



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 667 332

51 Int. Cl.:

C08K 3/34 (2006.01) C08K 5/5399 (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/EP2013/075365

(87) Fecha y número de publicación internacional: 12.06.2014 WO14086769

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 03.12.2013 E 13801534 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 31.01.2018 EP 2928949

(54) Título: Composiciones de moldeo de policarbonato retardantes de llama IV

(30) Prioridad:

07.12.2012 EP 12196058

(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, MATTHIEU; ECKEL, THOMAS y HOBEIKA, SVEN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Composiciones de moldeo de policarbonato retardantes de llama IV

5

15

30

La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato (PC) modificadas al impacto retardantes de llama que comprenden fosfacenos cíclicos, teniendo estas composiciones alta dureza (módulo de elasticidad) y alta resistencia al impacto con probeta entallada, y también a su uso y artículos moldeados a partir de las mismas. 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.

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.

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.

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.

20 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.

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 trímeros, 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.

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 distingue por una combinación de propiedades de alta dureza, alta resistencia al impacto con probeta entallada, aunque tiene propiedades mecánicas consistentemente buenas.

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.

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).

- 40 De forma sorprendente, se ha encontrado que el objetivo de la presente invención se logra mediante composiciones que comprenden
 - A) desde 45,5 a 95,00 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 polímero de injerto modificado con caucho,
 - C) desde 1,0 a 9,5 partes en peso, preferentemente desde 1,5 a 9,0 partes en peso, más preferentemente desde 2,0 a 8,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 4,5 a 8,0 partes en peso, de al menos un fosfaceno cíclico de estructura (X)

en la que

5

10

15

20

25

30

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,

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 hidroxi; 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.
- 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(tereftalatos de alquileno),
- E) desde 1,0 a 25,0 partes en peso, preferentemente desde 2,0 a 15,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 4,0 a 10,0 partes en peso, de talco que tiene un tamaño de partícula medio d_{50} de desde 0,1 a 4,0 μ m,
- F) desde 0 a 5,0 partes en peso, preferentemente desde 0,05 a 3,00 partes en peso, más preferentemente desde 0,2 a 2,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 0,4 a 1,0 parte en peso, de aditivos, seleccionado del grupo que comprende agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizantes, antiestáticos, colorantes, pigmentos así como sinergistas retardantes de llama excepto agentes antigoteo,
- G) 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+G en la composición es 100.

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

En una realización preferente, el relleno inorgánico consiste solamente en talco.

- 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.
- 40 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, así como los artículos moldeados que pueden obtenerse de las mismas.

Las composiciones 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.

Los ejemplos de tales artículos moldeados son películas, perfiles, partes de carcasas de cualquier clase, por ejemplo, para electrodomésticos tales como exprimidores de zumo, máquinas de café, mezcladoras; para equipos de oficina tales como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopiadoras; láminas, tubos, conductos para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (accesorios de interior y aplicaciones externas), así como piezas de productos electrónicos e ingeniería eléctrica, tales como interruptores, conectores y enchufes, así como componentes de carrocería e interiores para vehículos comerciales, en particular, para el sector del automóvil.

En particular, las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención también se pueden usar, por ejemplo, en la producción de los siguientes artículos moldeados o de moldeo: piezas para el acabado interior de vehículos ferroviarios, barcos, aeronaves, autobuses y otros vehículos de motor, carcasas para dispositivos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para dispositivos para procesar y trasmitir información, carcasas y cubiertas para dispositivos médicos, carcasas para dispositivos de seguridad, molduras para accesorios sanitarios y de baño, rejillas de cubierta para aberturas de ventiladores, y carcasas para accesorios de jardín.

Componente A

15

Los policarbonatos aromáticos y/o poliestercarbonatos aromáticos de acuerdo con el componente A que son adecuados de acuerdo con la invención se conocen en la literatura o se pueden preparar mediante procedimientos conocidos en la literatura (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, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliestercarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, el documento DE-A 3 007 934).

La preparación de policarbonatos aromáticos se lleva a cabo, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, y/o con dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, de acuerdo con el procedimiento interfacial, opcionalmente usando terminadores de cadena, por ejemplo, monofenoles, y opcionalmente usando agentes ramificantes que tengan una funcionalidad de tres o más de tres, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. También es posible la preparación mediante un procedimiento de polimerización en estado fundido mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliestercarbonatos aromáticos son preferentemente aquellos de fórmula (I)

$$A$$
 $(B)_x$
 $(B)_x$

35 en la que

A es un enlace sencillo, alquileno C_1 a C_5 , alquilideno C_2 a C_5 , cicloalquilideno C_5 a C_6 , -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C_6 a C_{12} , a los que se pueden fusionar anillos aromáticos adicionales que contienen opcionalmente heteroátomos,

o un radical de fórmula (II) o (III)

$$\begin{array}{c}
C^{1} \\
(X^{1})_{m} \\
R^{5} \\
R^{6}
\end{array}$$
(II)

40

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

15

20

25

30

35

40

 R^5 y R^6 se pueden elegir individualmente para cada X^1 y cada uno independientemente del otro es hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 , 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 X^1 , R^5 y R^6 sean simultáneamente alquilo.

Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C_1 - C_5 , bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C_5 - C_6 , 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.

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-dibromo-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.

Los difenoles se pueden usar por sí mismos o en forma de mezclas arbitrarias. Los difenoles son conocidos en la literatura o se pueden obtener de acuerdo con procedimientos conocidos en la literatura.

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-iso-octilfenol, 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.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios (Mw 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.

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 a el uso de policarbonatos lineales, más preferentemente a base de 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.

Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliestercarbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

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 poliestercarbonatos, un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, se usa adicionalmente concomitantemente como derivado de ácido bifuncional.

Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de los poliestercarbonatos 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 C_1 a C_{22} o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C_2 a C_{22} alifáticos.

La cantidad de 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 poliestercarbonatos aromáticos.

Los poliestercarbonatos 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 poliestercarbonatos lineales

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 15 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-(4hidroxifenil)-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)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-h hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-b hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxi-fenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 20 hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxi-fenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxi-fenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxi-fenil-isopropil]-fenil-isopropil]-fenil-isopropil-isopro trifenil)-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.

- El contenido de unidades estructurales de carbonato en los poliestercarbonatos 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 poliestercarbonatos aromáticos pueden estar presentes en el producto de policondensación en forma de bloques o estar distribuidos aleatoriamente.
- 30 Los policarbonatos y poliestercarbonatos aromáticos termoplásticos se pueden usar por sí mismos o en una mezcla arbitraria.

Componente B

35

50

Los polímeros de injerto B comprenden, por ejemplo, polímeros de injerto con propiedades elásticas del caucho, que pueden obtenerse sustancialmente a partir de al menos 2 de los siguientes monómeros: cloropreno, 1,3-butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, etileno, propileno, acetato de vinilo y ésteres de ácido (met)acrílico que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono en el componente alcohol; es decir, polímeros según se describen, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), vol. 14/1, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, págs. 393-406 y en C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, Londres 1977.

Los polímeros B particularmente preferentes son, por ejemplo, polímeros ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), según se describen, 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) o en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

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.

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

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

Los polímeros de injerto B preferentes incluyen polímeros de injerto de:

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

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

- B.1.2) desde 5 a 50 partes en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilatos de alquilo C_1 - C_8 , en particular, metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C_1 - C_8 , en particular, acrilato de metilo, anhídrido maleico, maleimidas alquil C_1 - C_4 o -fenil-N-sustituidas o mezclas de estos compuestos y
- B.2) desde 5 a 95 partes en peso, preferentemente desde 20 a 70 partes en peso, de una base de injerto que contiene caucho.

La base de injerto preferentemente tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de -10 °C.

A menos que se indique de otro modo en la presente invención, las temperaturas de transición vítrea se determinan por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min con la definición de la Tg como la temperatura de punto medio (procedimiento de la tangente) y nitrógeno como gas protector.

Se da preferencia particular a una base de injerto a base de un caucho de polibutadieno.

5

10

15

35

40

45

50

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

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

- I. desde el 10 al 70 % en peso, preferentemente desde 15 al 50 % en peso, en particular desde el 20 al 40 % en peso, basado en el producto de injerto, de al menos un éster de ácido (met)acrílico o desde el 10 al 70 % en peso, preferentemente desde el 15 al 50 % en peso, en particular desde el 20 al 40 % en peso, de una mezcla de desde el 10 al 50 % en peso, preferentemente desde el 20 al 35 % en peso, basado en la mezcla, de acrilonitrilo o éster de ácido (met)acrílico y desde el 50 al 90 % en peso, preferentemente desde el 65 al 80 % en peso, basado en la mezcla, de estireno y
 - II. desde el 30 al 90 % en peso, preferentemente desde el 40 al 85 % en peso, en particular desde el 50 al 80 % en peso, basado en el producto de injerto, de un polímero de butadieno que tiene al menos el 50 % en peso, basado en II, de radicales butadieno como base de injerto.
- De acuerdo con la invención, se da preferencia lo más particular al uso de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) como el polímero de injerto.

El contenido de gel de esta base de injerto II es preferentemente al menos el 70 % en peso (medido en tolueno), el grado de injerto G es desde 0,15 a 0,55 y el diámetro de partícula medio d_{50} del polímero de injerto B es desde 0,05 a 2 μ m, preferentemente desde 0,1 a 0,6 μ m.

Los ésteres de ácido (met)acrílico I son ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico y alcoholes monohídricos que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono. Son particularmente preferentes los ésteres metílicos, ésteres etílicos y ésteres propílicos de ácido metacrílico.

Además de comprender radicales butadieno, la base de injerto II puede comprender hasta el 50 % en peso, basado en II, de radicales de otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como estireno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico o metacrílico que tienen desde 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol (tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), ésteres vinílicos y/o éteres vinílicos. La base de injerto preferente II consiste en polibutadieno puro.

Dado que, según se conoce, los monómeros de injerto necesariamente no se injertan completamente sobre la base de injerto durante la reacción de injerto, los polímeros de injerto B también se entiende de acuerdo con la invención que son aquellos productos que se obtienen por polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto.

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

El tamaño de partícula medio d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo en el que en cada caso se encuentra el 50 % en peso de las partículas. Se puede determinar por medio de mediciones en ultracentrifugadora (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

Los polímeros de injerto B preferentes adicionales también son, por ejemplo, polímeros de injerto de

(a) desde el 20 al 90 % en peso, basado en B, de caucho de acrilato como base de injerto y

(b) desde el 10 al 80 % en peso, basado en B, de al menos un monómero etilénicamente insaturado que puede polimerizarse, los homo- o copolímeros del cual, formados en ausencia de a), tendrían una temperatura de transición vítrea por encima de 25 °C, como monómeros de injerto.

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

Los cauchos de acrilato (a) de los polímeros B son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, opcionalmente con hasta el 40 % en peso, basado en (a), de otros monómeros etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse. Los ésteres de ácido acrílico que pueden polimerizarse preferentes incluyen ésteres alquílicos C₁-C₈, por ejemplo, éster metílico, etílico, n-butílico, n-octílico y 2-etilhexílico, y mezclas de estos monómeros.

Para la reticulación, se pueden copolimerizar monómeros con más de un doble enlace que pueda polimerizarse. Ejemplos preferentes de monómeros de reticulación son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados que tienen desde 3 a 8 átomos de carbono y alcoholes monohídricos insaturados que tienen desde 3 a 12 átomos de carbono o polioles saturados que tienen desde 2 a 4 grupos OH y desde 2 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol; metacrilato de alilo; compuestos heterocícliclos poliinsaturados, tales como, por ejemplo, cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Los monómeros de reticulación preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que contienen al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

Los monómeros de reticulación particularmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trivinilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos.

La cantidad de monómeros de reticulación es preferentemente desde el 0,02 al 5,00 % en peso, en particular desde el 0,05 al 2,00 % en peso, basado en la base de injerto (a).

En el caso de monómeros de reticulación cíclicos que tienen al menos 3 grupos etilénicamente insaturados, es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1 % en peso de la base de injerto (a).

- "Otros" monómeros etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse que se pueden usar opcionalmente además de los ésteres de ácido acrílico para preparar la base de injerto (a) son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α-metilestireno, acrilamidas, éteres vinilalquílicos C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como la base de injerto (a) son polímeros de emulsión que tienen un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.
- Las bases de injerto adecuadas adicionales son cauchos de silicona que tienen sitios activos de injerto y un contenido de gel de al menos el 40 % (medido en dimetilformamida), según se describen en los documentos Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 y DE 36 31 539, además de cauchos compuestos de silicona-acrilato.

Componente C

5

20

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)

(X),

en la que

- R es en cada caso idéntico o diferente y representa
- 40 -un radical amino
 - -alquilo C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, cada uno opcionalmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, más preferentemente monohalogenado,
 - -alcoxi C₁ a C₈, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi,
 - -cicloaquilo C5 a C6 cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C1-C4, y/o con

halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,

-ariloxi C_6 a C_{20} , preferentemente fenoxi, naftiloxi, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 - C_4 , y/o con halógeno, preferentemente cloro, bromo, y/o con hidroxi,

-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,

5

k tiene el significado anteriormente mencionado.

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=fenoxi) que tiene un contenido de oligómeros con k = 1 (C1) de desde el 60 al 98 % en mol.

En el caso donde el fosfaceno de acuerdo con la formula (X) está halo-sustituido en el fósforo, por ejemplo, a partir de materiales de partida que han 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.

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 en la fórmula (X) pueden ser diferentes. Los radicales R de un fosfaceno son preferentemente idénticos.

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 mol.

5 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 mol.

En una realización preferente, el contenido de oligómeros con k >= 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 mol.

10 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 >= 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 >= 8 de desde el 0,1 al 1 % en moles, basado en el componente C.

20 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.

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

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{max} \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x}_i}{\sum_{i=1}^{max} \mathbf{x}_i}$$

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).

30 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 (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).

35 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 (C₁-C₈) 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

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, pmetilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo. metacrilato de etilo), y

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 (C1-C8) 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).

45

40

15

25

50

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 Mw 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.

5

15

20

30

35

50

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 Mw promedio en peso de 130.000 g/mol.

Las composiciones adecuadas como componente D comprenden de acuerdo con la invención un o una mezcla de dos o más poli(tereftalatos de alguileno) 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 dimetilicos o anhídridos, del mismo) y alcanodioles, dioles cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de los mismos, por ejemplo, a base de propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol y ciclohexildimetanol, 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).

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.

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).

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.

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-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).

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.

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).

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.

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.

Componente E

15

20

45

50

5 El talco se entiende como un talco que se da en la naturaleza o uno preparado de manera sintética.

El talco puro tiene la composición química 3 MgO•4 SiO₂•H₂O y, por consiguiente, tiene un contenido de MgO del 31,9 % en peso, un contenido de SiO₂ del 63,4 % en peso y un contenido de agua químicamente unida del 4,8 % en peso. Es un silicato que tiene a estructura en capas.

Generalmente los materiales de talco que se dan en la naturaleza no tienen la composición ideal anteriormente mencionada, puesto que se vuelven impuros por el reemplazo parcial del magnesio por otros elementos, por el reemplazo parcial de silicio por, por ejemplo, aluminio, y/o por intercrecimientos con otros minerales tales como, por ejemplo, dolomita, magnesita y clorita.

Los tipos de talco particulares dentro del alcance de la invención se distinguen por una pureza particularmente alta, están caracterizados por un contenido de MgO de desde el 28 al 35 % en peso, preferentemente desde el 30 al 33 % en peso, particularmente preferentemente desde el 30,5 al 32 % en peso, y un contenido de SiO_2 de desde el 55 al 65 % en peso, en particular desde el 58 al 64 % en peso, particularmente preferentemente desde el 60 al 62,5 % en peso. Los tipos de talco preferentes se distinguen adicionalmente por un contenido de Al_2O_3 de menos del 5 % en peso, particularmente preferentemente menos del 1 % en peso, en particular, menos del 0,7 % en peso.

Un tipo de talco comercialmente disponible que se corresponde con esta definición es, por ejemplo, Luzenac®3CA de Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH (Graz, Austria).

Los tipos de talco que no están dentro del alcance de la invención son, por ejemplo, Luzenac SE-Standard, Luzenac SE-Super, Luzenac SE-Micro y Luzenac ST 10, 15, 20, 30 y 60, todos los cuales están en venta por Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH.

Es particularmente ventajoso el uso del talco de acuerdo con la invención en forma de tipos finamente molidos que tienen un tamaño de partícula medio d_{50} de desde 0,1 a 4,0 μ m, preferentemente desde 0,2 a 3,0 μ m, particularmente preferentemente desde 0,5 a 2,5 μ m, lo más particularmente preferentemente desde 0,7 a 1,8 μ m. El tamaño de partícula medio d_{50} es el diámetro por encima y por debajo en que en cada caso se encuentra el 50 % en peso de las partículas. También es posible usar mezclas de tipos de talco que difieren en sus tamaños de partícula medios d_{50} .

30 El talco se puede tratar en superficie, por ejemplo, se puede silanizar, a fin de garantizar mejor compatibilidad con el polímero. En vista del procesamiento y producción de las composiciones de moldeo, también es ventajoso el uso de talco compactado.

Aditivos adicionales F

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 transeterificación, estabilizantes hidrolíticos), antiestáticos (por ejemplo, negros conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono además de antiestáticos orgánicos tales como poli(éteres 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.

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).

Además de comprender aditivos adicionales opcionales, las composiciones de moldeo particularmente preferentes comprenden como componente F 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 F 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 G), tetraestearato de pentaeritritol e Irganox B900 con un retardante de llama basado en fósforo como el componente C.

Componente G

10

15

30

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.

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 d₅₀ 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/cm³. Las poliolefinas fluoradas preferentes son politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), 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; "Fluorpolymers" 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 los documentos US-PS 3 671 487, 3 723 373 y 3 838 092).

Estas pueden preparar mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización de tetrafluoroetileno en un medio acuoso con un catalizador formador de radicales libres, por ejemplo, peroxidisulfato de sodio, potasio o amonio, a presiones de desde 7 a 71 kg/cm² 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 desde 1,2 a 2,3 g/cm³, 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/cm³.

Las poliolefinas fluoradas adecuadas G 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/cm³ a 2,3 g/cm³. Los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno adecuados son productos comercializados y están suministrados, por ejemplo, por DuPont bajo el nombre comercial Teflon®.

Además de comprender aditivos adicionales opcionales, las composiciones retardantes de llama particularmente preferentes comprenden como componente G 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.

35 Los ejemplos que siguen sirven para explicar adicionalmente la invención.

Componente A

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promedio en peso $M_{\rm w}$ de 27,500 g/mol (determinado mediante CPG en diclorometano con policarbonato como patrón).

Componente B

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

Componente C

45 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 ≥ 3 del 12 % en mol.

Componente D

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

5 Componente E1

Talco, Jetfine® 3CA de Luzenac/Rio Tinto con un contenido de MgO del 32 % en peso, un contenido de SiO₂ del 61 % en peso y un contenido de Al₂O₃ del 0,3 % en peso, tamaño de partícula medio d₅₀=10 μm.

Componente E2

Talco, M15-AW de Mondo Minerals BV con un contenido de MgO del 31 % en peso, un contenido de SiO₂ del 61 % en peso y un contenido de Al₂O₃ del 0,5 % en peso, tamaño de partícula medio d₅₀=4,4 μm.

Componente F1

10

Tetraestearato de pentaeritritol como lubricante/agente de desmoldeo.

Componente F2

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 G

Polvo de politetrafluoroetileno, CFP 6000 N, Du Pont.

Componente H

20 Oligofosfato basado en bisfenol-A que tiene un contenido de fósforo del 8,9 %.

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 Pfleiderer) y se granulan.

Los gránulos terminados se procesan en una máquina de moldeo por inyección en los especímenes de prueba correspondientes (temperatura de fusión de 260 °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.

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.

5 El **módulo de elasticidad en tracción** se determinó de conformidad con la norma ISO 527 sobre barras de prueba escalonadas que medían 170 mm x 10 mm x 4 mm.

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.

La **fluidez en estado fundido** se evaluó sobre la base del índice de fluidez en volumen en estado fundido (MVR), medido de conformidad con la norma ISO 1133 a una temperatura de 240 °C y con una carga de troquel de 5 kg.

15

A partir de la tabla 1 es evidente que las composiciones de los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5 con cantidades variables de modificador de impacto y talco en la mezcla logran el objetivo de acuerdo con la invención, es decir, tienen una combinación de resistencia al impacto con probeta entallada inesperadamente alta, estabilidad frente a la temperatura, módulo de elasticidad con una clasificación UL94V-0 a 1,5 mm.

Tabla 1: Composición y propiedades de las composiciones de moldeo

Componentes (partes en peso)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ex. 6 (comp.)	Ej. 7 (comp.)	Ej. 8 (comp.)
Α	84,1	81,1	79,1	77,1	76,1	73,5	68,5	79,1
В	5,0	5,0	7,0	7,0	5,0	7,0	7,0	5,0
С	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0			5,0
D	0,0	3,0	3,0	5,0	3,0	0,0	0,0	5,0
E1	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	5,0	10,0	
E2								5,0
F-1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
F-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
G	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Н						13,0	13,0	
Propiedades								
Vicat B 120 [°C]	129	128	127	129	129	100	98	125
UL 94 V a 1,5 mm (7d/70°C) [tiempo total de quemado posterior]	V-0/11s	V-0/11s	V-0/11s	V-0/33s	V-0/17s	V-0/15s	V-0/12s	V-0/17s
MVR 240°C/5kg [ccm/10 min]	5,1	5,5	5,0	5,2	5,5	15,5	10,4	6,4
IZOD (180/1A) [kJ/m²]	77,10	78,30	80,90	81,90	40,40	12,10	10,50	14,30
Módulo de elasticidad en tracción (ISO 527) [N/mm²]	2930	2960	2750	2930	3570	3350	4070	2850

REIVINDICACIONES

- 1. Composiciones que comprenden
 - A) desde 45,5 a 95,0 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático,
 - B) desde 1.0 a 15.0 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho.
 - C) desde 1,0 a 9,5 partes en peso de al menos un fosfaceno cíclico de acuerdo con la fórmula (X)

en la que

5

10

15

20

25

30

35

40

k representa 1 o un número entero desde 1 a 10, preferentemente un número desde 1 a 8, particularmente preferentemente desde 1 a 5,

en donde el contenido de trímeros (k=1) es desde el 60 al 98 % en moles, basado en el componente C,

y en la que

R es en cada caso idéntico o diferente y representa un radical amino; alquilo C_1 a C_8 , preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, cada uno dado el caso halogenado, preferentemente halogenado con flúor; alcoxi C_1 a C_8 , preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi; cicloalquilo C_5 a C_6 cada uno dado el caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 - C_4 , y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo; ariloxi C_6 a C_{20} , preferentemente fenoxi, naftiloxi, cada uno dado el caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 - C_4 , y/o con halógeno, preferentemente cloro, bromo, y/o con hidroxi; aralquilo C_7 a C_{12} , preferentemente fenilalquilo C_1 - C_4 , cada uno dado el caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 - C_4 , y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo; o un radical halógeno, preferentemente cloro; o un radical OH,

- D) desde 0 a 15,0 partes en peso de (co)polímero de vinilo exento de caucho o poli(tereftalato de alguileno),
 - E) desde 1,0 a 25,0 partes en peso, preferentemente desde 0,05 a 20,0 partes en peso, más preferentemente desde 2,0 a 15,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 4,0 a 10,0 partes en peso, de talco que tiene un tamaño de partícula medio d_{50} de 0,1 a 4,0 μ m,
 - F) desde 0 a 5,0 partes en peso, preferentemente desde 0,05 a 3,00 partes en peso, más preferentemente desde 0,2 a 2,0 partes en peso, particularmente preferentemente desde 0,4 a 1,0 parte en peso, de aditivos, seleccionados del grupo que comprende agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizantes, antiestáticos, colorantes, pigmentos así como sinergistas retardantes de llama excepto agentes antigoteo.
 - G) 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 de tal modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F+G en la composición es 100.

- 2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el contenido de trímeros (k=1) es desde el 65 al 95 % en moles, particularmente preferentemente desde el 65 al 90 % en moles, basado en el componente C.
- 3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas porque** la cantidad de componente C es desde 4,5 a 8,0 partes en peso.
- 4. Composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el componente C está seleccionado del grupo que comprende propoxifosfacenos, fenoxifosfacenos, metilfenoxifosfacenos, aminofosfacenos y fluoroalquilfosfacenos.
- 5. Composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** R es fenoxi.
- 6. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el contenido de trímeros (k=1) es desde el 65 al 85 % en moles, basado en el componente C.

7. Composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el contenido de trímeros (k=1) es desde el 65 al 85 % en moles, el contenido de tetrámeros (k=2) es desde el 10 al 20 % en moles, el contenido de fosfacenos oligoméricos superiores (k=3, 4, 5, 6 y 7) es desde el 5 al 15 % en moles y el contenido de oligómeros de fosfaceno con $k \ge 8$ es desde el 0 al 1 % en moles, en cada caso basado en el componente C.

5

15

- 8. Composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el componente E está presente en una cantidad de desde 4,0 a 10,0 partes en peso.
- 9. Composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el talco tiene un tamaño de partícula medio d_{50} de desde 0,7 a 1,8 μ m.
- 10. Composiciones de acuerdo con una cualquiera 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.
 - 11. Composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la base de injerto del componente B está seleccionada del grupo que comprende cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.
 - 12. Uso de las composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de artículos moldeados termoformados o moldeados por inyección.
 - 13. cuerpos moldeados que pueden obtenerse a partir de las composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.