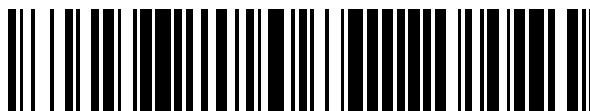


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 397**

51 Int. Cl.:

**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: **04.12.2013 PCT/EP2013/075487**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13801551 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2928955**

54 Título: **Masas de moldeo de policarbonato retardantes de llama V**

30 Prioridad:

**07.12.2012 EP 12196046**

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

**08.10.2018**

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 2 685 397 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**

Masas de moldeo de policarbonato retardantes de llama V

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato (PC) modificadas al impacto, retardantes de llama, con fosfacenos cíclicos, que presentan alta resistencia a deformación por calor, muy alta resistencia al impacto con probeta entallada, excelente resistencia a la llama y alta estabilidad a hidrólisis, así como a su uso y a cuerpos conformados de las mismas.

El documento EP0728811 A2 desvela masas de moldeo de policarbonato-ABS con fosfacenos como ignífugos. Las masas de moldeo presentan buena retardancia de llama, alta resistencia al impacto, un índice de fluidez alto y un módulo de flexión alto.

10 El documento JP 2000 351893 desvela masas de moldeo de policarbonato modificadas al impacto con fosfacenos, que se distinguen por buena estabilidad a hidrólisis, buena retardancia de llama y estabilidad de las propiedades eléctricas.

15 El documento EP 1 095 099 A1 describe masas de moldeo de policarbonato-ABS provistas de fosfacenos y compuestos de fósforo, que presentan excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia de la costura de unión o resistencia al impacto con probeta entallada.

El documento EP 1 196 498 A1 describe masas de moldeo provistas de fosfacenos basadas en policarbonato y polímeros de injerto seleccionados del grupo de los cauchos de silicona, EP(D)M y acrilato como base de injerto, que presentan excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia a la fisuración bajo esfuerzo o resistencia al impacto con probeta entallada.

20 El documento EP 1 095 100 1 describe masas de moldeo de policarbonato-ABS que contienen fosfacenos y nanopartículas inorgánicas, que presentan excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades mecánicas.

El documento EP 1 095 097 A1 describe masas de moldeo de policarbonato-ABS provistas de fosfacenos, que presentan excelente retardancia de llama y muy buenas propiedades de procesamiento, en las que el polímero de injerto se prepara por medio de procedimientos de polimerización en masa, en solución o en masa-suspensión.

25 El documento US2003/04063 A1 describe un procedimiento para la preparación de fenoxifosfacenos, así como masas de moldeo de policarbonato-ABS que contienen estos fenoxifosfacenos. Las masas de moldeo presentan buena retardancia de llama, buena fluidez, buena resistencia al impacto y alta resistencia a deformación por calor.

En los documentos mencionados anteriormente se desvelan fosfacenos lineales y cíclicos. Sin embargo, en el caso de los fosfacenos cíclicos no se especifican los contenidos de trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores.

30 El documento US 2003/092802 A1 desvela fenoxifosfacenos, así como su preparación y uso en masas de moldeo de policarbonato-ABS. Los fenoxifosfacenos están preferentemente reticulados y las masas de moldeo se distinguen por buena retardancia de llama, buena resistencia al impacto, un módulo de flexión alto y un índice de fusión alto. El ABS usado no se describe de forma más precisa. Además, los contenidos de trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores de la presente solicitud no se describen en este documento.

35 El documento JP 2004 155802 desvela fosfacenos cíclicos y su uso en masas de moldeo termoplásticas, tales como policarbonato y ABS. No se desvelan masas de moldeo de policarbonato-ABS con fosfacenos cíclicos con contenidos definidos de forma precisa de trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores.

40 El documento JP 1995 0038462 describe composiciones de policarbonato, que contienen 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, que presentan buena fluidez.

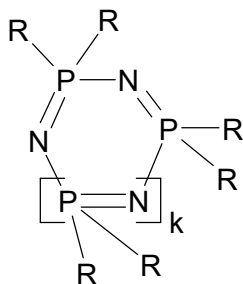
45 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar una masa de moldeo retardante de llama que se distinga por una combinación de propiedades de alta resistencia a deformación por calor, muy alta resistencia al impacto con probeta entallada y alta estabilidad a hidrólisis con propiedades mecánicas igualmente buenas.

50 Es un objetivo adicional de la invención proporcionar masas de moldeo retardantes de llama que, con buena retardancia de llama, solo presenten un bajo contenido en fosfaceno, dado que el retardante de llama es un considerable factor de costes en la producción de estas composiciones, de modo que estas se vuelven menos costosas.

Las masas de moldeo son preferentemente retardantes de llama y cumplen los requisitos de la norma UL94 con V-0 incluso en espesores de pared finos (es decir, espesor de pared en el intervalo de 1,0 mm a 1,5 mm).

De forma sorprendente, se ha encontrado que el objetivo de la presente invención se logra mediante composiciones que contienen

- 5 A) 80 - 98 partes en peso, preferentemente 85 - 97 partes en peso, más preferentemente 88 - 96 partes en peso, de policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático,
- B) 0,5 - 6,0 partes en peso, preferentemente 1,0 - 5,0 partes en peso, de forma particularmente preferente 1,5 - 4,0 partes en peso, de polímero de injerto modificado con caucho,
- C) 1,0 - 4,5 partes en peso, preferentemente 1,5 - 4,0 partes en peso, de al menos un fosfaceno cíclico de estructura (X)



(X),

10 en la que

- k representa 1 o un número entero desde 1 a 10, preferentemente un número desde 1 a 8, de forma particularmente preferente desde 1 a 5, con un contenido en trímeros (k=1) de desde el 60 al 98 % en moles, más preferentemente desde el 65 al 95 % en moles, de forma particularmente preferente desde el 65 al 90 % en moles y de forma muy particularmente preferente del 65 - 85 % en moles, en particular, del 70 - 85 % en moles, con respecto al componente C,

15

y en la que

- R es en cada caso idéntico o diferente y representa un radical amino; alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, cada uno opcionalmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, preferentemente fenoxi, naftiloxi, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro, bromo, y/o con hidroxilo, aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, o un radical halógeno, preferentemente cloro, o un radical OH,

20

25

D) 0 - 5,0 partes en peso, preferentemente 0,5 - 4,0 partes en peso, más preferentemente 1,0 - 3,0 partes en peso, de (co)polímero de vinilo exento de caucho o poli(tereftalato de alquilenos),

30

E) 0 - 15,0 partes en peso, preferentemente 0,05 - 12,00 partes en peso, preferentemente 0,2 - 10,0 partes en peso, de forma particularmente preferente 0,4 - 5,0 partes en peso, de aditivos seleccionados del grupo que comprende lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizantes, antiestáticos, colorantes, pigmentos así como sinergistas retardantes de llama excepto agentes antigoteo,

F) 0,05 - 1,00 partes en peso, preferentemente 0,1 a 0,8 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,1 a 0,6 partes en peso de agentes antigoteo,

35

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.

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

En una forma de 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.

40

En una forma de 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 octametil-resorcinol y oligocarbonato de difosfato de tetrabromobisfenol A.

Las formas de realización preferentes se pueden llevar a cabo individualmente o también en combinación entre sí.

También es objeto de la invención el uso de las composiciones en la producción de cuerpos conformados y los cuerpos conformados obtenibles con las composiciones.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar en la producción de cuerpos conformados 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 cuerpos conformados mediante embutición profunda de placas o láminas producidas previamente.

Los ejemplos de tales cuerpos conformados son láminas, 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; placas, 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 y eléctricos, tales como interruptores, conectores y enchufes, así como componentes de carrocería e interiores para vehículos comerciales, en particular, para el sector del automóvil.

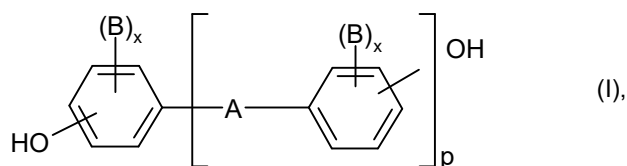
En particular, las masas de moldeo de acuerdo con la invención también se pueden usar, por ejemplo, en la producción de los siguientes cuerpos conformados o piezas conformadas: piezas para el acabado interior de vehículos ferroviarios, barcos, aeronaves, autobuses y otros vehículos de motor, carcasas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

#### Componente A

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

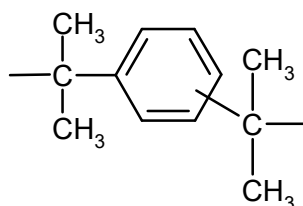
Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente aquellos de fórmula (I)



en la que

A es un enlace sencillo, alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, a los que se pueden fusionar anillos aromáticos adicionales que contienen opcionalmente heteroátomos, o un radical de fórmula (II) o (III)





(III)

- B es en cada caso alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , 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  $R^5$  y  $R^6$  se pueden elegir individualmente para cada  $X^1$ , cada uno independientemente del otro es hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,  
 $X^1$  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  $X^1$ ,  $R^5$  y  $R^6$  sean simultáneamente alquilo.
- 10 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  $\alpha,\alpha$ -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 discrecionales. Los difenoles son conocidos por la bibliografía o se pueden obtener de acuerdo con procedimientos conocidos por la bibliografía.
- 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 con 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.
- 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, de forma particularmente preferente desde 22.000 a 30.000 g/mol.
- 35 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de una manera conocida, y de hecho 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 a base de bisfenol A.
- 40 Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con el 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 con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos por la bibliografía. 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.
- 45 Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliéstercarbonatos 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 poliéstercarbonatos, 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 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 C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub> 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)-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 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 discrecionalmente. El contenido de grupos carbonato es preferentemente hasta el 100 % en moles, en particular, hasta el 80 % en moles, de forma particularmente preferente 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 estadísticamente.

- 30 Los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos termoplásticos se pueden usar por sí mismos o en una mezcla discrecional.

#### Componente B

- 35 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 con desde 1 a 18 átomos de C 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.

- 40 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.

- 45 Los copolímeros de injerto B se preparan 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 en 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).

- 50 Los polímeros de injerto B preferentes comprenden polímeros de injerto de:

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

B.1.1) 50 a 95 partes en peso de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, estireno sustituido en el anillo con metilo, metacrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en particular, metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en particular, acrilato de metilo, o mezclas de estos compuestos, y

B.1.2) 5 a 50 partes en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en particular, metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en particular, acrilato de metilo, anhídrido maleico, maleimidias alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- o -fenil-N-sustituidas o mezclas de estos compuestos y

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

5 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 T<sub>g</sub> como la temperatura de punto medio (procedimiento de la tangente) y nitrógeno como gas protector.

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

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 acrílico o 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).

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

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

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

25 II. el 30 al 90, preferentemente el 40 al 85, en particular el 50 al 80 % en peso, basado en el producto de injerto, de un polímero de butadieno con al menos el 50 % en peso, basado en II, de radicales butadieno como base de injerto.

De acuerdo con la invención, se da preferencia muy particular al uso de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) como el polímero de injerto.

30 El contenido en 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<sub>50</sub> del polímero de injerto B es desde 0,05 a 2, preferentemente desde 0,1 a 0,6 μm.

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

35 Además de contener radicales butadieno, la base de injerto II puede contener 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 con desde 1 a 4 átomos de C 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.

40 Dado que, según se conoce, los monómeros de injerto no necesariamente 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.

45 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 d<sub>50</sub> es el diámetro por encima y por debajo del cual 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

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

(b) 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.

- 5 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 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo, éster metílico, etílico, n-butílico, n-octílico y 2-etilhexílico, y mezclas de estos monómeros.

- 10 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 con desde 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxicos insaturados que tienen desde 3 a 12 átomos de C o polioles saturados con desde 2 a 4 grupos OH y desde 2 a 20 átomos de C, tales como, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol; metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos 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.

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

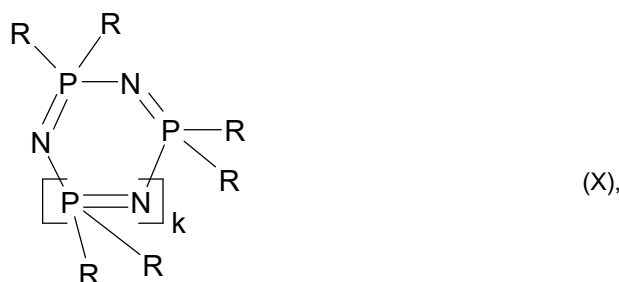
En el caso de monómeros de reticulación cíclicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados, es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1 % en peso de la base de injerto (a).

- 25 "Otros" monómeros etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse preferentes 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 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como la base de injerto (a) son polímeros de emulsión que tienen un contenido en gel de al menos el 60 % en peso.

- 30 Las bases de injerto adecuadas adicionales son cauchos de silicona con sitios activos de injerto y un contenido en gel de al menos el 40 % (medido en dimetilformamida), según se describen en las solicitudes publicadas de patente 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:

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)



- 35 en la que

R es en cada caso idéntico o diferente y representa

- 40 -un radical amino,  
 -alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, cada uno opcionalmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, más preferentemente monohalogenado,  
 -alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi,  
 -cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,



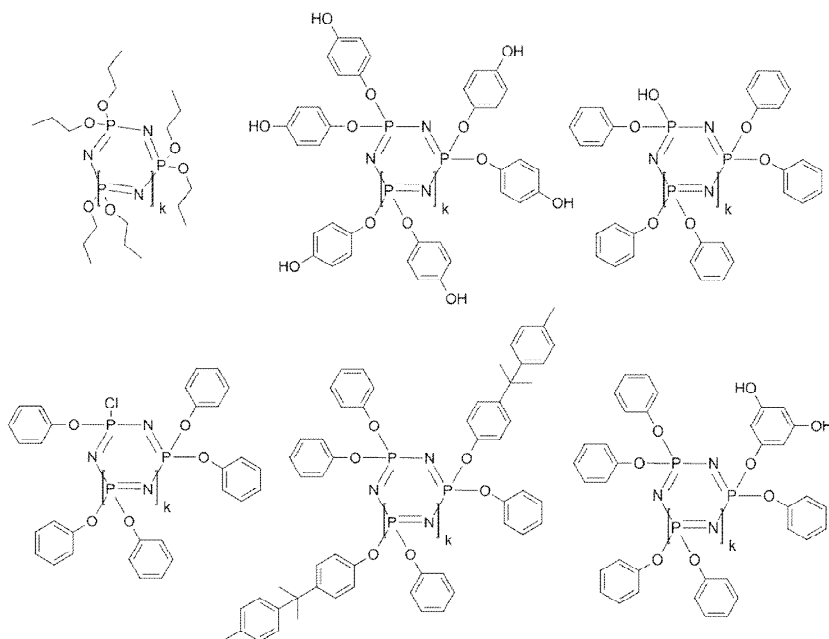
-ariloxi C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, preferentemente fenoxi, naftiloxi, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro, bromo, y/o con hidroxilo,  
 -aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, o

5 -un radical halógeno, preferentemente cloro o flúor, o  
 -un radical OH,

k tiene el significado anteriormente mencionado.

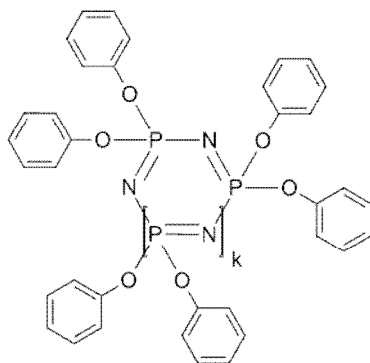
Se da preferencia a:

10 propoxifosfaceno, fenoxifosfaceno, metilfenoxifosfaceno, aminofosfaceno y fluoroalquilfosfacenos, además de fosfacenos con las siguientes estructuras:



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

Se da preferencia a fenoxifosfaceno (todos los R=fenoxi) con un contenido de oligómeros con k = 1 (C<sub>1</sub>) de desde el 60 al 98 % en moles.



(XI)

15 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.

20 Los fosfacenos se pueden usar por sí mismos o en forma de una mezcla, es decir, el radical R puede ser idéntico o 2 o más radicales en la fórmula (X) pueden ser diferentes. Los radicales R de un fosfaceno son preferentemente idénticos.

En una forma de realización adicional preferente, solo se usan fosfacenos con R idénticos. En una forma de 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, de forma particularmente preferente desde el 10 al 20 % en moles.

5 En una forma de 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 de forma particularmente preferente del 6 - 15 % en moles.

10 En una forma de 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 moles.

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

15 El componente C es preferentemente un fenoxifosfaceno con un contenido en trímeros (k=1) de desde el 65 al 85 % en moles, un contenido en 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.

20 El componente C es de forma particularmente preferente un fenoxifosfaceno con un contenido en trímeros (k=1) de desde el 70 al 85 % en moles, un contenido en 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.

En una forma de realización adicional particularmente preferente, el componente C es un fenoxifosfaceno con un contenido en trímeros (k=1) de desde el 65 al 85 % en moles, un contenido en 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.

25 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 es el contenido del oligómero k; y la suma de todos los x<sub>i</sub> es, por consiguiente, 1.

30 En una forma de 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 de forma particularmente preferente desde 1,20 a 1,40 (incluyendo los límites de los intervalos).

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

35 Las composiciones de oligómero de los fosfacenos en las muestras de mezcla respectivas también se pueden detectar y cuantificar, después de combinación, por medio de RMN de P<sup>31</sup> (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).

#### Componente D

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

40 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 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 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

45 D.1 50 a 99, preferentemente 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 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

D.2 1 a 50, preferentemente 20 a 40 partes en peso, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o ésteres alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-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).

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.

5 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, de forma particularmente preferente desde 100.000 a 150.000 g/mol.

En una forma de 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.

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

15 Los poli(tereftalatos de alquileno) en el sentido 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 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).

20 Los poli(tereftalatos de alquileno) de acuerdo con la invención también pueden contener 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 con desde 3 a 21 átomos de C (Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, pág. 695 y siguientes, editorial Karl-Hanser, Múnich 1973).

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

30 Además de contener radicales ácido tereftálico, los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes pueden contener hasta el 20 % en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con desde 8 a 14 átomos de C o de ácidos dicarboxílicos alifáticos con desde 4 a 12 átomos de C, 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.

35 Además de contener radicales 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol, los poli(tereftalatos de alquileno) preferentes pueden contener hasta el 20 % en moles de otros dioles alifáticos con desde 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con desde 6 a 21 átomos de C, 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-( $\beta$ -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3- $\beta$ -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

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

Se aconseja usar no más del 1 % en moles del agente ramificante, basado en el componente ácido.

45 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).

50 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 forma de 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

5 La composición puede contener 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 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.

10 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 además negro de carbón (por ejemplo, Blackpearls).

15 Además de contener aditivos adicionales opcionales, las masas de moldeo particularmente preferentes contienen como componente E un agente de desmoldeo, de forma particularmente preferente tetraestearato de pentaeritritol, en una cantidad de desde 0,1 a 1,5 partes en peso, preferentemente desde 0,2 a 1,0 partes en peso, de forma particularmente preferente desde 0,3 a 0,8 partes en peso.

20 Además de contener aditivos adicionales opcionales, las masas de moldeo particularmente preferentes contienen como componente E al menos un estabilizante, por ejemplo, seleccionado del grupo de los fosfitos, fenoles impedidos estéricamente y mezclas de los mismos y de forma particularmente preferente Irganox® B900, en una cantidad de desde 0,01 a 0,5 partes en peso, preferentemente desde 0,03 a 0,4 partes en peso, de forma particularmente preferente desde 0,06 a 0,3 partes en peso.

#### Componente F

25 Las composiciones retardantes de llama particularmente preferidas contienen como componente F, además de aditivos adicionales opcionales, una poliolefina fluorada en una cantidad desde 0,05 a 1,0 partes en peso, preferentemente desde 0,1 a 0,8 partes en peso, de forma particularmente preferente desde 0,2 a 0,6 partes en peso.

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

30 Como agente 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.

35 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 particular desde el 70 al 76 % en peso, diámetros de partícula medios  $d_{50}$  de desde 0,05 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente desde 0,08 a 20  $\mu\text{m}$ . En general, las poliolefinas fluoradas tienen una densidad de desde 1,2 a 2,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . 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; "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 los documentos US-PS 3 671 487, 3 723 373 y 3 838 092).

40 Estas pueden prepararse 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  $\text{kg}/\text{cm}^2$  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 desde 1,2 a 2,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ , el tamaño de partícula medio puede ser desde 0,05 a 1000  $\mu\text{m}$ .

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

Las poliolefinas fluoradas adecuadas F que se pueden usar en forma pulverulenta son polímeros de tetrafluoroetileno con diámetros de partícula medios de desde 100 a 1000  $\mu\text{m}$  y densidades de desde 2,0  $\text{g/cm}^3$  a 2,3  $\text{g/cm}^3$ . Los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno adecuados son productos comercializados y están suministrados, por ejemplo, por la empresa DuPont bajo el nombre comercial Teflon®.

- 5 Los ejemplos que siguen sirven para explicar adicionalmente la invención.

#### **Componente A**

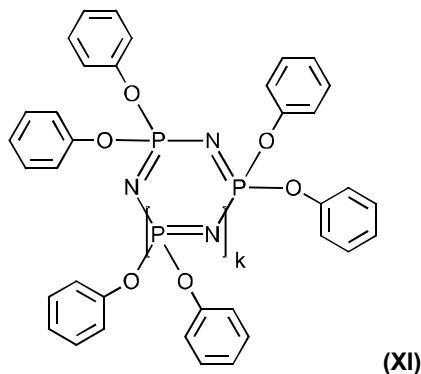
Policarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 27500  $\text{g/mol}$  (determinado mediante CPG en diclorometano con policarbonato como patrón).

#### **Componente B**

- 10 Polímero de injerto de ABS preparado mediante polimerización en emulsión del 43 % en peso, basado en el polímero de 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 de ABS, de un caucho de polibutadieno reticulado particulado (diámetro de partícula medio  $d_{50}=0,35 \mu\text{m}$ ).

#### **Componente C:**

- 15 Fenoxifosfaceno de fórmula (XI) con 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 D**

- 20 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  $\text{kg/mol}$  (determinado mediante CPG), preparado mediante el procedimiento en masa.

#### **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 F**

Polvo de politetrafluoroetileno, CFP 6000 N, empresa Du Pont.

#### **Preparación y prueba de las masas de moldeo**

- 30 Las sustancias de partida enumeradas en la tabla 1 se combinan a una velocidad de 225 rpm y un rendimiento de 20  $\text{kg/h}$  con una temperatura de máquina de 260  $^{\circ}\text{C}$ , en una extrusora de husillo doble (ZSK-25) (empresa Werner und Pfeleiderer) y se granulan.

- 35 Los gránulos terminados se procesan en una máquina de moldeo por inyección hasta dar las probetas correspondientes (temperatura de masa 260  $^{\circ}\text{C}$ , temperatura de herramienta 80  $^{\circ}\text{C}$ , velocidad de frente de flujo 240  $\text{mm/s}$ ).

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.

5 La **resistencia de la costura de unión anF** se midió de acuerdo con la norma ISO 179/1eU en 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 de dimensiones 127 x 12,7 x 1,5 mm o 127 x 12,7 x 1,5 mm.

El **módulo de elasticidad en tracción** y el **límite de estiramiento** se determinaron de conformidad con la norma ISO 527 sobre barras escalonadas con la geometría 170 mm x 10 mm x 4 mm.

10 La **resistencia a la deformación 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 (MVR), medido de conformidad con la norma ISO 1133 a una temperatura de 260 °C y con una carga de troquel de 5 kg.

15 Como una medida de la **estabilidad a hidrólisis** de las composiciones preparadas se usó el cambio en el MVR medido de acuerdo con el documento ISO 1133 a 260 °C con una carga de troquel de 5 kg en almacenamiento de los gránulos durante 7 días a 95 °C y a humedad relativa del 100 % ("almacenamiento FWL"). El incremento en el valor de MVR comparado con el valor de MVR anterior al almacenamiento correspondiente se calculó como AMVR (hydr.), que se define por la siguiente fórmula.

$$\Delta MVR(hidr.) = \frac{MVR(\text{después de almacenamiento FWL}) - MVR(\text{antes de almacenamiento})}{MVR(\text{antes de almacenamiento})} \cdot 100 \%$$

20 A partir de la tabla 2 es evidente que solo las composiciones de los ejemplos 2 a 7 con un contenido en fosfaceno desde el 1,0 al 5,0 % en peso logran el objetivo de acuerdo con la invención, es decir una combinación de alta resistencia a deformación por calor, buenas propiedades mecánicas (resistencia al impacto con probeta entallada alta, límite de estiramiento alto), resistencia a la llama excelente en particular con espesores de pared finos de 1,0 mm y estabilidad a hidrólisis buena (desviación  $\leq 20$  % a partir del valor de partida del MVR 260 °C/5 kg después de almacenamiento durante 7 días / 95 °C/humedad relativa del aire del 100 %).

25 Si el contenido de componente C está por debajo del 1 % en peso, el retardo de llama de la masa de moldeo no se logra más; si el contenido es mayor del 5 % en peso, la resistencia a deformación por calor y las propiedades mecánicas disminuyen considerablemente.

30

Tabla 2: composición y propiedades de las masas de moldeo

Componentes (partes en peso)	Ej. 1 (comp.)	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8 (comp.)	Ej. 9 (comp.)	Ej. 10 (comp.)
A	95,6	95,1	94,6	94,1	93,6	93,1	91,6	91,1	90,1	91,1
B	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
C	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,5	5,0	6,0	7,0
D										
F	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
E1	0,4	0,4	0,4	0,4	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	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Propiedades</b>										
Vicat B 120	140	139	137	136	135	135	134	133	131	128
UL 94 V a 1,5 mm (7d/70 °C) espesor/ tiempo de secado al horno posterior total	V-1/54 s	V-0/14 s	V-0/12 s	V-0/11 s	V-0/11 s	V-0/10 s	V-0/10 s	V-0/10 s	V-0/8 s	V-0/6 s
UL 94 V a 1,0 mm (7d/70 °C) espesor / tiempo de secado al horno posterior total	n.d./149 s	V-0/36 s	V-0/26 s	V-0/24 s	V-0/14 s	V-0/12 s	V-0/12 s	V-0/10 s	V-0/8 s	V-0/5 s
MVR 260 °C/5 kg [ccm/10 min]	11,5	12,4	12,5	12,7	12,9	13,0	13,2	13,3	16,8	18,1
MVR 260 °C/5 kg después de hidrólisis (7d/95 °C/HR del 99 %) [ccm/10 min]	13,2	14,8				15,3		15,6		
delta MVR después de hidrólisis [%]	14,8	19,3				17,7		17,3		

(continuación)

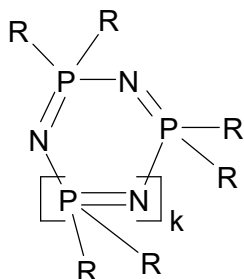
<b>Componentes (partes en peso)</b>	Ej. 1 (comp.)	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8 (comp.)	Ej. 9 (comp.)	Ej. 10 (comp.)
Módulo de elasticidad [N/mm <sup>2</sup> ]	2315	2322	2329	2372	2374	2659	2691	2740	2770	2790
Límite de estiramiento [%]	135,0	132,2	129,3	116,8	116,6	110,4	109,2	108,3	92	78
Resistencia al impacto con probeta entallada IZOD [kJ/m <sup>2</sup> ]	66,2	64,5	62,3	62,1	62,7	62,6	59,3	17,7	15,9	13,2
Resistencia de la costura de unión [kJ/m <sup>2</sup> ]	127,1	123,1	120,3	118,2	116,9	116,9	116,6	111,5	109,1	97,2



## REIVINDICACIONES

## 1. Composiciones que contienen

- 5 A) 80 - 98 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático,  
 B) 0,5 - 6,0 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,  
 C) 1 - 4,5 partes en peso de al menos un fosfaceno cíclico de acuerdo con la fórmula (X)



(X),

en la que

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

y en la que

- 15 R es en cada caso idéntico o diferente y representa un radical amino, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, en cada caso eventualmente halogenado, preferentemente halogenado con flúor, alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferentemente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, preferentemente fenoxi, naftiloxi, en cada caso eventualmente sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro, bromo, y/o con hidroxilo, aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en cada caso eventualmente con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o con halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, o un radical halógeno,
- 20 D) 0 - 5,0 partes en peso de (co)polímero de vinilo exento de caucho o poli(tereftalato de alquilenos),  
 E) 0 - 15,0 partes en peso de aditivos seleccionados del grupo que comprende lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizantes, antiestáticos, colorantes, pigmentos así como sinergistas retardantes de llama excepto agentes antigoteo,  
 F) 0,05 a 1,0 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 0,8 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,1 a 0,6 partes en peso, de agentes antigoteo,
- 25

en donde todas las indicaciones de 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 es 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.

- 30 3. 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 fluoroalquilfosfacenos.

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

- 35 5. 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.

6. 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 >= 8 es del 0 al 1 % en moles, en cada caso basado en el componente C.

- 40 7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el componente D) está contenido en una cantidad de 0,5 - 4,0 partes en peso.

8. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los policarbonatos aromáticos termoplásticos presentan un peso molecular medio (promedio en peso) de desde 22.000 a 30.000 g/mol.

5 9. Composiciones de acuerdo con una 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.

10. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de cuerpos conformados moldeados por inyección o termoconformados.

11. Cuerpos conformados que pueden obtenerse a partir de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-9.

10