pueda polimerizarse. Los ejemplos preferentes de monómeros de reticulación son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohídricos insaturados que tienen de 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados que tienen de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,4-butilenglicol. Los agentes de reticulación se pueden usar por sí mismos o en mezclas de al menos dos agentes de reticulación.

25 Los ejemplos de agentes de injerto (VII) preferentes incluyen metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo o mezclas de los mismos. También se puede usar como agente de reticulación (VI) metacrilato de alilo. Los agentes de injerto se pueden usar por sí mismos o en mezclas de al menos dos agentes de injerto.

La cantidad de agente de reticulación (VI) y agente de injerto (VII) es desde el 0,1 al 20 % en peso, basado en el peso total del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) del caucho de silicona-acrilato.

30 El caucho de silicona-acrilato se produce preparando en primer lugar el caucho de silicona en forma de un látex acuoso. El caucho de silicona se puede preparar por polimerización en emulsión, como se describe, por ejemplo, en los documentos US 2891920 y US 3294725. A este efecto, una mezcla que contiene organosiloxano, agente de reticulación y opcionalmente agente de injerto se mezcla con agua, con cizalladura, por ejemplo, por medio de un homogeneizador, en presencia de un emulsionante basado en ácido sulfónico, tal como, por ejemplo, ácido alquilbencenosulfónico o ácido alquilsulfónico, polimerizándose la mezcla completamente para dar el látex de caucho de silicona. Un ácido alquilbencenosulfónico es particularmente adecuado, puesto que no solo actúa como un emulsionante, sino también como iniciador de la polimerización. En este caso, una combinación del ácido sulfónico con una sal de metal de un ácido alquilbencenosulfónico o con una sal de metal de un ácido alquilsulfónico es ventajosa, puesto que el polímero se estabiliza, de esta manera, durante la subsiguiente polimerización por injerto.

Después de la polimerización, se finaliza la reacción neutralizando la mezcla de reacción mediante adición de una solución acuosa alcalina, por ejemplo, mediante adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio.

45 Este látex se enriquece después con los ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ésteres alquílicos de ácido acrílico que se van a usar, el agente de reticulación (VI) y el agente de injerto (VII), y se lleva a cabo una polimerización. Se da preferencia a una polimerización en emulsión iniciada por radicales, por ejemplo, por un peróxido, un azo o un iniciador redox. Se da preferencia particular al uso de un sistema iniciador redox, especialmente de un sistema iniciador de sulfoxilato preparado combinando sulfato de hierro, etilenediaminotetraacetato de disodio, rongalita e hidropéroxido.

50 El agente de injerto (V) que se usa en la preparación del caucho de silicona tiene el efecto de enlazar covalentemente el componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) al componente de caucho de silicona. Durante la polimerización los dos componentes de caucho interpenetran y, de este modo, forman el caucho compuesto, que después de la polimerización ya no se puede separar en sus constituyentes de componente de caucho de silicona y componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo).

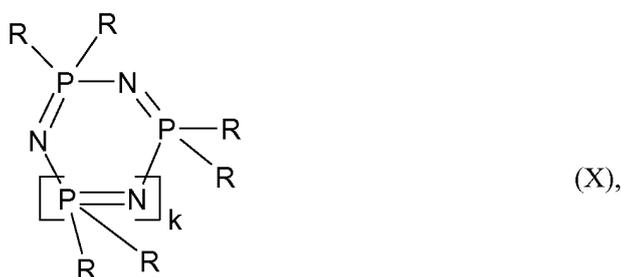
55 Para la producción de los cauchos de injerto de silicona-acrilato B, los monómeros B.1 se injertan sobre la base de caucho B.2.

Se pueden usar los procedimientos de polimerización descritos, por ejemplo, en los documentos EP 249964, EP 430134 y US 4888388.

Por ejemplo, la polimerización por injerto se lleva a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento de polimerización: en una polimerización en emulsión de única o múltiples etapas iniciada por radicales, los monómeros de vinilo B.1 deseados se polimerizan sobre la base de injerto, que está presente en forma de un látex acuoso. De esta manera, la eficacia de injerto debería ser lo más alta posible y es preferentemente es mayor o igual al 10 %. La eficacia de injerto depende significativamente del agente de injerto (V) o (VII) que se usa. Después de la polimerización al caucho de injerto de silicona-acrilato, se añade el látex acuoso a agua caliente en la que se han disuelto previamente sales de metal, tales como, por ejemplo, cloruro de calcio o sulfato de magnesio. De esta manera, el caucho de injerto de silicona-acrilato coagula y se puede separar subsiguientemente.

Componente C:

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



15 en la que

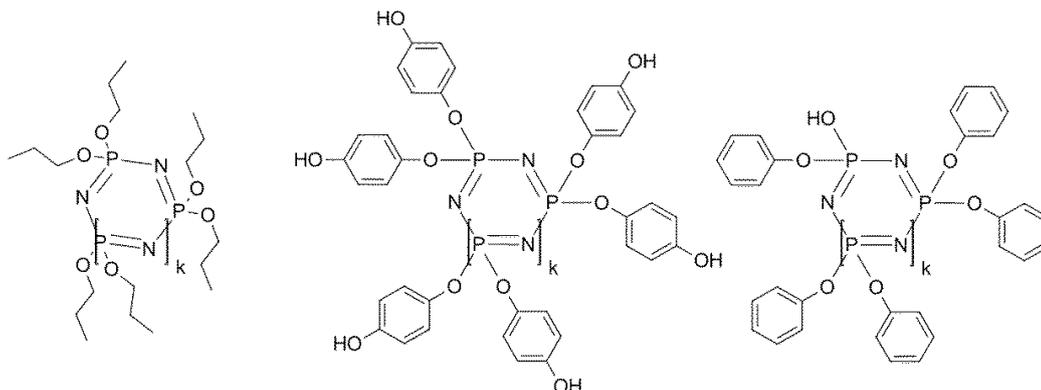
R es en cada caso idéntico o diferente y representa

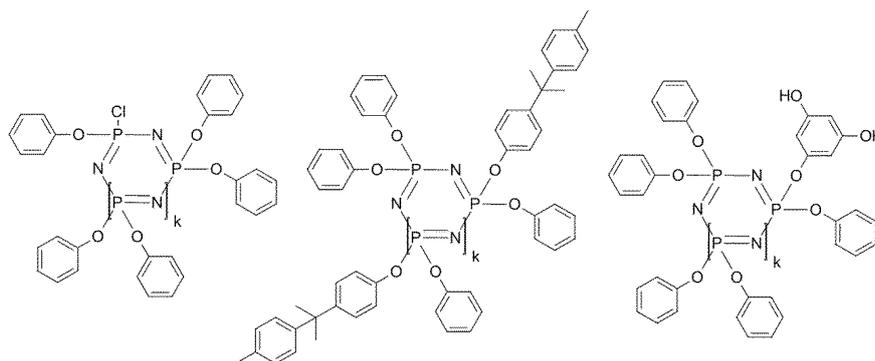
- un radical amino,
- alquilo C1 a C8, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, cada uno opcionalmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, más preferentemente monohalogenado,
- 20 -alcoxi C1 a C8, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi,
- cicloalquilo C5 a C6 cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C1-C4, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,
- ariloxi C6 a C20, preferentemente fenoxi, naftiloxi, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente C1-C4, y/o con halógeno, preferentemente cloro, bromo, y/o con hidroxilo,
- 25 -arilalquilo C7 a C12, preferentemente fenil-alquilo C1-C4, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C1-C4, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, o
- un radical halógeno, preferentemente cloro o flúor, o
- un radical OH,

k tiene el significado anteriormente mencionado.

30 Se da preferencia a:

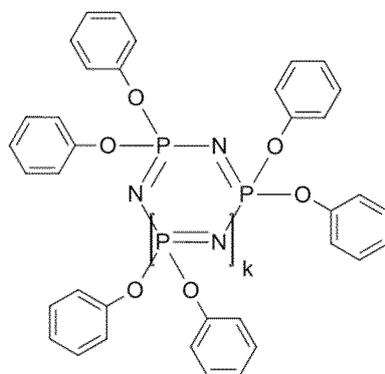
propoxifosfaceno, fenoxifosfaceno, metilfenoxifosfaceno, aminofosfaceno y fluoroalquilfosfacenos, además de fosfacenos que tienen las siguientes estructuras:





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

Se da preferencia a fenoxifosfaceno (todos los $R=\text{fenoxi}$) que tiene un contenido de oligómeros con $k = 1$ (C1) de desde el 60 al 98 % en moles.



(XI)

5

En el caso donde el fosfaceno de acuerdo con la fórmula (X) está halo-sustituido en el fósforo, por ejemplo, a partir de material de partida que ha reaccionado de forma incompleta, el contenido de este fosfaceno halo-sustituido en el fósforo es preferentemente menos de 1000 ppm, más preferentemente menos de 500 ppm.

10

Los fosfacenos se pueden usar por sí mismos o en forma de una mezcla, es decir, el radical R puede ser idéntico o dos o más radicales de fórmula (X) pueden ser diferentes. Los radicales R de un fosfaceno son preferentemente idénticos.

15

En una realización adicional preferente, solo se usan fosfacenos con R idénticos. En una realización preferente, el contenido de tetrámeros ($k=2$) (C2) es desde el 2 al 50 % en moles, basado en el componente C, más preferentemente desde el 5 al 40 % en moles, todavía más preferentemente desde el 10 al 30 % en moles, particularmente preferentemente desde el 10 al 20 % en moles.

20

En una realización preferente, el contenido de fosfacenos oligoméricos superiores ($k=3, 4, 5, 6$ y 7) (C3) es desde el 0 al 30 % en moles, basado en el componente C, más preferentemente desde el 2,5 al 25 % en moles, todavía más preferentemente desde el 5 al 20 % en moles y particularmente preferentemente desde el 6 al 15 % en moles.

25

En una realización preferente, el contenido de oligómeros con $k \geq 8$ (C4) es desde el 0 al 2,0 % en moles, basado en el componente C, y preferentemente desde el 0,10 al 1,00 % en moles.

30

En una realización adicional preferente, los fosfacenos del componente C cumplen todas las tres condiciones anteriormente mencionados en lo que respecta al contenido (C₂–C₄).

El componente C es preferentemente un fenoxifosfaceno con un contenido de trímeros ($k=1$) de desde el 65 al 85 % en moles, un contenido de tetrámeros ($k=2$) de desde el 10 al 20 % en moles, un contenido de fosfacenos oligoméricos superiores ($k=3, 4, 5, 6$ y 7) de desde el 5 al 20 % en moles y de oligómeros de fosfaceno con $k \geq 8$ de desde el 0 al 2 % en moles, basado en el componente C.

El componente C es particularmente preferentemente un fenoxifosfaceno con un contenido de trímeros ($k=1$) de desde el 70 al 85 % en moles, un contenido de tetrámeros ($k=2$) de desde el 10 al 20 % en moles, un contenido de fosfacenos oligoméricos superiores ($k=3, 4, 5, 6$ y 7) de desde el 6 al 15 % en moles y de oligómeros de fosfaceno con $k \geq 8$ de desde el 0,1 al 1 % en moles, basado en el componente C.

En una realización adicional particularmente preferente, el componente C es un fenoxifosfaceno con un contenido de trímeros (k=1) de desde el 65 al 85 % en moles, un contenido de tetrámeros (k=2) de desde el 10 al 20 % en moles, un contenido de fosfacenos oligoméricos superiores (k=3, 4, 5, 6 y 7) de desde el 5 al 15 % en moles y de oligómeros de fosfaceno con k >= 8 de desde el 0 al 1 % en moles, basado en el componente C.

5 n define la media aritmética ponderada de k de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{max} k_i \cdot X_i}{\sum_{i=1}^{max} X_i}$$

donde x_i es el contenido del oligómero k_i , y la suma de todos los x_i es, por consiguiente, 1. En una realización alternativa, n está en el intervalo desde 1,10 a 1,75, preferentemente desde 1,15 a 1,50, más preferentemente desde 1,20 a 1,45, y particularmente preferentemente desde 1,20 a 1,40 (incluyendo los límites de los intervalos).

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

Las composiciones de oligómero de los fosfacenos en las muestras de mezcla también se detectan y cuantifican, después de combinación, por medio de RMN de ^{31}P (desplazamiento químico; δ trímero: 6,5 a 10,0 ppm; δ tetrámero: -10 a -13,5 ppm; δ oligómeros superiores: -16,5 a -25,0 ppm).

15 Componente D

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

Adecuados como (co)polímeros de vinilo D son polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son particularmente adecuados los (co)polímeros de

20 D.1 desde 50 a 99 partes en peso, preferentemente desde 60 a 80 partes en peso, de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo (tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

25 D.2 desde 1 a 50 partes en peso, preferentemente desde 20 a 40 partes en peso, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, y/o derivados, tales como anhídridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenilmaleimida).

30 Los (co)polímeros de vinilo D son de tipo resina, termoplásticos y exentos de caucho. Se da preferencia particular al copolímero de D.1 estireno y D.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros de acuerdo con D son conocidos y se pueden preparar mediante polimerización por radicales, en particular, mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros preferentemente tienen pesos moleculares M_w medios (promedio en peso, determinado mediante dispersión de la luz o sedimentación) de desde 15.000 a 200.000 g/mol, particularmente preferentemente desde 100.000 a 150.000 g/mol.

35 En una realización particularmente preferente, D es un copolímero del 77 % en peso de estireno y el 23 % en peso de acrilonitrilo con un peso molecular M_w promedio en peso de 130.000 g/mol.

40 Las composiciones adecuadas como componente D comprenden de acuerdo con la invención un o una mezcla de dos o más poli(tereftalatos de alquileno) diferentes.

Los poli(tereftalatos de alquileno) dentro del alcance de la invención son poli(tereftalatos de alquileno) que derivan de ácido tereftálico (o derivados reactivos, por ejemplo, ésteres dimetilílicos o anhídridos, del mismo) y alcanodiolos, dioles cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de los mismos, por ejemplo, basado en propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol y ciclohexildimetanol, en los que el componente diol de acuerdo con la invención contiene más de 2 átomos de carbono. Por consiguiente, como componente D se usan preferentemente poli(tereftalato de butileno) y/o poli(tereftalato de trimetileno), lo más preferentemente poli(tereftalato de butileno).

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

50

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes se pueden preparar mediante procedimientos conocidos a partir de ácido tereftálico (o derivados reactivos del mismo) y dioles alifáticos o cicloalifáticos que tienen desde 3 a 21 átomos de carbono (Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, pág. 695 y siguientes, editorial Karl-Hanser, Múnich 1973).

5 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes comprenden al menos el 80 % en moles, preferentemente al menos el 90 % en moles, basado en el componente diol, de radicales 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol.

10 Además de comprender radicales ácido tereftálico, los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes pueden comprender hasta el 20 % en moles de radicales de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen desde 8 a 14 átomos de carbono o de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen desde 4 a 12 átomos de carbono, tales como radicales de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico. Además de comprender radicales 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol, los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes pueden comprender hasta el 20 % en moles de otros dioles alifáticos que tienen desde 3 a 12 átomos de carbono o dioles cicloalifáticos que tienen desde 6 a 21 átomos de carbono, por ejemplo, radicales de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexan-1,4-dimetanol, 3-metil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y 2-etil-1,6-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-(β-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-β-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

20 Los poli(tereftalatos de alquileno) se pueden ramificar mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrahídricos o ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos, según se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 19 00 270 y US-PS 3 692 744. Los ejemplos de agentes ramificantes preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y -propano y pentaeritritol.

Se aconseja usar no más del 1 % en moles de los agentes ramificantes, basado en el componente ácido.

25 Se da preferencia particular a poli(tereftalatos de alquileno) que se han preparado solamente a partir de ácido tereftálico o derivados reactivos del mismo (por ejemplo, ésteres dialquílicos del mismo, tales como tereftalato de dimetilo) y 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol (poli(tereftalato de butileno y propileno)) y mezclas de tales poli(tereftalatos de alquileno).

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes también son copoliésteres preparados a partir de al menos dos de los componentes ácidos mencionados anteriormente y/o a partir de al menos dos de los componentes alcohol mencionados anteriormente, copoliésteres particularmente preferentes son poli-(1,3-propilenglicol/1,4-butanodiol) tereftalatos.

Los poli(tereftalatos de alquileno) generalmente tienen una viscosidad intrínseca de aproximadamente desde 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente desde 0,5 a 1,3 dl/g, medida en cada caso en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

35 En una realización alternativa, los poliésteres preparados de acuerdo con la invención también se pueden usar en mezcla con otros poliésteres y/o polímeros adicionales, dándose preferencia aquí al uso de mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) con otros poliésteres.

Aditivos adicionales E

40 La composición puede comprender aditivos poliméricos convencionales adicionales, tales como sinergistas retardantes de llama distintos a agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, estabilizantes (por ejemplo, estabilizantes frente a luz/UV, estabilizantes térmicos, antioxidantes, inhibidores de la transesterificación, estabilizantes hidrolílicos), antiestáticos (por ejemplo, negros conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono además de antiestáticos orgánicos tales como poli(ésteres de alquileno), sulfonatos de alquilo o polímeros que contienen poliamidas) además de colorantes, pigmentos, cargas y materiales de refuerzo, en particular, fibras de vidrio, materiales de refuerzo minerales y fibras de carbono.

50 Como estabilizantes, se usan preferentemente fosfitos y fenoles impedidos estéricamente o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, Irganox® B900 (Ciba Speciality Chemicals). Como el agente de desmoldeo, se usa preferentemente tetraestearato de pentaeritritol. Como un pigmento negro, se usa preferentemente adicionalmente negro de carbón (por ejemplo, Blackpearls).

55 Además de comprender aditivos adicionales opcionales, las composiciones de moldeo particularmente preferentes comprenden como componente E un agente de desmoldeo, particularmente preferentemente tetraestearato de pentaeritritol, en una cantidad de desde 0,1 a 1,5 partes en peso, preferentemente desde 0,2 a 1,0 parte en peso, particularmente preferentemente desde 0,3 a 0,8 parte en peso. Además de comprender aditivos adicionales opcionales, las composiciones de moldeo particularmente preferentes comprenden como componente E al menos un estabilizante, por ejemplo, seleccionado del grupo de los fosfitos, fenoles impedidos estéricamente y mezclas de

los mismos y particularmente preferentemente Irganox® B900, en una cantidad de desde 0,01 a 0,5 parte en peso, preferentemente desde 0,03 a 0,4 parte en peso, particularmente preferentemente desde 0,06 a 0,3 parte en peso.

También es particularmente preferente la combinación de PTFE (componente F), tetraestearato de pentaeritrol e Irganox B900 con un retardante de llama basado en fósforo como el componente C.

5 Componente F

Como agentes antigoteo se usan en particular politetrafluoroetileno (PTFE) o composiciones que contienen PTFE, tales como, por ejemplo, mezclas madre de PTFE con polímeros o copolímeros que contienen estireno o metacrilato de metilo, en forma de polvos o en forma de una mezcla coagulada, por ejemplo, con componente B.

10 Las poliolefinas fluoradas usadas como agentes antigoteo tienen un alto peso molecular y tienen temperaturas de transición vítrea de más de -30 °C, generalmente más de 100 °C, contenidos en flúor de preferentemente desde el 65 al 76 % en peso, en particular desde el 70 al 76 % en peso, diámetros de partícula medios d_{50} de desde 0,05 a 1000 μm , preferentemente desde 0,08 a 20 μm . En general, las poliolefinas fluoradas tienen una densidad de desde 1,2 a 2,3 g/cm^3 . Las poliolefinas fluoradas preferentes son politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno),
15 tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno y copolímeros de etileno/tetrafluoroetileno. Las poliolefinas fluoradas son conocidas (véase "Vinyl and Related Polymers" de Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1962, páginas 484-494; "Fluoropolymers" de Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, volumen 13, 1970, páginas 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, volumen 47, n.º 10 A, octubre 1970, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, páginas 134 y 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, octubre 1975, volumen 52, n.º 10 A, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, páginas 27, 28 y 472 y documentos US-PS 3 671 487, 3 723 373 y 3 838 092).

20 Estas se pueden preparar mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización de tetrafluoroetileno en un medio acuoso con un catalizador formador de radicales libres, por ejemplo, peroxisulfato de sodio, potasio o amonio, a presiones de desde 7 a 71 kg/cm^2 y a temperaturas de desde 0 a 200 °C, preferentemente a temperaturas de desde 20 a 100 °C. (para detalles adicionales véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. 2 393 967). Dependiendo de la forma en que estos se usen, la densidad de estos materiales puede ser
25 desde 1,2 a 2,3 g/cm^3 , y el tamaño de partícula medio puede ser desde 0,05 a 1000 μm .

Las poliolefinas fluoradas que son preferentes de acuerdo con la invención tienen diámetros de partícula medios de desde 0,05 a 20 μm , preferentemente desde 0,08 a 10 μm , y densidad de desde 1,2 a 1,9 g/cm^3 .

30 Las poliolefinas fluoradas adecuadas F que se pueden usar en forma pulverulenta son polímeros de tetrafluoroetileno que tienen diámetros de partícula medios de desde 100 a 1000 μm y densidades de desde 2,0 g/cm^3 a 2,3 g/cm^3 . Los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno adecuados son productos comercializados y están suministrados, por ejemplo, por DuPont bajo el nombre comercial Teflon®.

35 Además de comprender aditivos adicionales opcionales, las composiciones retardantes de llama particularmente preferentes comprenden como componente F una poliolefina fluorada en una cantidad de desde 0,05 a 5,0 partes en peso, preferentemente desde 0,1 a 2,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 0,3 a 1,0 parte en peso.

Los ejemplos que siguen sirven para explicar adicionalmente la invención.

Componente A1

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular M_w promedio en peso de 27.500 g/mol (determinado mediante CPG en diclorometano con polycarbonato como patrón).

40 Componente A2

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular M_w promedio en peso de 25.000 g/mol (determinado mediante CPG en diclorometano con polycarbonato como patrón).

Componente B

B1

45 El polímero de injerto preparado por reacción del 14 % en peso de metacrilato de metilo sobre el 86 % en peso de un caucho compuesto de silicona-acrilato como base de injerto, conteniendo el caucho de silicona-acrilato el 36 % en peso de caucho de silicona y el 64 % en peso de caucho de poli((met)acrilato de alquilo), e interpenetrándose los dos componentes mencionados de caucho en el caucho compuesto, de tal modo que son sustancialmente inseparables entre sí.

50

B2

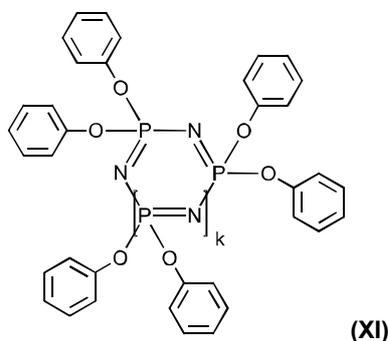
El polímero de injerto preparado por reacción del 17 % en peso metacrilato de metilo sobre el 83 % en peso de un caucho compuesto de silicona-acrilato como base de injerto, conteniendo el caucho de silicona-acrilato el 11 % en peso de caucho de silicona y el 89 % en peso de caucho de poli((met)acrilato de alquilo), e interpenetrándose los dos componentes mencionados de caucho en el caucho compuesto, de tal modo que son sustancialmente inseparables entre sí.

B3

El polímero de injerto preparado por reacción del 30 % en peso de metacrilato de metilo sobre el 70 % en peso de un caucho de acrilato de butilo como base de injerto preparado por polimerización en emulsión.

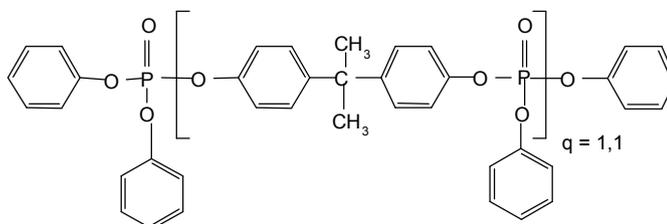
10 **Componente C1**

Fenoxifosfaceno de fórmula (XI) que tiene un contenido de oligómeros con $k=1$ del 70 % en moles, un contenido de oligómeros con $k=2$ del 18 % en moles y un contenido de oligómeros con $k \geq 3$ del 12 % en moles.



Componente C2

15 Oligofosfato basado en bisfenol-A que tiene un contenido de fósforo del 8,9 % (BDP).



Componente D

Copolímero del 77 % en peso de estireno y el 23 % en peso de acrilonitrilo con un peso molecular M_w promedio en peso de 130 kg/mol (determinado mediante CPG), preparado mediante el procedimiento en masa.

20 **Componente E1**

Tetraestearato de pentaeritritol como lubricante/agente de desmoldeo.

Componente E2

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

Componente F1

Polvo de politetrafluoroetileno, CFP 6000 N, Du Pont.

Componente F2

30 Mezcla coagulada de emulsiones de poliolefinas fluoradas con emulsiones de un copolímero basado en estireno/acrilonitrilo (en cada caso el 50 % en peso) (Cyclolac INP 449 de Sabic).

Preparación y prueba de las composiciones de moldeo

Las sustancias enumeradas en la tabla 1 se combinan a una velocidad de 225 rpm y con una máquina de 260 °C, en una extrusora de husillo doble (ZSK-25) (Werner und Pfeleiderer) y se granulan.

5 Los gránulos terminados se procesan en una máquina de moldeo por inyección en los especímenes de prueba correspondientes (temperatura de fusión de 240 °C, temperatura de aparatos de 80 °C, velocidad de flujo frontal de 240 mm/s).

A fin de caracterizar las propiedades de los materiales, se usaron los siguientes procedimientos

La **resistencia al impacto con probeta entallada IZOD** se midió de conformidad con la norma ISO 180/1A sobre barras de prueba de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm sobremoldeadas en un lado.

10 La **resistencia de la línea conjunta anF** se midió de conformidad con la norma ISO 179/1eU sobre una barra de prueba de dimensiones 80 x 10 x 4 mm sobremoldeada en ambos lados.

El **comportamiento ante el fuego** se mide de conformidad con la norma UL 94V sobre barras que miden 127 x 12,7 x 1,5 mm.

15 La **resistencia a la distorsión por calor** se midió de conformidad con la norma ISO 306 (temperatura de reblandecimiento Vicat, procedimiento B con carga de 50 N y una velocidad de calentamiento de 120 K/h) sobre barras de prueba de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm sobremoldeadas en un lado.

20 El **comportamiento frente a fisuración bajo esfuerzo (comportamiento ESC)** se sometió a prueba sobre barras que median 80 x 10 x 4 mm, temperatura de procesamiento 240 °C. Como medio de prueba se usó aceite de colza. Los especímenes de prueba se pretensaron (pretensión en porcentaje) por medio de una plantilla en arco de círculo y se almacenaron a temperatura ambiente en el medio de prueba. El comportamiento frente a fisuración bajo esfuerzo se evaluó como el tiempo transcurrido en el medio de prueba antes de la aparición de formación de fisuras o fractura.

Tabla 1: Composición y propiedades de las composiciones de moldeo

| Componentes (partes en peso) | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 (comp.) |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|
| A1 | | | | 83,2 | 83,2 | 83,2 |
| A2 | 94,4 | 94,4 | 94,4 | | | |
| B1 | 2,2 | | | 9 | | 9 |
| B2 | | 2,2 | | | 9 | |
| B3 | | | 2,2 | | | |
| C1 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 6,5 | 6,5 | |
| C2 | | | | | | 6,5 |
| F1 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | | | |
| F2 | | | | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| E1 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| E2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Propiedades | | | | | | |
| Vicat B 120 | 136 | 136 | 135 | 124 | 125 | 119 |
| UL 94 V a 1,5 mm (7d/70 °C) Grosor/total después del tiempo de quemado | V-0/12s | V-0/14s | V-0/13s | V-0/18s | V-0/29s | V-0/36s |
| UL 94 V a 1,0 mm (7d/70 °C) Grosor/total después del tiempo de quemado | V-0/37s | V-0/41s | V-0/25s | | | |
| Impacto con probeta entallada IZOD [kJ/m ²] | 63,9 | 63,8 | 61,1 | 60,5 | 55,6 | 60 |
| Resistencia de la línea conjunta[kJ/m ²] | 101,1 | 118,5 | 125,2 | 40,9 | 75,4 | 26,7 |
| Prueba ESC (aceite de colza), 2,4 % de deformación de fibras externas, tiempo de fractura [min] | 160 | 138 | 116 | 324 | 351 | 295 |

REIVINDICACIONES

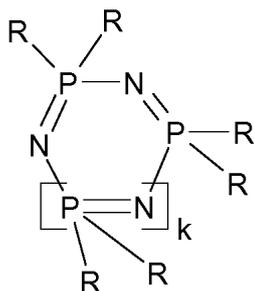
1. Composiciones que contienen

- A) 60-95 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliester carbonato aromático,
 B) 1,0-15,0 partes en peso de uno o varios polímeros de injerto de

- 5 B.1 del 9 al 30 % en peso de uno o varios monómeros de vinilo sobre
 B.2 del 91 al 70 % en peso de uno o varios cauchos compuestos de silicona-acrilato como base de injerto,

interpenetrándose los dos componentes mencionados de caucho de la base de injerto en el caucho compuesto, de tal modo que son sustancialmente inseparables entre sí,

- C) 1,0-20,0 partes en peso de al menos un fosfaceno cíclico de acuerdo con la fórmula (X)



(X),

10

en la que

k representa 1 o un número entero de 1 a 10, preferentemente un número de 1 a 8, particularmente preferentemente de 1 a 5,
 en donde el contenido de trímeros (k=1) asciende a del 60 al 98 % en moles, basado en el componente C,

15 y en la que

R es en cada caso idéntico o diferente y representa un radical amino, alquilo C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, cada uno en cada caso halogenado, preferentemente halogenado con flúor, alcoxi C₁ a C₈, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, cicloalquilo C₅ a C₆ cada uno en cada caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, ariloxi C₆ a C₂₀, preferentemente fenoxi, naftiloxi, cada uno en cada caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄, y/o con halógeno, preferentemente cloro, bromo y/o con hidroxilo, aralquilo C₇ a C₁₂, preferentemente fenilalquilo C₁-C₄, cada uno en cada caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo o un radical halógeno, preferentemente cloro, o un radical OH,

25 D) 0-15,0 partes en peso de (co)polímero de vinilo exento de caucho o poli(tereftalato de alquileo),

E) 0-15,0 partes en peso de aditivos seleccionados del grupo que comprende agentes lubricantes y de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizantes, antiestáticos, colorantes, pigmentos así como sinergistas retardantes de llama excepto agentes antigoteo,

F) de 0,05 a 5,0 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 2,0 partes en peso, particularmente preferentemente de 0,1 a 1,0 parte en peso, de agentes antigoteo,

30 en las que todas las partes en peso están preferentemente normalizadas de tal modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F en la composición da 100.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el contenido de trímeros (k=1) es del 65 al 95 % en moles, preferentemente del 65 al 90 % en moles, basado en el componente C.

35 3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas porque** la cantidad de componente C es de 1,5-10,0 partes en peso.

4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el componente C está seleccionado del grupo que comprende propoxifosfacenos, fenoxifosfacenos, metilfenoxifosfacenos, aminofosfacenos y fluoroalquifosfacenos.

5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** R = fenoxi.

40 6. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el contenido de trímeros (k=1) es del 65-85 % en moles, basado en el componente C.

7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el contenido de trímeros ($k=1$) es del 65 al 85 % en moles, el contenido de tetrámeros ($k=2$) es del 10 al 20 % en moles, el contenido de fosfacenos oligoméricos superiores ($k= 3, 4, 5, 6$ y 7) es del 5 al 15 % en moles, y el contenido de oligómeros de fosfaceno con $k \geq 8$ es del 0 al 1 % en moles, en cada caso basado en el componente C.
- 5 8. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el componente D) está presente en una cantidad de 3,0-6,0 partes en peso.
9. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen un peso molecular medio (promedio en peso) de desde 22.000 a 30.000 g/mol.
- 10 10. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la base de injerto en el componente B contiene un caucho de silicona-acrilato de del 9 al 40 % en peso de caucho de silicona y del 91 al 60 % en peso de caucho de poli((met)acrilato de alquilo), en las que los dos componentes de caucho mencionados interpenetran en el caucho compuesto de modo que son sustancialmente inseparables entre sí.
11. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de artículos moldeados por moldeo por inyección o termoconformados.
- 15 12. Cuerpos moldeados obtenibles a partir de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-10.